

05

Линейный дихроизм и двулучепреломление зондирующего излучения в спектроскопии накачка-зондирование в многоатомных молекулах

© Б.В. Семак, О.С. Васютинский

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: osv@pms.ioffe.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

В окончательной редакции 17.02.2021 г.

Принята к публикации 23.03.2021 г.

Теоретически исследованы эффекты дихроизма и двулучепреломления в возбужденных состояниях многоатомных молекул при возбуждении двумя последовательными фемтосекундными импульсами в зависимости от времени задержки между ними. Получены общие выражения для изменения интенсивности и состояния поляризации зондирующего импульса после прохождения раствора произвольных многоатомных молекул для любых исходных поляризаций каждого из лазерных импульсов. Полученные выражения для изменения поляризации зондирующего импульса записаны в представлении сферических тензорных операторов и учитывают когерентность колебательных состояний в возбужденных состояниях молекул, а также распад этих состояний за счет колебательной релаксации, вращательной диффузии и радиационных переходов. Полученные выражения содержат вклады от линейного дихроизма и двулучепреломления в возбужденных состояниях молекул. Показано, что при определенных условиях оба эффекта могут наблюдаться одновременно. Рассмотрена геометрия почти коллинеарного распространения накачивающего и зондирующего импульсов через молекулярный раствор и показано, что вклады от линейного дихроизма и двулучепреломления в сигнал могут быть полностью разделены в эксперименте за счет надлежащего выбора анализатора поляризации зондирующего импульса, установленного перед фотодетектором. Полученные выражения применены для описания сигналов, получаемых при использовании поляризационно-модуляционной экспериментальной методики, разработанной и примененной в недавней работе авторов (Gorbunova et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, Vol. 22, 18155–18168). При этом показано, что модулированные сигналы дихроизма и двулучепреломления в основном проявляются как квадратурные по отношению к опорному сигналу модуляции на двойной частоте.

Ключевые слова: дихроизм, двулучепреломление, поляризация, молекулы, лазерный импульс.

DOI: 10.21883/OS.2021.07.51083.1734-21

1. Введение

В последнее время лазерная фемтосекундная спектроскопия типа накачка-зондирование (pump-probe) находит широкое применение для исследования сверхбыстрых фотопроцессов в физике, химии и биологии, поскольку она дает возможность детально и в реальном масштабе времени исследовать элементарные физические и химические процессы, происходящие в газовой и конденсированной фазах [1–3]. Лазерная фемтосекундная спектроскопия биологических молекул позволяет достичь недоступного ранее уровня понимания динамики внутри- и межмолекулярных взаимодействий, включающих релаксацию в основном и возбужденных состояниях, перенос электронов и протонов, безызлучательную рекомбинацию и другие процессы [4–6].

Быстрые релаксационные процессы, происходящие в возбужденных состояниях многоатомных молекул в растворах и живых клетках, очень часто являются анизотропными, обычно они исследуются методами многофотонной поляризованной флуоресценции [7–12]

или методами поляризационной спектроскопии pump-probe [13–21]. В обоих случаях линейно поляризованный лазерный импульс фемтосекундной длительности переводит исследуемые молекулы в возбужденное электронное состояние, причем образующийся ансамбль возбужденных молекул, как правило, характеризуется выстраиванием по направлениям молекулярных осей. Это выстраивание уменьшается со временем вследствие колебательной релаксации [21] и вращательной диффузии [7,22], а соответствующие времена затухания несут важную информацию о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях. В рамках метода поляризованной флуоресценции, зависимость анизотропии в возбужденных состояниях молекул от времени определяется с помощью регистрации затухания поляризации сигнала флуоресценции, а в рамках метода поляризационной спектроскопии pump-probe — посредством регистрации линейного дихроизма зондирующего лазерного импульса, прошедшего через исследуемый молекулярный образец и задержанного относительно импульса накачки на время t . При этом экспериментально наблюдаемой

величиной является зависящая от времени задержки анизотропия $r(t)$:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)}, \quad (1)$$

где $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$ - компоненты интенсивности зондирующего излучения, поглощенного исследуемыми молекулами, с поляризацией параллельной и перпендикулярной поляризации излучения накачки соответственно.

Существенным преимуществом метода накачка-зондирование по сравнению с методом флуоресценции является более высокое временное разрешение, которое позволяет исследовать сверхбыстрые процессы переноса энергии в молекулах, лежащие в субпикосекундном временном диапазоне [2]. Временная зависимость анизотропии в выражении (1) в растворах многоатомных молекул обычно определяется из эксперимента в виде сумм затухающих экспонент с весовыми коэффициентами. Однако до недавнего времени квантово-механическая теория, обосновывающая физический смысл этих экспоненциальных членов и дающая явные выражения для соответствующих весовых коэффициентов через квантово-механические матричные элементы и фазы, была развита недостаточно, что затрудняло физическую интерпретацию получающихся экспериментальных результатов.

Такая теория была построена для случая однофотонного возбуждения молекул в недавней работе авторов [21], в которой в квазиклассическом приближении было получено квантово-механическое выражение для интенсивности поглощения молекулярным образцом зондирующего импульса, задержанного относительно импульса накачки на время t , для произвольных состояний поляризации обоих импульсов. В рамках этой теории сигнал линейного дихроизма может быть представлен в виде вкладов от трех различных процессов: распада возбужденного состояния молекулы, вращательной диффузии и колебательной релаксации. Развита теория была применена в работе [21] для интерпретации результатов экспериментов по возбуждению молекул биологического коэнзима NADH в растворах с разной вязкостью и полярностью. Актуальность подобных исследований связана с тем, что биологический коэнзим NADH играет важную роль в регулировании процессов клеточного метаболизма [23].

Вместе с тем интерпретация сигналов линейного дихроизма в многоатомных молекулах сталкивается с определенными неоднозначностями, связанными с наличием в многоатомных молекулах протяженных электронно-колебательных полос с большой плотностью состояний и с тем, что выстраивание осей возбужденных молекул наряду с появлением линейного дихроизма приводит также к наведенной оптической активности молекулярного образца (МО). Поэтому наряду с поглощением зондирующего излучения на резонансных

электронно-колебательных переходах неизбежно возникает двулучепреломление этого излучения на близко расположенных нерезонансных переходах, причем оба эти эффекта приводят к изменению поляризации прошедшего через образец зондирующего излучения. В принципе как эффект линейного дихроизма, так и эффект двулучепреломления зондирующего излучения порознь хорошо известны в нелинейной оптике [1,3]. Разделение линейного дихроизма и двулучепреломления в различных молекулярных растворах исследовалось теоретически и экспериментально в работах [24–27], а выражение, описывающее вклад каждого из эффектов в сигнал для произвольного состояния поляризации накачивающего и зондирующего излучений, прошедших через атомный пар, было получено в работе [28]. Вместе с тем квантово-механические выражения, описывающие сигналы линейного дихроизма и двулучепреломления в растворах многоатомных молекул с учетом выстраивания осей молекул, возможных релаксационных процессов и когерентности колебательных состояний молекул, до настоящего времени не были известны.

Решению этой задачи посвящена настоящая работа. В ней получены выражения для изменения матрицы поляризации зондирующего излучения, прошедшего через выстроенный импульсом накачки молекулярный ансамбль, для случая произвольных поляризаций импульса излучения накачки и импульса зондирующего излучения. Вывод этих выражений основан на теории Коэн–Таннуджи и Лалое [29], в которой было получено выражение для изменения матрицы поляризации света, прошедшего через оптически ориентированный атомный пар. Настоящая работа также является обобщением подхода, основанного на методе неприводимых тензорных операторов [30,31], использованного ранее в работе [28] для описания резонансного и фарадеевского методов детектирования оптически ориентированных атомов, на случай двухступенчатого возбуждения многоатомных молекул типа асимметричного волчка в конденсированной фазе. В работе приведены и проанализированы выражения для вкладов линейного дихроизма и двулучепреломления в изменение поляризации зондирующего излучения, прошедшего через молекулярный образец, с учетом выстраивания осей молекул, возможных релаксационных процессов и когерентности колебательных состояний молекул и исследованы пути разделения этих двух вкладов в экспериментальный сигнал.

2. Постановка задачи и использованный теоретический подход

На рис. 1 схематически представлен исследуемый процесс pump-probe. В момент времени $t = 0$ молекула возбуждается из основного электронного состояния $|g\rangle$

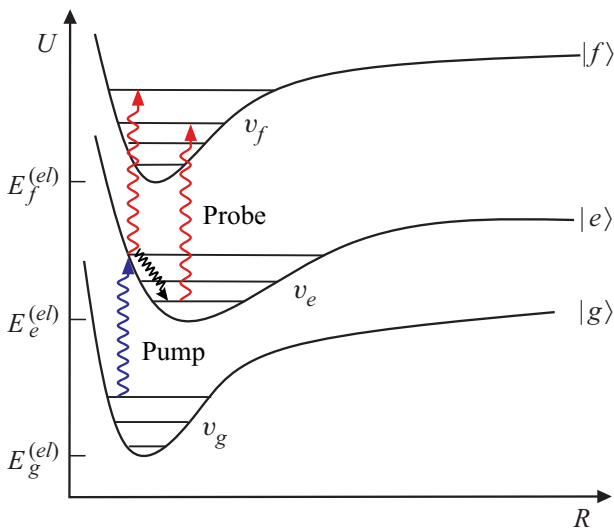


Рис. 1. Схема возбуждения многоатомной молекулы по методу pump-probe. Схематично представлены проекции поверхностей потенциальной энергии, где $|g\rangle$ соответствует основному электронному состоянию, $|e\rangle$ – возбужденному промежуточному и $|f\rangle$ – конечному. Квантовые числа v_g , v_e и v_f маркируют колебательные уровни энергии состояний $|g\rangle$, $|e\rangle$ и $|f\rangle$ соответственно.

в возбужденное электронное состояние $|e\rangle$ посредством фемтосекундного лазерного импульса накачки (pump), в результате чего заселяются высоковозбужденные колебательные уровни энергии состояния $|e\rangle$ и происходит быстрая колебательная релаксация в нижнее колебательное состояние, показанная на рис. 1, а также другие быстрые процессы безызлучательного переноса энергии, длительность которых обычно лежит в пикосекундной или суб-пикосекундной области.

Другие процессы деградации возбужденного состояния $|e\rangle$, такие как вращательная диффузия, а также радиационный переход в основное электронное состояние, обычно характеризуются более длинными временами от сотен пикосекунд до десятков наносекунд. Изменения, происходящие в возбужденном состоянии $|e\rangle$, регистрируются с помощью зондирующего фемтосекундного импульса (probe), который задержан относительно возбуждающего импульса на время t и проходит через МО, находясь либо в резонансе, либо не в резонансе с электронно-колебательными переходами из состояния $|e\rangle$ в состояние $|f\rangle$. На практике обычно регистрируется либо изменение интенсивности зондирующего излучения после прохождения молекулярного образца, либо изменение состояния его поляризации, как функции времени задержки t .

Таким образом, в задачи настоящей работы входили вывод и анализ выражения для изменения интенсивности и поляризации зондирующего излучения в зависимости от времени задержки t от импульса накачки с учетом вышеуказанных процессов деградации возбужденного состояния.

Полные волновые функции молекулы типа асимметричного волчка для состояния $|g\rangle$ на рис. 1 в приближении Борна–Оппенгеймера могут быть записаны [32] в виде:

$$|g\rangle = |n_g\rangle |J_g M_g k_g\rangle = |n_g\rangle \sum_{\Omega_g} A_{k_g \Omega_g}^{J_g} |J_g M_g \Omega_g\rangle, \quad (2)$$

где $|n_g\rangle = \psi_g^{el} |v_g\rangle$, ψ_g^{el} , $|v_g\rangle$ и $|J_g M_g k_g\rangle$ — электронная, колебательная и вращательная волновые функции молекулы, J_g , M_g и Ω_g — полный угловой момент молекулы и его проекции на лабораторную ось Z и ось Z' молекулы соответственно, k_g — квантовые числа, нумерующие вращательные уровни асимметричного волчка, $A_{k_g \Omega_g}^{J_g}$ — коэффициенты разложения вращательной волновой функции молекулы по функциям симметричного волчка [31].

Вращательная волновая функция симметричного волчка $|J_g M_g \Omega_g\rangle$ в выражении 2 является нормированной D -функцией Вигнера [31,33]:

$$|J_g M_g \Omega_g\rangle = \sqrt{\frac{2J_g + 1}{8\pi^2}} D_{M_g \Omega_g}^{J_g}(\phi, \theta, \xi), \quad (3)$$

где (ϕ, θ, ξ) — углы Эйлера, задающие главные оси инерции молекулы.

Аналогичный выражениям (2), (3) вид имеют полные волновые функции состояний $|e\rangle$ и $|f\rangle$ на рис. 1. Для описания процесса накачки и зондирования использовался формализм неприводимых тензорных операторов для матрицы плотности молекул и матрицы поляризации света. Разложение матрицы плотности вращательного движения основного состояния молекулы по ковариантным сферическим тензорам имеет вид [30,34]:

$$\rho_{J'_g M'_g k'_g; J_g M_g k_g} = \sum_{KQ} (-1)^{J_g - M_g} \sqrt{2K + 1} \times \begin{pmatrix} J_g & J'_g & K \\ M_g & -M'_g & -Q \end{pmatrix} \rho_{KQ}(J_g k_g J'_g k'_g), \quad (4)$$

где $\rho_{J'_g M'_g k'_g; J_g M_g k_g}$ — матрица плотности ансамбля молекул, $\rho_{KQ}(J_g k_g J'_g k'_g)$ — сферический тензор (мультиполь состояния), K — ранг мультиполя состояния, принимающий значения в пределах $|J_g - J'_g| \leq K \leq J_g + J'_g$, Q — компонента K на ось Z лабораторной системы координат ($Q = -K \dots K$), а выражение в круглых скобках — $3j$ символ [33].

Мультиполь состояния ранга $K = 0$ пропорционален полному количеству молекул с данным моментом $J_g = J'_g$, мультиполи с четными значениями ранга K описывают выстраивание молекул по угловым моментам J_g, J'_g , а мультиполи с нечетными значениями ранга K — ориентацию молекул по угловым моментам J_g, J'_g [30,31,35]. При этом мультиполи с $J_g = J'_g, k_g = k'_g$ соответствуют диагональным по этим квантовым числам элементам матрицы плотности, а мультиполи с $J_g \neq J'_g$ и/или $k_g \neq k'_g$ описывают когерентности соответствующих молекулярных состояний [35].

Для введения матрицы поляризации света рассмотрим монохроматическое излучение с частотой ω , распространяющееся вдоль оси Z . Матрица поляризации этого излучения π определена в виде:

$$\pi = I \begin{pmatrix} e_X e_X^* & e_X e_Y^* \\ e_Y e_X^* & e_Y e_Y^* \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где e_X и e_Y — X и Y нормированные компоненты напряженности электрического поля излучения, а I — полная интенсивность излучения. Матрица π удовлетворяет условию нормировки $\text{Tr}(\pi) = I$.

Переходя в (5) от компонент напряженности электрического поля к параметрам Стокса S_1, S_2, S_3 , это выражение можно представить в виде [28]:

$$\pi = \frac{I}{2} \begin{pmatrix} 1 + S_1 & S_2 - iS_3 \\ S_2 + iS_3 & 1 - S_1 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где параметр S_1 описывает линейную поляризацию излучения относительно осей X и Y , параметр S_2 описывает линейную поляризацию излучения в системе координат, повернутой под углом 45° вокруг оси Z , а параметр S_3 описывает циркулярную поляризацию.

В частности, $S_1 = (I_X - I_Y)/(I_X + I_Y)$, где I_X и I_Y — интенсивности света, поляризованного по оси X и Y соответственно, а $S_3 = (I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$, где I_\pm — интенсивности правого и левого циркулярно поляризованного света. Каждый из параметров Стокса может принимать значения в интервале от -1 до $+1$.

Используя стандартные циклические компоненты e_q , где $q = \pm 1$ [33], матрицу поляризации излучения (5) можно представить в виде ковариантного неприводимого сферического тензора [31,34]:

$$E_{KQ}(\mathbf{e}) = [\mathbf{e} \otimes \mathbf{e}^*]_{KQ} = \sum_{q, q'} (-1)^{q'} e_q e_{q'}^* C_{1q1-q'}^{KQ}, \quad (7)$$

где член $C_{1q1-q'}^{KQ}$ — коэффициент Клебша–Гордана [33], ранг K ограничен значениями $K = 0, 1, 2$, а проекция Q может принимать значения $Q = -K \dots K$.

Компонента матрицы поляризации с $K = 0, Q = 0$ пропорциональна интенсивности излучения, линейная поляризация излучения описывается компонентами с $K = 2$, а циркулярная поляризация излучения — компонентами с $K = 1$ и $K = 2$ [30,31].

Переход от матриц поляризации к параметрам Стокса может быть осуществлен в соответствие с соотношениями:

$$\begin{cases} E_{00} = -\frac{1}{\sqrt{3}}, & E_{10} = -\frac{1}{\sqrt{2}} S_3, \\ E_{20} = -\frac{1}{\sqrt{6}}, & E_{2\pm 2} = \frac{1}{2} (S_1 \pm iS_2). \end{cases} \quad (8)$$

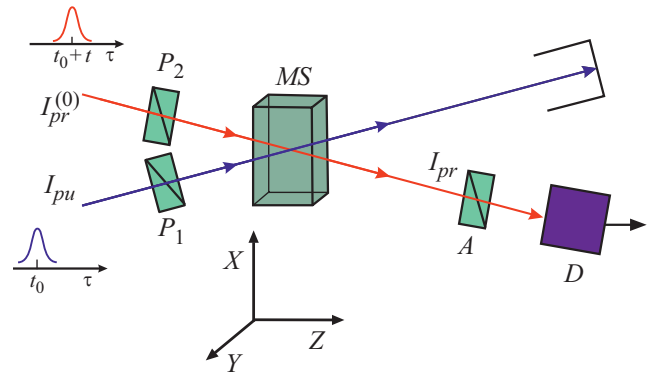


Рис. 2. Геометрия возбуждения и зондирования молекулярного образца. I_{pu} — интенсивность лазерного пучка накачки. $I_{pr}^{(0)}$ и I_{pr} — начальная и конечная интенсивности зондирующего лазерного пучка. P_1, P_2 — поляризаторы, A — анализатор поляризации, D — фотодетектор, MS — молекулярный образец (molecular sample).

3. Изменение поляризации зондирующего излучения после прохождения молекулярного образца

Общая схема накачка-зондирование приведена на рис. 2. Согласно этой схеме, пучок накачки и пучок зондирующего излучения поляризованы произвольным образом и проходят через МО вдоль оси Z под малым углом друг к другу. Импульс зондирующего излучения задержан относительно импульса накачки на регулируемое время t , а поляризация каждого лазерного пучка независимо устанавливается с помощью поляризаторов P_1 и P_2 . После прохождения МО, зондирующее излучение пропускается через анализатор поляризации A и затем поступает на фотодетектор D .

Для определения изменения интенсивности и поляризации зондирующего лазерного пучка на переходе $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$ после прохождения МО рассмотрим общее выражение, описывающее изменение матрицы поляризации этого лазерного пучка: $\Delta\pi = \pi - \pi_0$, где π_0 — матрица поляризации до МО, а π — после МО. Направления накачивающего и зондирующего лазерных пучков предполагаются почти параллельными друг другу и оси Z . Угол между этими пучками, показанный на рис. 2, значительно превышен для наглядности. В первом приближении по интенсивности излучения и для случая тонкого оптического слоя в МО это выражение может быть представлено в виде [29]:

$$\pi - \pi_0 = -[G_A, \pi_0]_+ - i[G_D, \pi_0], \quad (9)$$

где $[\dots]_+$ — антикоммутатор и $[\dots]$ — коммутатор.

Операторы G_A и G_D в (9) описывают поглощение и дисперсию излучения молекулами соответственно. Оператор G_A — эрмитов, а оператор G_D — антиэрмитов,

причем

$$G_A = \frac{1}{2} (G + G^\dagger), \quad (10)$$

$$G_D = \frac{1}{2i} (G - G^\dagger). \quad (11)$$

Рассматривая распределение колебательных состояний молекулы как квазиконтинуум, циклические компоненты оператора G в (10) и (11) могут быть представлены в виде [28,29]:

$$G_{q'q}(t) = \frac{2\pi NL}{\hbar c} \sum_{e,e',f} \int \frac{\rho_{ee'}(t)(\mathbf{e}_{q'}^* \cdot \mathbf{d}_{e'f})(\mathbf{e}_q \cdot \mathbf{d}_{fe}) \Phi_{pr}(\omega - \omega_{pr}) \omega d\omega}{-i(\omega - \omega_{fe}) + \frac{\Gamma_f}{2}}, \quad (12)$$

где N — концентрация молекул, L — длина области взаимодействия лазерного излучения с МО, \hbar — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме, $\rho(t)$ — матрица плотности состояния $|e\rangle$, \mathbf{d} — оператор дипольного момента молекулы, $e_q, e_{q'}$, где $q, q' = \pm 1$ — циклические компоненты поляризации, $\Phi_{pr}(\omega - \omega_{pr})$ — спектральный профиль импульса излучения, ω_{pr} — частота максимума спектрального профиля импульса излучения, ω_{fe} — частота резонансного перехода, лежащего в пределах полосы поглощения $e \rightarrow f$, индексы e и e' обозначают набор колебательных и вращательных квантовых чисел молекулы J_e, M_e, k_e, v_e и J'_e, M'_e, k'_e, v'_e соответственно, которые характеризуют состояние $|e\rangle$, а индексы f — аналогичный набор квантовых чисел, характеризующих состояние $|f\rangle$, (рис. 1), а Γ_f — скорость затухания возбужденного уровня $|f\rangle$.

В общем случае зависимость матрицы плотности $\rho_{ee'}(t)$ в выражении (12) от времени задержки t определяется релаксационными процессами, происходящими в состоянии $|e\rangle$ после импульса возбуждения в момент времени t_0 , а также эффектом квантовых биений. При выводе (12) предполагалось, что длительность лазерных импульсов существенно меньше характерной длительности релаксационных процессов в состоянии e : $\tau_i \ll \tau_{rel}$.

После перехода в выражениях (9)–(12) к неприводимым представлениям матрицы плотности для молекул и для зондирующего излучения по формулам (4) и (7), использования теоремы Вигнера–Экарта и перехода в матричных элементах дипольного момента из лабораторной в молекулярную систему координат было произведено интегрирование D -функции Вигнера по углам Эйлера (ϕ, θ, ξ) и суммирование по квантовым числам M_e, M'_e, J_f, M_f, k_f , с использованием формул квантовой теории углового момента [33]. При этом при суммировании по квантовым числам k_f было использовано свойство ортогональности коэффициентов разложения $A_{\Omega_f k_f}^{J_f}$ в (2). После ряда преобразований выражение для изменения матрицы плотности зондирующего излучения (9) после прохождения МО может быть представ-

лено в виде:

$$I_{pr} E_{KQ}(\mathbf{e}_{pr}) - I_{pr}^{(0)} E_{KQ}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr}) = \frac{2\pi N L I_{pr}^{(0)}}{\hbar c} \sum_{K_0, K_e} \sum_{\tilde{e}, \tilde{e}', v_f} \times \left[E_{K_0}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr}) \otimes \rho_{K_e}(t) \right]_{KQ} \left\{ \begin{matrix} K & K_0 & K_e \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix} \right\} \times (-1)^{K_0} (2K_0 + 1)^{1/2} V_{K_e}(\tilde{e}, \tilde{e}', v_f) \left[j_A(v_e, v_f) + (-1)^\phi j_A(v'_e, v_f) + i(j_D(v_e, v_f) - (-1)^\phi j_D(v'_e, v_f)) \right], \quad (13)$$

где $I_{pr}^{(0)}, I_{pr}$ — интенсивности падающего и прошедшего излучения соответственно, \mathbf{e}_{pr} — вектор поляризации зондирующего излучения, $E_{KQ}(\mathbf{e}_{pr})$ — матрица поляризации прошедшего через МО зондирующего излучения, $E_{KQ}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr})$ — матрица поляризации исходного зондирующего излучения, выражение в фигурных скобках — $6j$ -символ [33], $\phi = K_0 + K_e + K$, индексы K, Q относятся к прошедшему зондирующему излучению, а K_0, Q_0 — к падающему.

Индексы суммирования \tilde{e} и \tilde{e}' в выражении (13) обозначают наборы квантовых чисел J_e, k_e, v_e и J'_e, k'_e, v'_e соответственно, характеризующие возбужденное состояние $|e\rangle$. Член в квадратных скобках в первой строке является неприводимым тензорным произведением [33] матрицы плотности излучения $E_{K_0 Q_0}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr})$ и мультиполярного состояния $\rho_{K_e Q_e}(t)$ молекулярного ансамбля (4) в состоянии $|e\rangle$, который зависит также от квантовых чисел колебательных и вращательных состояний e .

Величина $V_{K_e}(\tilde{e}, \tilde{e}', v_f)$ в (13) содержит в себе матричные элементы проекций операторов дипольного момента молекулы:

$$V_{K_e}(\tilde{e}, \tilde{e}', v_f) = (-1)^{J'_e + J_e + 1} [(2K_e + 1)(2J'_e + 1)]^{1/2} \times 3^{-1/2} \sum_{\Omega_e, \Omega'_e} A_{\Omega_e k_e}^{J_e} A_{\Omega'_e k'_e}^{J'_e} \sum_{q_2, q'_2} \sum_{n_f, \tilde{q}} \langle n_f | d_{q_2} | n_e \rangle^* \langle n_f | d_{q'_2} | n'_e \rangle \times C_{K_e \tilde{q}}^{1 q'_2} C_{K_e \tilde{q}}^{J_e \Omega_e} C_{K_e \tilde{q}}^{J'_e \Omega'_e}, \quad (14)$$

где величины $d_{q_2}, d_{q'_2}$ обозначают циклические компоненты оператора дипольного момента молекулы относительно молекулярной системы координат $X'Y'Z'$.

Слагаемые в (13), содержащие члены $j_A(v_e, v_f)$ и $j_D(v_e, v_f)$, связаны с поглощением и дисперсией зондирующего излучения в молекулярной системе соответственно, они представляют собой интегралы вида:

$$j_A(v_e, v_f) = \int \frac{\Phi_{pr}(\omega - \omega_{pr}) \frac{\Gamma_f}{2} \omega d\omega}{(\omega - \omega_{fe})^2 + \frac{\Gamma_f^2}{4}}, \quad (15)$$

$$j_D(v_e, v_f) = \int \frac{\Phi_{pr}(\omega - \omega_{pr})(\omega - \omega_{fe}) \omega d\omega}{(\omega - \omega_{fe})^2 + \frac{\Gamma_f^2}{4}}. \quad (16)$$

Частота ω_{fe} в (15), (16) может быть представлена как сумма чисто электронной и чисто колебательной составляющих: $\omega_{fe} = \omega_{fe}^{(el)} + \omega_{fe}^{(v)}$, причем $\hbar\omega_{fe}^{(el)} = (E_f^{(el)} - E_e^{(el)})$, а $\hbar\omega_{fe}^{(v)} = (E(v_f) - E_f^{(el)}) - (E(v_e) - E_e^{(el)})$, где $E(v_f)$, $E(v_e)$ и $E_{f,e}^{(el)}$, соответствующие полные энергии электроно-колебательных уровней молекулы и чисто электронные энергии состояний $|f\rangle$ и $|e\rangle$. Таким образом, выражение (13) описывает изменения интенсивности и поляризации зондирующего лазерного пучка на переходе $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$, показанном на рис. 1, в зависимости от матрицы плотности возбужденного состояния $\rho_{K_e Q_e}(t)$.

Для определения явного вида мультиполя состояния $\rho_{K_e Q_e}(t)$ рассмотрим возбуждение состояния $|e\rangle$ коротким лазерным импульсом накачки из основного состояния молекулы $|g\rangle$ как изображено на рис. 1. Предполагая, что основное состояние молекулы не поляризовано и его мультиполь состояния полностью характеризуется рангом $K_g = 0$, уравнение эволюции для $\rho_{K_e Q_e}(t)$ в пределе, когда длительность импульса накачки значительно короче времен релаксации и единственными источниками релаксации состояния $|e\rangle$ являются его спонтанный радиационный распад и изотропные безызлучательные взаимодействия, можно записать в виде [35]:

$$\frac{d\rho_{K_e Q_e}(t)}{dt} = F_{K_e Q_e} \delta(t) - i\omega_{ee'} \rho_{K_e Q_e}(t) - \frac{\rho_{K_e Q_e}(t)}{T}, \quad (17)$$

где $T = 1/\Gamma_e$ — время жизни состояния $|e\rangle$, $\omega_{ee'} = \omega_e - \omega'_e$, а $F_{K_e Q_e} = \rho_{K_e Q_e}(0)$ — матрица накачки, которая для случая возбуждения произвольной многоатомной молекулы после ряда преобразований квантовой теории углового момента может быть представлена в виде:

$$F_{K_e Q_e} = F_0 E_{K_e Q_e}(\mathbf{e}_{pu}) \sum_{J_g, \Omega_g} \sum_{\Omega_e, \Omega'_e} (-1)^{J_g + J_e} A_{\Omega_e k_e}^{J_e} A_{\Omega'_e k'_e}^{J'_e} \times \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & K_e \\ J'_e & J_e & J_g \end{matrix} \right\} \sum_{v_g} R^{pu}(J_g \Omega_g v_g) \sum_{q_1, q'_1} C_{J_g \Omega_g}^{J_e \Omega_e} C_{J_g \Omega_g}^{J'_e \Omega'_e} \times C_{J_g \Omega_g}^{J'_e \Omega'_e} \langle \psi_e^{el} | d_{q_1} | \psi_g^{el} \rangle^* \langle \psi_e^{el} | d_{q'_1} | \psi_g^{el} \rangle, \quad (18)$$

где F_0 — константа, пропорциональная интенсивности излучения накачки, $E_{K_e Q_e}(\mathbf{e}_{pu})$ — матрица поляризации излучения накачки, а индексы q_1, q'_1 обозначают циклические проекции оператора дипольного момента молекулы на ее ось.

Функция $R^{pu}(J_g \Omega_g v_g)$ в выражении (18) равна [35]:

$$R^{pu}(J_g \Omega_g v_g) = \langle v'_e | v_g \rangle \langle v_e | v_g \rangle^* \times \int \frac{i \Phi_{pu}(\omega - \omega_{pu})(\omega_{ee'} + i\Gamma_e) d\omega}{(\omega_{e'g} - \omega + i\Gamma_e/2)(\omega_{eg} - \omega - i\Gamma_e/2)} \times \sum_{k_g} |A_{\Omega_g k_g}^{J_g}|^2 N_{J_g, k_g, v_g}, \quad (19)$$

где $\Phi_{pu}(\omega - \omega_{pu})$ — спектральный профиль импульса накачки, $\omega_{eg} = \omega_e - \omega_g$, а N_{J_g, k_g, v_g} — распределение

молекул по вращательным и колебательным уровням энергии основного состояния $|g\rangle$.

Величины $\langle v'_e | v_g \rangle$ в выражении (19) представляют собой интергалы перекрытия колебательных волновых функций молекулы (интегралы Франка–Кондона [36]).

Отметим, что если матричные элементы дипольного момента в (18) записаны в системе координат накачки, в которой молекулярная ось Z' направлена вдоль вектора дипольного момента перехода \mathbf{d}^{pu} , то оба индекса q_1 и q'_1 равны нулю. При этом единственная отличная от нуля проекция вектора \mathbf{d}^{pu} равна $d_0^{pu} = d_{Z'}^{pu}$. Однако при этом индексы q_2 и q'_2 в выражении (14) в системе координат „накачки“ могут быть отличны от нуля, поскольку в общем случае векторы дипольных моментов \mathbf{d}^{pu} и \mathbf{d}^{pr} не параллельны друг другу. Предполагая, что симметрия молекулы мало отличается от симметричного волчка, положение вектора дипольного момента \mathbf{d}^{pr} относительно вектора \mathbf{d}^{pu} можно охарактеризовать одним углом Эйлера θ , который в общем случае зависит от энергии перехода в полосе $e \rightarrow f$, т.е. от колебательных квантовых чисел v_e и v_f . Тогда компоненты вектора дипольного момента на переходе $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$ можно записать в виде:

$$d_{q_2}^{pr} = D_{q_2 0}^{1*}(0, \theta, 0) d_0^{pr}, \quad (20)$$

где $d_0^{pr} = d_{Z''}^{pr}$ — проекция дипольного момента на ось Z'' в системе координат „зондирования“, в которой ось Z'' направлена вдоль вектора дипольного момента перехода \mathbf{d}^{pr} , а $D_{q_2 0}^{1*}(0, \theta, 0)$ — D -функция Вигнера.

Переходя в матричных элементах дипольного момента в выражении (14) в систему координат „зондирования“, сумма по двум D -функциям Вигнера и коэффициенту Клебша–Гордана для случая изотропных взаимодействий с молекулами растворителя может быть представлена в виде [22,34]:

$$\sum_{q_2, q'_2} D_{q_2 0}^{1*}(0, \theta, 0) D_{q'_2 0}^1(0, \theta, 0) C_{K_e \bar{q} 1 q_2}^{1 q'_2} = \delta_{\bar{q}, 0} C_{1 0 K_e 0}^0 P_{K_e}(\cos \theta), \quad (21)$$

где $P_{K_e}(\cos \theta)$ — полином Лежандра ранга K_e , который может принимать только значения $K_e = 0, 2$.

Решение уравнения (17) имеет простой вид:

$$\rho_{K_e Q_e}(t) = F_{K_e Q_e} e^{-i\omega_{ee'} t - t/T}. \quad (22)$$

Однако необходимо отметить, что выражение (22) не учитывает эффекты анизотропной релаксации состояния $|e\rangle$, которые часто необходимо принимать во внимание при исследовании эволюции возбужденных молекул в конденсированной фазе. К таким эффектам, в частности, относятся вращательная диффузия и анизотропная колебательная релаксация [21]. Вводя оба эти эффекта в выражения (13), (14), (18), (19) по методике, изложенной в работах [21,34], с учетом выражения (21) и проводя суммирование по вращательным квантовым числам промежуточных состояний $J_e, J'_e, \Omega_e, \Omega'_e, k_e, k'_e$

с использованием свойства ортогональности коэффициентов разложения $A_{\Omega_e k_e}^{J_e}$, с помощью алгебры квантовой теории угловых моментов [33] выражение для изменения матрицы поляризации зондирующего излучения (13) можно представить в следующем виде:

$$I_{pr} E_{KQ}(\mathbf{e}_{pr}) - I_{pr}^{(0)} E_{KQ}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr}) = CI_{pr}^{(0)} e^{-t/T} \sum_{K_0, K_e} \sum_{v_e, v'_e} \\ \times \left[E_{K_0}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr}) \otimes E_{K_e}(\mathbf{e}_{pu}) \right]_{KQ} R^{pu} M_{K_e}^{pr} \rho_{v_e v'_e}(t) D_{00}^{K_e}(t) \\ \times (-1)^{K_0+K_e} [(2K_0+1)(2K_e+1)]^{1/2} [C_{10 K_e}^{10}]^2 \\ \times \left\{ \begin{matrix} K & K_0 & K_e \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix} \right\} [j_A(v_e, v_f) + (-1)^\phi j_A(v'_e, v_f) \\ + i(j_D(v_e, v_f) - (-1)^\phi j_D(v'_e, v_f))], \quad (23)$$

где фаза $\phi = K + K_e + K_0$, а

$$M_{K_e}^{pr} = \sum_{v_f} \langle v_f | v'_e \rangle \langle v_f | v_e \rangle^* P_{K_e}(\cos \theta), \quad (24)$$

$$R^{pu} = \sum_{v_g} \sum_{J_g, \Omega_g} (2J_g + 1) R^{(pu)}(J_g \Omega_g v_g), \quad (25)$$

$$C = \frac{6\pi N L F_0}{\hbar c} |\langle \psi_f^{el} | d_Z | \psi_e^{el} \rangle|^2 |\langle \psi_e^{el} | d_Z | \psi_g^{el} \rangle|^2, \quad (26)$$

где функция $R^{(pu)}(J_g \Omega_g v_g)$ определена в (19).

Матрица плотности $\rho_{v_e v'_e}(t)$ в выражении (23) описывает колебательные и релаксационные процессы в квантовых состояниях v_e, v'_e после их возбуждения из основного состояния $|g\rangle$ коротким лазерным импульсом накачки, а член $D_{00}^{K_e}(t)$ описывает вращательную диффузию в возбужденном состоянии $|e\rangle$ [21]. В приближении квантовой теории релаксации временная зависимость матрицы плотности колебательных состояний $\rho_{v_e v'_e}(t)$ может быть представлена в виде: $\rho_{v_e v'_e}(t) \sim \exp(-i\omega_{e,e'}t - t/\tau_v)$, где осциллирующая на частоте $\omega_{e,e'}$ экспонента, содержащая разность частот колебательных состояний v_e и v'_e , описывает известный эффект квантовых биений [35], а диагональные элементы с $v_e = v'_e$ — изменение населенности колебательных состояний вследствие быстрой колебательной релаксации [21]. В условиях большой плотности колебательных состояний в основном и возбужденных состояниях многоатомных молекул, усреднение осциллирующих элементов матрицы плотности в (23) после интегрирования по частотам $\omega_{e,e'} = \omega_{ef} - \omega_{e'f}$ в пределах широких полос возбуждения приводит к эффективному подавлению вклада недиагональных элементов матрицы плотности по сравнению с вкладом диагональных элементов. Поэтому в дальнейшем будет рассматриваться только вклад от диагональных элементов матрицы плотности $\rho_{v_e v'_e}(t)$, где $v_e = v'_e$.

4. Анализ полученных результатов

Полученные выражения (23)–(26) описывают изменение матрицы поляризации и интенсивности зондиру-

ющего импульса излучения $I_{pr} E_{KQ}(\mathbf{e}_{pr}) - I_{pr}^{(0)} E_{KQ}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr})$ в зависимости от матрицы поляризации импульса накачки $E_{K_e Q_e}(\mathbf{e}_{pu})$ и от структуры и динамики возбужденных состояний произвольной многоатомной молекулы, схематически изображенных на рис. 1. В частности, выражение (23) связывает поляризацию и интенсивность прошедшего через МО зондирующего импульса с поляризацией импульсов накачки и зондирования и содержит информацию о дихроизме и двулучепреломлении зондирующего излучения в МО в зависимости от когерентности колебательных состояний v_e, v'_e и от значения угла поворота дипольного момента перехода θ , а также о динамических процессах в возбужденном состоянии молекулы $|e\rangle$, связанных с радиационными переходами и релаксацией колебательных и вращательных состояний.

Ранг излучения импульса накачки K_e в (23) может принимать только значения $K_e=0$ и 2 вследствие свойства симметрии коэффициента Клебша–Гордана $C_{10 K_e}^{10}$. Поэтому в рассмотренных условиях любая поляризация импульса накачки может приводить только к выстраиванию осей возбуждаемых молекул, но не к их ориентации.

Сомножитель в квадратных скобках в четвертой строке выражения (23) описывает изменение интенсивности и поляризации зондирующего излучения вследствие дихроизма и двулучепреломления МО, определяемых функциями j_A (15) и j_D (16). Как видно, вклады от этих эффектов зависят от значения фазового множителя $\phi = (K_0 + K_e + K)$. В общем случае при наличии когерентности между колебательными состояниями молекулы (т.е. при $v_e \neq v'_e$) члены j_A и j_D в выражении (23) не разделяются при любой поляризации зондирующего и накачивающего излучений, т.е. наблюдаемый сигнал содержит вклады как от эффекта дихроизма, так и двулучепреломления.

В случае $v_e = v'_e$ член в квадратных скобках в четвертой строке выражения (23) преобразуется к виду:

$$\left[j_A(v_e, v_f) + (-1)^\phi j_A(v'_e, v_f) + i(j_D(v_e, v_f) - (-1)^\phi j_D(v'_e, v_f)) \right] = [j_A(v_e, v_f)(1 + (-1)^\phi) + i j_D(v_e, v_f)(1 - (-1)^\phi)]. \quad (27)$$

Как видно из выражения (27), эффект дихроизма может быть зарегистрирован только при условии, что сумма $(K + K_0)$ в (23) имеет четное значение, а эффект двулучепреломления — только если эта сумма является нечетной, что, как будет показано ниже, позволяет экспериментально разделить вклады в сигнал от двух этих эффектов. Полученный результат совпадает с выводами работы [28], в которой рассматривалось детектирование дихроизма и двулучепреломления в парах поляризованных атомов. Можно также показать, что при учете только некогерентных членов $v_e = v'_e$ часть выражения (23), описывающая линейный дихроизм зондирующего излучения при прохождении МО, эквивалентна выражению, полученному в нашей недавней работе [21].

Рассмотрим экспериментальную геометрию, использованную во многих работах при наблюдении оптического эффекта Керра и линейного дихроизма [3,25–27], когда излучение накачки линейно поляризовано вдоль оси X (рис. 2), а зондирующее излучение первоначально поляризовано линейно под углом 45° к оси X, причем перед фотодетектором установлен анализатор поляризации *A*. При этом, поскольку для линейно поляризованного света компонента поляризационной матрицы (7) ранга $K_0 = 1$ равна нулю [35], то регистрация линейного дихроизма возможна только если ранг $K = 2$, т.е. если анализатор *A* на рис. 2 выделяет линейную компоненту поляризации прошедшего зондирующего излучения. При этом регистрация двулучепреломления возможна только если ранг $K = 1$, т.е. если анализатор *A* на рис. 2 выделяет циркулярную компоненту поляризации прошедшего зондирующего излучения. Переходя от поляризации излучения к параметрам Стокса (6), можно утверждать, что для наблюдения линейного дихроизма зондирующего излучения анализатор *A* должен быть настроен на регистрацию параметра Стокса S_1 , а для наблюдения двулучепреломления зондирующего излучения анализатор *A* должен быть настроен на регистрацию параметра Стокса S_3 . Переход в выражении (23) от матриц поляризации к параметрам Стокса может быть осуществлен в соответствие с соотношениями (8).

Необходимо отметить, что сдвиги фаз волнового фронта, вносимые любыми элементами оптического тракта регистрирующего излучения, будут неизбежно влиять на правильную настройку анализатора *A*. При этом, чтобы избежать наложения сигналов дихроизма и двулучепреломления, сдвиг фаз, вносимый анализатором *A* в проходящее излучение, должен учитывать также сдвиги фаз, вносимые всеми другими оптическими элементами. Необходимость такой фазовой компенсации ранее в литературе не обсуждалась.

Отметим, что частота резонанса ω_{fe} в выражениях (15), (16) зависит как от электронных квантовых чисел e, f , так и от колебательных квантовых чисел v_e, v_f в (24). Поэтому при вычислении сигналов линейного дихроизма и двулучепреломления на основе выражения (23) с учетом интегралов (15), (16) необходимо провести усреднения по полосе поглощения молекулы, обусловленное суммированием по всем возможным колебательным состояниям v_e и v_f с учетом соответствующих интегралов Франка–Кондона и по частоте ω в пределах спектра возбуждения. Учитывая, что колебательные уровни энергии в многоатомных молекулах образуют квазиконтинуум, суммирование по v_e, v_f можно заменить интегрированием. Вводя аналитическую функцию $F(\omega_{fe} - \omega_0)$, описывающую распределение частот в полосе поглощения молекулы на переходе $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$, сигналы линейного дихроизма и двулучепреломления могут быть представлены в виде:

$$I_A(\omega_{pr}) \sim \iint \frac{F(\omega_{fe} - \omega_0) \Phi_{pr}(\omega - \omega_{pr}) \frac{\Gamma}{2} \omega d\omega d\omega_{fe}}{(\omega - \omega_{fe})^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad (28)$$

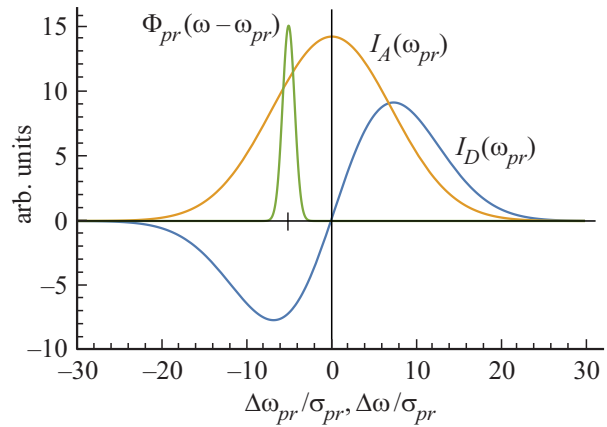


Рис. 3. Спектральные зависимости сигналов линейного дихроизма и двулучепреломления для многоатомной молекулы. $I_A(\omega_{pr})$ — сигнал линейного дихроизма (28) в зависимости от приведенной частоты максимума спектра зондирующего излучения $\Delta\omega_{pr}/\sigma_{pr}$; $I_D(\omega_{pr})$ — сигнал двулучепреломления (29) в зависимости от приведенной частоты максимума спектра зондирующего излучения $\Delta\omega_{pr}/\sigma_{pr}$; $\Phi(\omega - \omega_{pr})$ — спектральный профиль зондирующего импульса в зависимости от приведенной частоты зондирующего излучения $\Delta\omega/\sigma_{pr}$; $\Delta\omega_{pr} = (\omega_{pr} - \omega_{max})$; $\Delta\omega = (\omega - \omega_{pr})$; σ_{pr} — дисперсия функции спектрального распределения зондирующего импульса; ω_{max} — частота максимума кривой $I_A(\omega_{pr})$.

$$I_D(\omega_{pr}) \sim \iint \frac{F(\omega_{fe} - \omega_0) \Phi_{pr}(\omega - \omega_{pr}) (\omega - \omega_{fe}) \omega d\omega d\omega_{fe}}{(\omega - \omega_{fe})^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (29)$$

Для уточнения физического смысла выражений (28) и (29) была использована модель, в рамках которой спектр возбуждения $\Phi_{pr}(\omega - \omega_{pr})$ и распределение колебательных частот молекулы на переходе $e \rightarrow f$ $F(\omega_{fe} - \omega_0)$ были представлены в виде гауссовых функций с максимумами ω_{pr} и ω_0 и дисперсиями σ_{pr} и σ_0 соответственно. Затем в выражениях (28) и (29) было произведено интегрирование по переменным ω, ω_{fe} . В расчете было использовано ориентировочное значение спектральной ширины поглощения в 10^{14} s^{-1} , характерной для водного раствора молекул NADH, и ширины спектрального контура возбуждения около 10^{13} s^{-1} , характеризующей фемтосекундные импульсы, использованные в работе [21]. Отметим, что константа затухания Γ в (15), (16) имеет величину порядка 10^9 s^{-1} , поэтому характерная ширина соответствующего резонансного контура на несколько порядков меньше, чем ширина как спектрального контура лазерного импульса $\Phi(\omega - \omega_{pr})$, так и спектра полосы молекулярного поглощения $F(\omega_{fe} - \omega_0)$. Поэтому знаменатель в выражении (28) представляет собой, по-существу, δ -функцию и интеграл по ω_{fe} легко берется.

Полученные спектральные зависимости сигналов дихроизма I_A и двулучепреломления I_D представлены на рис. 3 в зависимости от приведенной расстройки $\Delta\omega_{pr}/\sigma_{pr}$, где $\Delta\omega_{pr} = (\omega_{pr} - \omega_{max})$ между максимумом волнового пакета зондирующего импульса ω_{pr} и мак-

симумом полосы поглощения молекулы на переходе $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$, ω_{\max} . На том же рисунке показан спектральный контур лазерного импульса $\Phi(\omega - \omega_{pr})$ в зависимости от частоты приведенной расстройки $\Delta\omega/\sigma_{pr}$, где $\Delta\omega = (\omega - \omega_{pr})$. Как видно из рис. 3, сигнал дихроизма I_A имеет вид кривой поглощения, а сигнал двулучепреломления I_D — кривой дисперсии. Поэтому спектральные области наблюдения обоих сигналов заметно перекрываются, что подтверждает актуальность задачи их раздельной регистрации, рассмотренной в настоящей работе.

Рассмотрим разделение вкладов сигналов линейного дихроизма и двулучепреломления в (23) для случая поляризационно-модуляционной схемы эксперимента, реализованной в наших недавних работах [20,21]. В этих работах лазерные пучки накачки и зондирования распространялись вдоль оси Z, как показано на рис. 2. Поляризация пучка импульсов излучения накачки была промодулирована на частоте 100 kHz с помощью акусто-оптического модулятора, причем поляризация осциллировала между вертикальным (вдоль оси X) и горизонтальным (вдоль оси Y) направлениями. Зондирующее излучение было первоначально поляризовано под углом 45° к оси X, а после прохождения МО разность его поляризационных компонент $I_X - I_Y$ регистрировалась с помощью фотодетектора и полученный электрический сигнал на частоте модуляции $\Omega = 100$ kHz выделялся узкополосным синхронным детектором. Отметим, что частота следования лазерных импульсов накачки в эксперименте [20,21] $f_p = 80$ MHz существенно превышала частоту модуляции поляризации 100 kHz, поэтому пучки накачки и зондирования могли рассматриваться как квазинепрерывные.

Используя явный вид матриц поляризации накачки и зондирования, а также пользуясь формулой (23), выпишем полную интенсивность прошедшего излучения и связанные с ним параметры Стокса. Предполагая, что колебания акусто-оптического модулятора осуществляются на частоте $\Omega/2$ по закону $\sin(\frac{\Omega}{2}t)$, колебания вектора поляризация излучения накачки могут быть описаны выражением:

$$\mathbf{e}_{pu}(t) = \frac{1}{2} [\mathbf{e}_X(1 + e^{i\varphi(t)}) + \mathbf{e}_Y(1 - e^{i\varphi(t)})], \quad (30)$$

где фаза $\varphi(t) = \pi \sin(\frac{\Omega}{2}t)$, а циклические компоненты поляризации можно записать в виде:

$$\mathbf{e}_1(t) = -\frac{1}{2\sqrt{2}} [\mathbf{e}_X(1 + e^{i\varphi(t)}) + i\mathbf{e}_Y(1 - e^{i\varphi(t)})], \quad (31)$$

$$\mathbf{e}_{-1}(t) = \frac{1}{2\sqrt{2}} [\mathbf{e}_X(1 + e^{i\varphi(t)}) - i\mathbf{e}_Y(1 - e^{i\varphi(t)})]. \quad (32)$$

При этом отличные от нуля компоненты матрицы поляризации излучения накачки и зондирования (7) равны:

$$E_{00}(\mathbf{e}_{pu}) = -\frac{1}{\sqrt{3}}, \quad E_{00}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr}) = -\frac{1}{\sqrt{3}}, \quad (33)$$

$$E_{20}(\mathbf{e}_{pu}) = -\frac{1}{\sqrt{6}}, \quad E_{20}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr}) = -\frac{1}{\sqrt{6}}, \quad (34)$$

$$E_{2\pm 2}(\mathbf{e}_{pu}) = \frac{1}{2} \cos \varphi(t), \quad E_{2\pm 2}^{(0)}(\mathbf{e}_{pr}) = \pm \frac{i}{2}. \quad (35)$$

Как видно из выражений (33)–(35), только компоненты матрицы поляризации излучения накачки E_{22} и E_{2-2} модулированы во времени и могут вносить вклад в наблюдаемые экспериментальные сигналы.

Подставляя компоненты матриц поляризации из (33)–(35) в выражение (23) и фиксируя только компоненту прошедшего зондирующего излучения $E_{00}(\mathbf{e}_{pr}) = -1/\sqrt{3}$, выражение для полной интенсивности пучка импульсов прошедшего через МО зондирующего пучка $I_{pr} = I_X + I_{\max}$ может быть записано в виде:

$$I_{pr} = I_{pr}^{(0)} \sum_n [\theta(t_n) - \theta(t_{n+1})] (1 - C e^{-\frac{t_n}{T_p}} (2R_0^{pr}(t_n) + r_A(t_n))), \quad (36)$$

где суммирование проводится по n импульсам зондирования от $n = 0$ до $n = N \gg 1$, T_p — период повторения импульсов, $t_n = t - nT_p$, константа C определена в выражении (26), а $\theta(x)$ — единичная ступенчатая функция Хевисайда.

В выражении (36) анизотропия $r_A(t_n)$ равна

$$r_A(t_n) = \frac{2}{5} R_2^{pr(A)}(t_n) D_{00}^2(t_n), \quad (37)$$

а

$$R_{K_e}^{pr(A)}(t_n) = \frac{1}{3} \sum_{v_e, v_f} \rho_{v_e, v_e}(t_n) |\langle v_e | v_f \rangle|^2 P_{K_e}(\cos \theta) j_A(v_e, v_f). \quad (38)$$

Используя выражения (23), (8) и (36), параметры Стокса S_1 и S_3 зондирующего излучения можно представить в виде:

$$S_1 = -\frac{CI_{pr}^{(0)}}{I_{pr}} \sum_n [\theta(t_n) - \theta(t_{n+1})] e^{-\frac{t_n}{T_p}} r_A(t_n) \cos \varphi(t), \quad (39)$$

$$S_3 = -\frac{CI_{pr}^{(0)}}{I_{pr}} \sum_n [\theta(t_n) - \theta(t_{n+1})] e^{-\frac{t_n}{T_p}} r_D(t_n) \cos \varphi(t), \quad (40)$$

где

$$r_D(t_n) = \frac{2}{5} R_2^{pr(D)}(t_n) D_{00}^2(t_n) \quad (41)$$

и

$$R_{K_e}^{pr(D)}(t_n) = \frac{1}{3} \sum_{v_e, v_f} \rho_{v_e, v_e}(t_n) |\langle v_e | v_f \rangle|^2 P_{K_e}(\cos \theta) j_D(v_e, v_f). \quad (42)$$

Отметим, что суммирование по n в выражениях (36), (39) и (40) записано в предположении, что к моменту каждого следующего импульса накачки сигнал от предыдущего импульса уже полностью затух. Это предположение соответствует условиям эксперимента [20,21].

Как видно из выражений (39) и (40), сигналы линейного дихроизма и двулучепреломления модулированы во времени по одинаковому закону $\cos \varphi(t)$, а полная интенсивность прошедшего зондирующего излучения I_{pr} в (36) не модулирована. Поэтому при использовании модуляционной методики возможно не только разделение сигналов поглощения и дисперсии света, но и отделение поляризованного сигнала от сигнала полной интенсивности. Принимая во внимание, что период модуляции поляризации цуга лазерных импульсов в условиях эксперимента [20,21] на три порядка превышает период следования лазерных импульсов, функции (39) и (40) можно считать периодическими и разложить их в ряд Фурье. При этом можно показать, что в сигналах (39) и (40) присутствуют только четные гармоники частоты модуляции $\Omega/2$, причем коэффициенты разложения являются функциями Бесселя вида $2J_k(\pi)$, где k — порядок гармоники. Поэтому в работе [21] регистрировались сигналы, изменявшиеся по закону $\cos \Omega t$, т. е. находившиеся в квадратуре с опорным сигналом на двойной частоте модуляции Ω .

5. Выводы

Таким образом, в настоящей работе были исследованы эффекты дихроизма и двулучепреломления в возбужденных состояниях многоатомных молекул при их исследовании методом накачка-зондирование. С помощью техники неприводимых тензорных операторов получены общие выражения для изменения интенсивности и состояния поляризации зондирующего импульса после прохождения раствора многоатомных молекул для любых исходных поляризаций импульса накачки и зондирующего импульса, как функция времени задержки между ними. Полученные выражения учитывают распад возбужденных состояний молекул за счет колебательной релаксации, вращательной диффузии и радиационных переходов. Полученные выражения содержат вклады от линейного дихроизма и двулучепреломления в возбужденных состояниях молекул, которые при определенных условиях могут наблюдаться одновременно. Показано, что вклады от линейного дихроизма и двулучепреломления в сигнал могут быть полностью разделены в эксперименте за счет надлежащего выбора анализатора поляризации зондирующего импульса, установленного перед фотодетектором. В частности, в геометрии, часто используемой для наблюдения оптического эффекта Керра, для наблюдения линейного дихроизма анализатор должен выделять сигнал, пропорциональный параметру Стокса S_1 , а для наблюдения двулучепреломления анализатор должен выделять сигнал, пропорциональный параметру Стокса S_3 . Полученные выражения применены для описания сигналов, получаемых при использовании поляризационно-модуляционной экспериментальной методики.

Финансирование работы

Авторы благодарят фонд Базис за финансовую поддержку в рамках гранта № 19-1-1-13-1.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Mukamel S.* Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. Oxford University Press, Oxford, New York, 2 edition, 1995. 543 p.
- [2] *Berera R., van Grondelle R., Kennis J.T.M.* // *Photosynth. Res.* 2009. V. 101. P. 105. doi 10.1007/s11120-009-9454-y
- [3] *Boyd R.W.* Nonlinear Optics. Elsevier, Academic Press, Rochester, Ottawa, 4 edition, 2020. 634 p.
- [4] *Cohen B., Hare P.M., Kohler B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. N 44. P. 13594. doi 10.1021/ja035628z
- [5] *Roberts G.M., Marroux H.J.B., Grubb M.P., Ashfold M.N.R., Orr-Ewing A.J.* // *J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 118. N 47. P. 11211. doi 10.1021/jp508501w
- [6] *Heiner Z., Roland T., Léonard J., Haacke S., Groma G.I.* // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121. N 34. P. 8037. doi 10.1021/acs.jpcc.7b04753
- [7] *Lakowicz J.R.* Topics in Fluorescence Spectroscopy. V. 5. NY: Plenum Press, 1997. 544 p.
- [8] *Vishwasrao H.D., Heikal A.A., Kasischke K.A., Webb W.W.* // *J. Biol. Chem.* 2005. V. 208. N 26. P. 25119. doi 10.1074/jbc.M502475200
- [9] *Blacker T.S., Marsh R.J., Duchon M.R., Bain A.J.* // *Chem. Phys.* 2013. V. 422. P. 184. doi 10.1016/j.chemphys.2013.02.019
- [10] *Herbrich S., Al-Hadhuri T., Gericke K.-H., Shternin P.S., Smolin A.G., Vasyutinskii O.S.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. I. 2. doi 10.1063/1.4905140
- [11] *Sasin M.E., Smolin A.G., Gericke K.-H., Tokunaga E., Vasyutinskii O.S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 19922. doi 10.1039/C8CP02708K
- [12] *Gorbunova I.A., Sasin M.E., Rubayo-Soneira J., Smolin A.G., Vasyutinskii O.S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 124. N 47. P. 10682. doi 10.1021/acs.jpcc.0c07620
- [13] *Tan H.-S., Piletic I.R., Fayer M.D.* // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2005. V. 22. I. 9. P. 2009. doi 10.1364/JOSAB.22.002009
- [14] *Farrow D.A., Qian W., Smith E.R., Ferro A.A., Jonas D.M.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 144510. doi 10.1063/1.2837471
- [15] *Fenn E.E., Wong D.B., Fayer M.D.* // *PNAS.* 2009. V. 106. N 36. P. 15243. doi 10.1073/pnas.0907875106
- [16] *Smith E.R., Jonas D.M.* // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. N 16. P. 4101. doi 10.1021/jp201928s
- [17] *Corrales M.E., Shternin P.S., Rubio-Lago L., R. de Nalda, Vasyutinskii O.S., Banares L.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. N 22. P. 4458. doi 10.1021/acs.jpcclett.6b01874
- [18] *Rumble C., Vauthey E.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 11797. doi 10.1039/C9CP00795D
- [19] *Hunger J., Roy S., Grechko M., Bonn M.* // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. N 8. P. 1831. doi 10.1021/acs.jpcc.8b10849
- [20] *Горбунова И.А., Сасин М.Э., Васютинский О.С.* // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. В. 4. С. 7; *Gorbunova I.A., Sasin M.E., Vasyutinskii O.S.* // *Tech. Phys. Lett.* 2020. V. 46. N 2. P. 158. doi 10.1134/S1063785020020212

- [21] Gorbunova I.A., Sasin M.E., Beltukov Ya.M., Semenov A.A., Vasyutinskii O.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 18155. doi 10.1039/D0CP02496A
- [22] Denicke S., Gericke K.-H., Smolin A.G., Shternin P.S., Vasyutinskii O.S. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. N 36. P. 9681. doi 10.1021/jp101403x
- [23] Schaefer P.M., Kalinina S., Rueck A., von Arnim C.A.F., von Einem B. // Cytometry Part A. 2019. V. 95. N 1. P. 34. doi 10.1002/cyto.a.23597
- [24] Waldeck D., Cross A.J., McDonald D.B., Fleming G.R. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 3381. doi 10.1063/1.441491
- [25] Zeug A., Rückmann I., Röder B. // J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt. 2001. V. 3. N 2. P. 251. doi 10.1088/1464-4266/3/2/377
- [26] Giraud G., Gordon C.M., Dunkin I.R., Wynne K. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 464. doi 10.1063/1.1578056
- [27] Lavorel B., Babilotte Ph., Karras G., Billard F., Hertz E., Faucher O. // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. I. 4. P. 043422. doi 10.1103/PhysRevA.94.043422
- [28] Picheyev B.V., Smolin A.G., Vasyutinskii O.S. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. N 41. P. 7614. doi 10.1021/jp971287y
- [29] Cohen-Tannoudji C., Laloë F. // J. de Physique. 1967. V. 28. N 7. P. 505. doi 10.1051/jphys:01967002808-9072200/pdf
- [30] Happer W. // Rev. Mod. Phys. 1972. V. 44. P. 169. doi 10.1103/RevModPhys.44.169
- [31] Zare R.N. Angular Momentum. NY: Wiley, 1988. 349 p.
- [32] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика: Нерелятивистская теория. Курс теоретической физики, Т. 3. М.: Наука, 4-е издание, 1989. 768 с.; Landau L.D., Lifshitz E.M. Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory. Course of Theoretical Physics, V. 3. Pergamon, London, New York, 3 edition, 1977. 689 p.
- [33] Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.; Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K. Quantum Theory of Angular Momentum. NY. Singapore: World Scientific, 1988. 528 p.
- [34] Shternin P.S., Gericke K.-H., Vasyutinskii O.S. // Mol. Phys. 2010. V. 108. I. 7–9. P. 813. doi 10.1080/00268970903379221
- [35] Александров Е.Б., Хвостенко Г.И., Чайка М.П. Интерференция атомных состояний. М.: Наука, 1991. 254 с.; Alexandrov E.B., Chaika M.P., Khvostenko G.I. Interference of Atomic States. NY: Springer-Verlag, 1993. 250 p.
- [36] Herzberg G. Molecular Spectra Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. D. van Nostrand, 2 edition. 1950. 658 p.