

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 $|g\rangle$

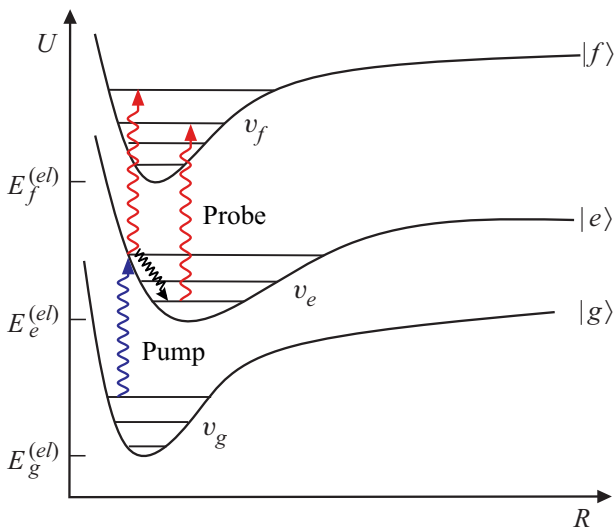


Рис. 1. Схема возбуждения многоатомной молекулы по методу pump-probe. Схематично представлены проекции поверхностей потенциальной энергии, где $|g\rangle$ соответствует основному электронному состоянию, $|e\rangle$ – возбужденному промежуточному и $|f\rangle$ – конечному. Квантовые числа v_g , v_e и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

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

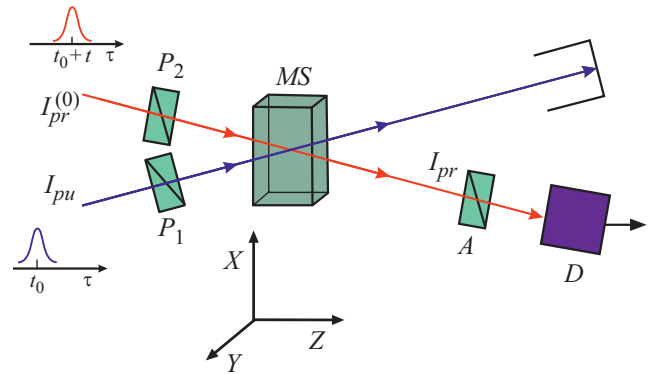


Рис. 2. Геометрия возбуждения и зондирования молекулярного образца. I_{pu} — интенсивность лазерного пучка накачки. $I_{pr}^{(0)}$ и I_{pr} — начальная и конечная интенсивности зондирующего лазерного пучка. P_1, P_2 — поляризаторы, A — анализатор поляризации, D — фотодетектор, MS — молекулярный образец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

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

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:

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

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]:

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

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. Переход 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:

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

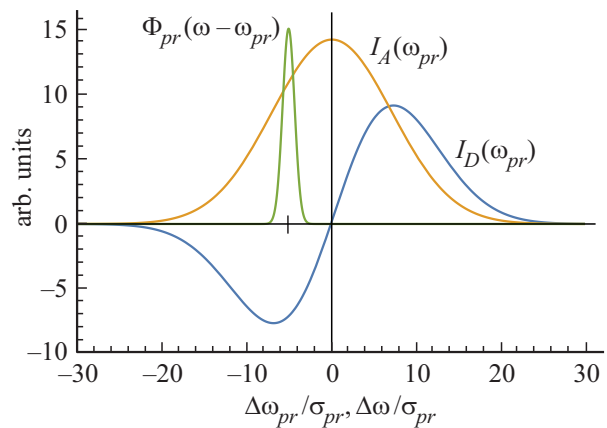


Рис. 3. Спектральные зависимости сигналов линейного дихроизма и двулучепреломления для многоатомной молекулы. $I_A(\omega_{pr})$ — сигнал линейного дихроизма (28) в зависимости от приведенной частоты максимума спектра зондирующего излучения $\Delta\omega_{pr}/\sigma_{pr}$; $I_D(\omega_{pr})$ — сигнал 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., R. van Grondelle, 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, volume 5. Plenum Press, New York, 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. Том 46. Вып. 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., C.A.F. von Arnim, B. von Einem // 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. Wiley, New York, 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. Изд-во Наука, 1975. 439 с.; Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K. Quantum Theory of Angular Momentum. World Scientific, New York, Singapore, 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. Springer-Verlag, New York, 1993. 250 p.
- [36] Herzberg G. Molecular Spectra Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. D. van Nostrand, 2 edition, 1950. 658 p.