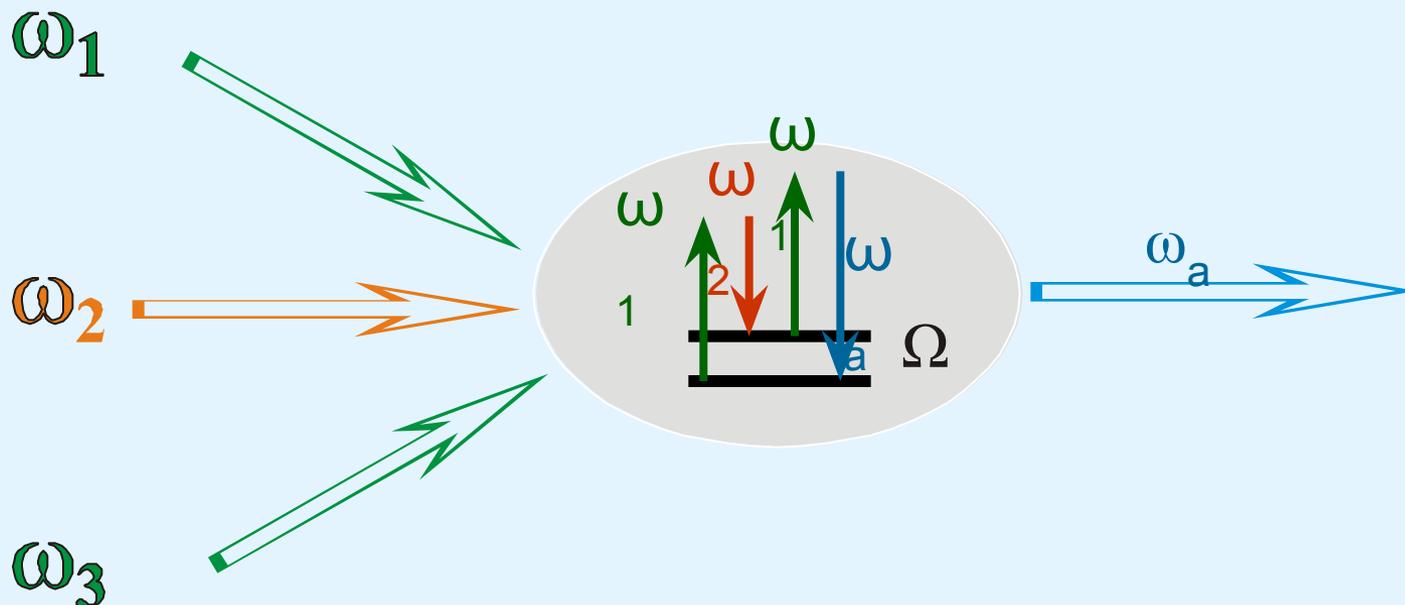


# ЛЕКЦИЯ 6

## Сверхкороткие импульсы в нелинейной спектроскопии и микроскопии

- I. Фемтосекундные импульсы с фазовой самомодуляцией в когерентном антистоксовом рассеянии света

## Классическая схема КАРС.



**В наиболее распространённом двухчастотном варианте КАРС частота пробного поля равна частоте накачки:**

$$\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2 = \omega_1 + \Omega_0$$

## Общий случай генерации КАРС-сигнала

$$E_i = A_i(t - z/v_i) \exp(i[k_i z - \omega_i t]) + k.c.$$

Выражение для медленно меняющейся амплитуды сигнала КАРС в первом порядке теории дисперсии:

$$\left( \frac{\partial}{\partial z} - \frac{1}{v_4} \frac{\partial}{\partial t} \right) A_4(t - z/v_4) = -\frac{2\pi\omega_4^2}{ik_4 c^2} P^{NL} \exp(-i(k_4 z - \omega_4 t))$$

Нелинейная поляризация среды третьего порядка по полю имеет вид:

$$P^{NL}(t, z) = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \chi(t_1, t_2, t_3, z) E_1(t - t_1, z) E_2(t - t_2, z) E_3(t - t_3, z) dt_1 dt_2 dt_3$$

В случае, когда комбинация частот накачки настроена в резонанс с комбинационным переходом нелинейная кубическая восприимчивость может быть записана (зависит только от комбинации частот  $\omega_1 - \omega_2$ ):

$$\chi(t_1, t_2, t_3) = \chi(t_1) \delta(t_1 - t_2) \delta(t_3)$$

Таким образом нелинейная поляризация примет следующий вид :

$$P^{NL}(t, z) = \int_0^\infty \chi(t_1, z) E_1(t - t_1, z) E_2(t - t_1, z) dt_1 E_3(t, z)$$

Энергию сигнала КАРС в пространственно однородном случае можно представить в следующем виде :

$$W(\tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_3(t-\tau) Q(t) dt \right|^2,$$

где  $\tau$  – время задержки третьего (пробного) импульса поля,

$$Q(t) = \int_0^{\infty} F(t-\theta) \chi(\theta) d\theta,$$

$F(t)$  – вынуждающая сила, определяющаяся типом взаимодействия полей накачки. В важном случае бигармонической накачки:

$$F(t) = F_0 \exp(i\omega t), \quad \omega = \omega_1 - \omega_2$$

Вычисление интеграла приводит к следующему результату:

$$Q(t) = F_0 \mathcal{G}(\omega) \exp(i\omega t),$$

где

$$\mathcal{G}(\omega) = \int_0^{\infty} \chi(\theta) \exp(-i\omega \theta) d\theta \quad -$$

– нелинейно-оптическая нелинейность в спектральном представлении.

## КАРС-спектроскопия с использованием ФМ-импульсов с переменной задержкой

Пусть импульсы с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  промодулированы по фазе с одинаковым линейным чирпом, а третий импульс спектрально ограниченный. Пренебрегая дисперсией групповых скоростей запишем амплитуды импульсов накачки:

$$\begin{aligned}A_1(\theta, z) &= B_1(\theta) \exp(-i\alpha\theta^2), \\A_2(\theta, z) &= B_2(\theta - \tau) \exp(-i\alpha(\theta - \tau)^2), \\A_3(\theta_3, z) &= B_3(\theta_3),\end{aligned}$$

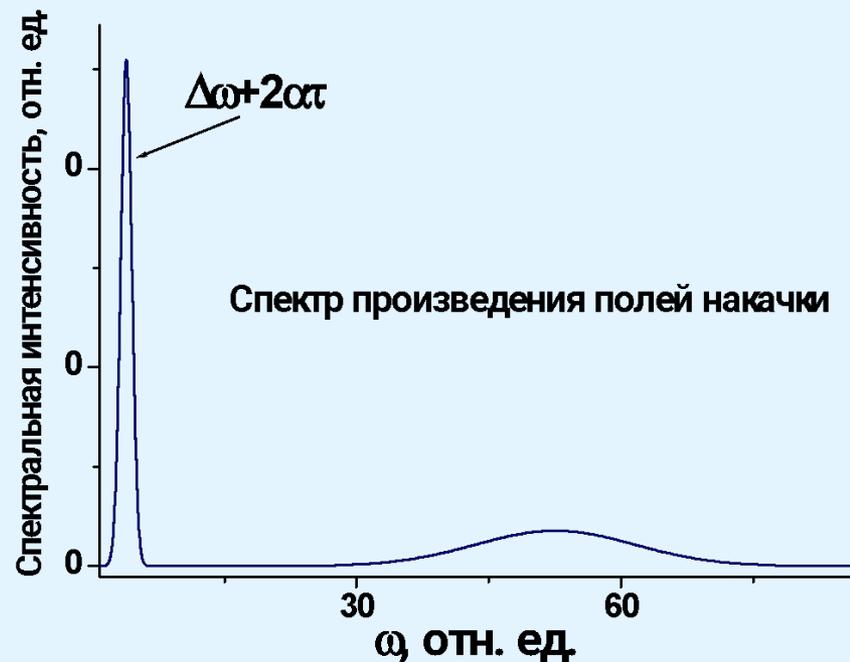
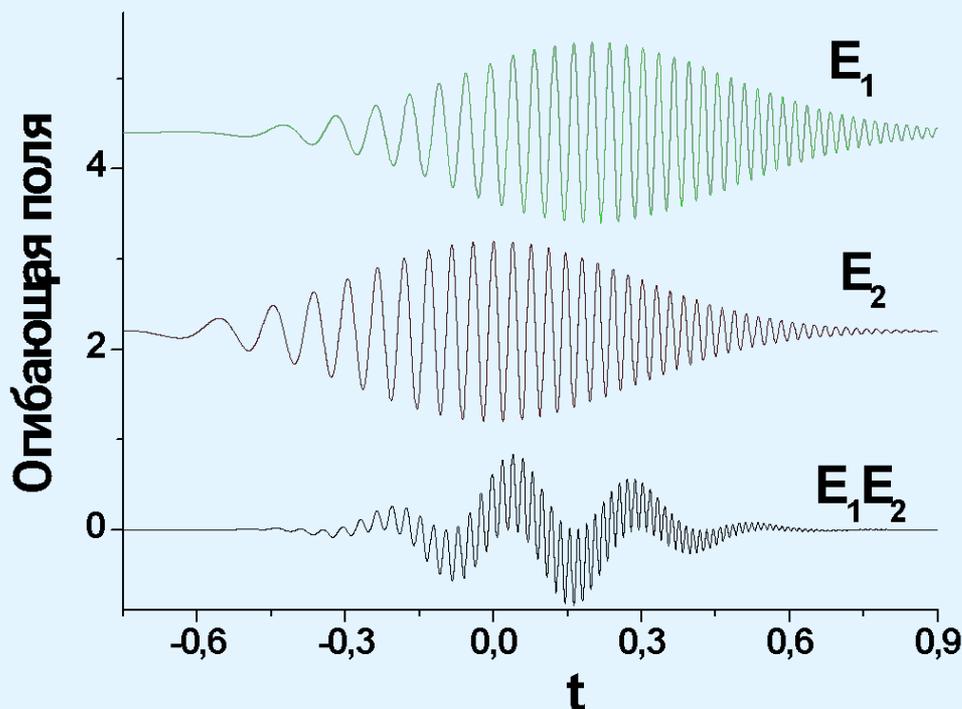
где  $\theta$  – бегущее время,  $\alpha$  – чирп (скорость изменения частоты),  $\tau$  время задержки между импульсами накачки.

В результате появляется возможность перестройки комбинации мгновенных частот вблизи исследуемого комбинационного резонанса путём варьирования времени задержки между импульсами:

$$\Delta\bar{\omega} = \bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2 = \omega_1 - \omega_2 + 2\alpha\tau$$

В терминах спектрального представления произведение полей  $E_1E_2$  содержит узкую спектральную составляющую, частота которой зависит от задержки между импульсами:

# Пояснение к принципу зондирования комбинационных колебаний.



На графике слева показаны задержанные друг относительно друга поля накачки, а также их произведение, а на графике справа представлен спектр этого произведения. В терминах частотного представления возможность использования описанной выше схемы для спектроскопии высокого разрешения связана с тем обстоятельством, что произведение полей для импульсов с линейной частотной модуляцией и равными скоростями изменения частоты содержит узкую спектральную составляющую, частота которой определяется спектральной шириной произведения огибающих импульсов накачки.

Используя уравнение эволюции сигнала КАРС и переходя в бегущую систему координат, получаем:

$$\frac{\partial A_4(\theta, z)}{\partial z} = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4 c^2} \int_0^\infty \chi(t_1, z) B_1(\theta - t_1) B_2^*(\theta - t_1 - \tau) \exp(i\Delta\bar{\omega} t_1) dt_1 B_3(\theta) \exp(i\alpha\tau^2 - i\Delta kz),$$

где  $\Delta k = k_4 - k_1 + k_2 - k_3$  – фазовая расстройка, а  $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 + 2\alpha\tau$  – центральная частота сигнала.

В предположении, что изменение огибающих импульсов накачки за характерное время затухания нелинейной поляризации мало, уравнение принимает вид:

$$\frac{\partial A_4(\theta, z)}{\partial z} = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4 c^2} \chi'(\Delta\bar{\omega}, z) B_1(\theta) B_2^*(\theta - \tau) B_3(\theta) \exp(i\alpha\tau^2 - i\Delta kz),$$

В случае пространственно однородной среды, в которой нелинейная восприимчивость не зависит от  $z$ , интегрирование этого уравнения даёт:

$$A_4(\theta, \tau, z) = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4 c^2} \chi(\Delta\bar{\omega}, z) B_1(\theta) B_2^*(\theta - \tau) B_3(\theta) \exp(i\alpha\tau^2) \frac{\exp(-i\Delta kz) - 1}{-i\Delta kz},$$

При выполнении условия фазового синхронизма огибающая сигнала КАРС примет вид:

$$A_4(\theta, \tau, z) = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4 c^2} \chi(\Delta\bar{\omega}, z) B_1(\theta) B_2^*(\theta - \tau) B_3(\theta) \exp(i\alpha\tau^2).$$

Для мощности сигнала КАРС получим выражение:

$$W(\tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{\infty} A_4(\theta, \tau, z) d\theta \right|^2.$$

Для импульсов с гауссовыми огибающими:

$$B_j(\theta) = B_{0j} \exp(-\theta^2/\tau_j^2)$$

в режиме двухчастотной  $\omega_1 = \omega_2$  КАРС-спектроскопии :

$$W(\tau) \propto |\chi'(\Delta\bar{\omega})|^2 \exp\left(-\frac{2\tau^2}{\tau_1^2 + 2\tau_2^2}\right).$$

В методически важном случае однородно уширенного комбинационного резонанса:

$$\chi(t, z) = \chi_0 \exp\left\{-i\Omega t - \frac{t}{T}\right\} \quad \chi'(\omega) = \frac{T}{i(\Omega - \omega)T + 1}$$

Мощности сигнала КАРС в этом случае принимает вид:

$$W(\tau) \propto \frac{\exp\left(-\frac{2\tau^2}{\tau_1^2 + 2\tau_2^2}\right)}{(\Omega - \omega_1 + \omega_2 - 2\alpha\tau)^2 + T^{-2}}.$$

Мы получили возможность измерения частотной зависимости нелинейно-оптической восприимчивости среды в области комбинационного резонанса!

# Временное разрешение метода КАРС с использованием ФМ-импульсов

Имея ввиду схему КАРС с использованием chirпированных импульсов с гауссовой формой огибающих, можно записать вынуждающую силу в виде:

$$F(t - \theta) = F_0 \exp\left[-\frac{(t - \theta)^2}{\tau_1^2}\right] \exp\left(i\alpha(t - \theta)^2\right) \exp\left[i\omega(t - \theta)\right],$$

где  $\tau_1$  – характерная длительность импульсов накачки (в случае существенно различных длительностей – минимальная из них), а  $\omega = \omega_1 - \omega_2$  – разность центральных частот полей накачки.

Для определения временного разрешения техники КАРС рассмотрим случай среды с мгновенным нелинейным откликом, предположив, что  $\chi(\theta)$  – вычисление интегралов в выражении для мощности сигнала КАРС приводит к следующей зависимости:

$$W_{CARIS}(\tau, \alpha) \propto W_0 \exp\left\{-\frac{\tau^2}{\xi^2(\alpha, \tau_1, \tau_3)}\right\},$$

где

$$\xi^2(\alpha, \tau_1, \tau_3) = \frac{\tau_3^2 \left[ (\tau_1^2 + \tau_3^2)^2 + \alpha^2 \tau_1^4 \tau_3^4 \right]}{\tau_1^2 (\tau_1^2 + \tau_3^2) - (\tau_1^2 + \tau_3^2)^2 - (\alpha^2 \tau_1^4 \tau_3^4)}$$

В частном случае спектрально ограниченных импульсов:

$$W_{CARS}(\tau, \alpha = 0) \propto W_0 \exp\left\{-\frac{\tau^2}{\tau_1^2 + \tau_3^2}\right\},$$

Временное разрешение КАРС в этом режиме определяется очевидным выражением:

$$\delta t = \sqrt{(\tau_1^2 + \tau_3^2)}$$

Случае больших  $\alpha$  соответствует широкому спектру накачки. Временное разрешение при этом определяется длительностью пробного импульса :

$$W_{CARS}(\tau, |\alpha| \tau_1^2 \tau_3^2 > \tau_1^2, \tau_3^2) \propto W_0 \exp\left\{-\frac{\tau^2}{\tau_3^2}\right\},$$

Таким образом параметр чирпа в условиях КАРС-экспериментов с предельно коротким пробным импульсом ( $\tau_3 \ll \tau_1$ ) позволяет плавно перестраивать временное и как будет показано далее спектральное разрешение метода от  $\delta t \sim \tau_1$  до  $\tau_3$ .

Для осуществления спектроскопии и микроскопии КАРС с субфемтосекундным разрешением лишь один из участвующих в нелинейно-оптическом взаимодействии импульсов должен иметь аттосекундную длительность. Это предоставляет возможность использовать спектроскопию и микроскопию КАРС для целей аттосекундной и метрологии и аттосекундной томографии.

# Спектральное разрешение четырёхфотонной спектроскопии с использованием ФМ-импульсов

Представим нелинейную поляризацию  $P(\omega_4)$ , наводимую в среде с кубической нелинейностью на антистоксовой частоте  $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$  в спектральном представлении:

$$P(\omega_4) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(\Omega - \omega'') E_1(\omega') E_2^*(\omega' - \omega'') E_3(\omega_4 - \omega'') d\omega' d\omega''$$

Здесь  $g(\omega - \Omega)$  — профиль спектральной линии, соответствующей зондируемой комбинационной моде с частотой  $\Omega$ .

Для комбинационной моды с предельно узкой линией получаем:  $g(\omega - \Omega) = g_0 \delta(\omega - \Omega)$

$$P(\omega_4) \propto E_3(\omega_4 - \Omega) Q(\omega_1 - \omega_2 - \Omega),$$

$$Q(\omega_1 - \omega_2 - \Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E_1(\omega') E_2^*(\omega' - \Omega) d\omega'.$$

Если мы теперь найдём ширину спектра нелинейной поляризации, то определим спектральное разрешение метода КАРС с использованием ФМ-импульсов. Будем считать, что один из импульсов накачки спектрально-ограничен, а второй имеет линейный чирп:

$$E_1(\omega) \propto \tau_1 \sqrt{2\pi} \exp\left(-\frac{\tau_1^2 (\omega - \omega_1)^2}{2}\right) \quad E_2(\omega) \propto \tau_2 \sqrt{\frac{2\pi}{(1 - 2i\alpha\tau_2^2)}} \exp\left(-\frac{\tau_2^2 (\omega - \omega_2)^2}{2(1 - 2i\alpha\tau_2^2)}\right)$$

Вычисляя свёртку этих спектров приходим к следующему результату:

$$|Q(\omega_1 - \omega_2 - \Omega)| \propto \exp \left( - \frac{(\omega_1 - \omega_2 - \Omega)^2}{2 \left( \frac{1}{\tau_1^2} + \frac{1}{\tau_2^2} + \frac{4\alpha^2}{\tau_1^{-2} + \tau_2^{-2}} \right)} \right)$$

Данное выражение позволяет найти спектральное разрешение метода:

$$\delta\omega_{CARS} = \left( \frac{1}{\tau_1^2} + \frac{1}{\tau_2^2} + \frac{4\alpha^2}{\tau_1^{-2} + \tau_2^{-2}} \right) = \left( \frac{1}{\tau_{eff}^2} + 4\alpha^2 \tau_{eff}^2 \right)$$

где  $\tau_{eff}$  – эффективное время измерений, производимых над системой. Согласно принципу Гейзенберга, нижний предел погрешности (неопределённости) измерения энергии связан с максимальной длительностью измерений соотношением  $\delta E_H \Delta t = \hbar$ . Положив  $\Delta t = t_{eff}$ , Получим:

$$\delta\omega_{CARS} = \frac{1}{t_{eff}} \sqrt{(1 + 4\alpha^2 \tau_{eff}^4)} \geq \frac{\delta E_H}{\hbar}.$$

Погрешность спектральный измерений в спектроскопии и микроскопии КАРС с использованием ФМ-импульсов всегда превышает предельное значение, допускаемое принципом неопределённости. Нижний предел погрешности может быть достигнут только при  $\alpha=0$ ! Данный предел может быть достигнут при использовании накачки с периодической модуляцией фазы.

## II. Однопучковая микроспектроскопия когерентного комбинационного рассеяния света

Импульсы с периодической модуляцией фазы

Будем предполагать, что имеется только один широкополосный импульс накачки, служащий источником фотонов для резонансного возбуждения комбинационных мод.

Вновь рассмотрим случай однородно уширенного комбинационного резонанса:

$$\chi(t, z) = \chi_0 \exp \left\{ -i\Omega t - \frac{t}{\Gamma_R} \right\} \quad \chi'(\omega) = \frac{1}{\Gamma(\Omega - \omega) + \frac{-1}{R}}$$

Спектр резонансного сигнала КАРС в этом случае описывается формулой:

$$P_r(\omega) = C_r \int_0^{\infty} d\Omega \frac{1}{\Gamma(\Omega - \omega) + \frac{-1}{R}} E(\omega - \Omega) \int_{-\infty}^{\infty} E_1(\omega') E_2^*(\omega' - \Omega) d\omega'$$

Нерезонансный сигнал КАРС (практически мгновенный отклик) можно записать в виде:

$$P_{nr}(\omega) = C_{nr} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{1}{\Omega} E(\omega - \Omega) \int_{-\infty}^{\infty} E_1(\omega') E_2^*(\omega' - \Omega) d\omega'$$

Функция  $Q(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E_1(\omega') E_2^*(\omega' - \Omega) d\omega'$  определяется интерференцией всех

пар спектральных компонент возбуждающего импульса разделённых частотой  $\Omega$ . Вклады от различных пар интерферируют имея относительную фазу  $\phi(\omega) - \phi(\omega - \Omega)$ .

Конструктивная интерференция будет иметь место в случае выполнения условия периодичности фазы импульса накачки:

$$\phi(\omega) = \phi(\omega - \Omega)$$

Каким должен быть импульс, чтобы удовлетворять этому условию?

Импульсы с периодической модуляцией фазы синтезируются при помощи пространственных модуляторов света (например на жидких кристаллах). Рассмотрим использование гармонической маски.

Представим поле накачки в виде:

$$E(t) = B(t) \exp(i(a \sin \sigma t + \omega_0 t))$$

Спектр таких импульсов имеет вид гребёнки, состоящей из эквидистантных спектральных компонент ( $\omega_0 + n\sigma$  – центральная частота  $n$ -ой компоненты) и описывается выражением:

$$E(\omega) \propto \sum_n J_n(a) \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0 - n\sigma)^2 \tau_1^2}{2}\right]$$

Вычисление интеграла  $Q(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E_1(\omega') E_2^*(\omega' - \Omega) d\omega'$  приводит к следующему результату:

$$|Q(\sigma)| \propto \sum_{n,m} J_n(a) J_m(a) \exp\left\{-\frac{[(n-m)\sigma - \Omega]^2 \tau_1^2}{4}\right\} \quad \tau_1 > \sigma^{-1}$$

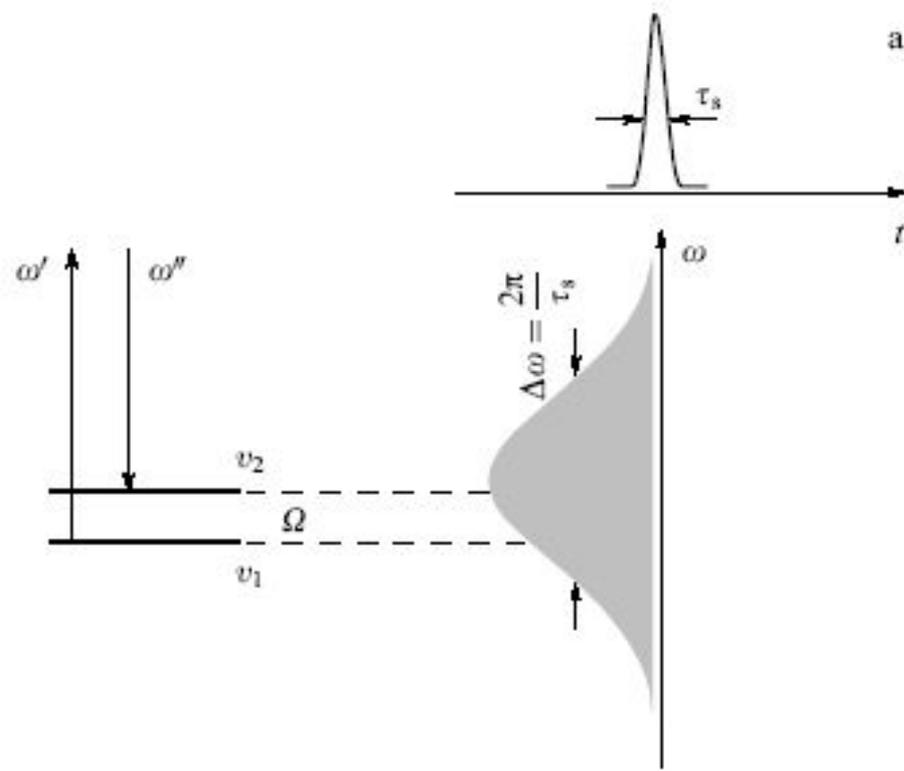
Условие резонансного возбуждения комбинационной моды с частотой  $\Omega$ :

$$(n - m)\sigma = \Omega$$

Это условие также соответствует максимальной селективности возбуждения комбинационно активных мод широкополосным полем сверхкороткого лазерного импульса.

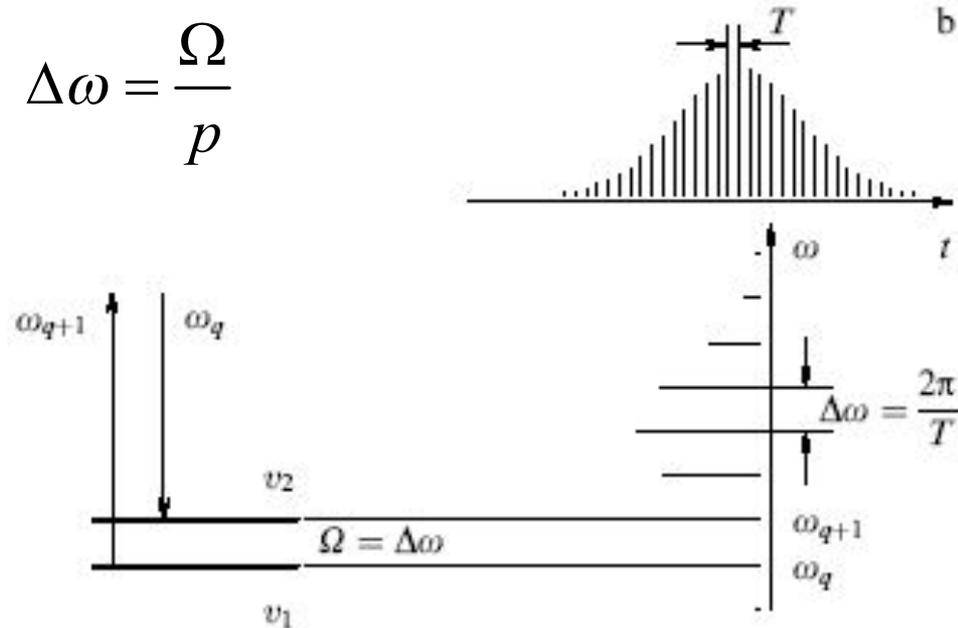
## Неселективное возбуждение комбинационно-активных колебаний с помощью короткого импульса с широким спектром.

В спектральном представлении резонансная последовательность фемтосекундных импульсов эквивалентна эквидистантному набору спектральных компонент интервал между которыми настроен точно в резонанс с комбинационной частотой.



Резонансное селективное возбуждение комбинационно-активных колебаний последовательностью коротких импульсов.

С физической точки зрения резонанс обусловлен тем, что при выполнении этого условия, фаза вынуждающей силы точно совпадает с фазой комбинационно-активных колебаний.



Для расчёта комбинационного отклика молекулярной системы представим обобщенную молекулярную координату  $Q$ , соответствующую колебательному, вращательному или иному типу движения, в виде:

$$Q(t) = \int_0^{\infty} h(\eta) F(t - \eta) d\eta$$

Для широкого класса молекулярных систем оптический отклик может быть описан в рамках модели демпфированного гармонического осциллятора приводящей к следующему выражению для функции Грина:

$$h(\eta) \propto e^{-\Gamma\eta} \sin(\bar{\Omega}\eta)$$

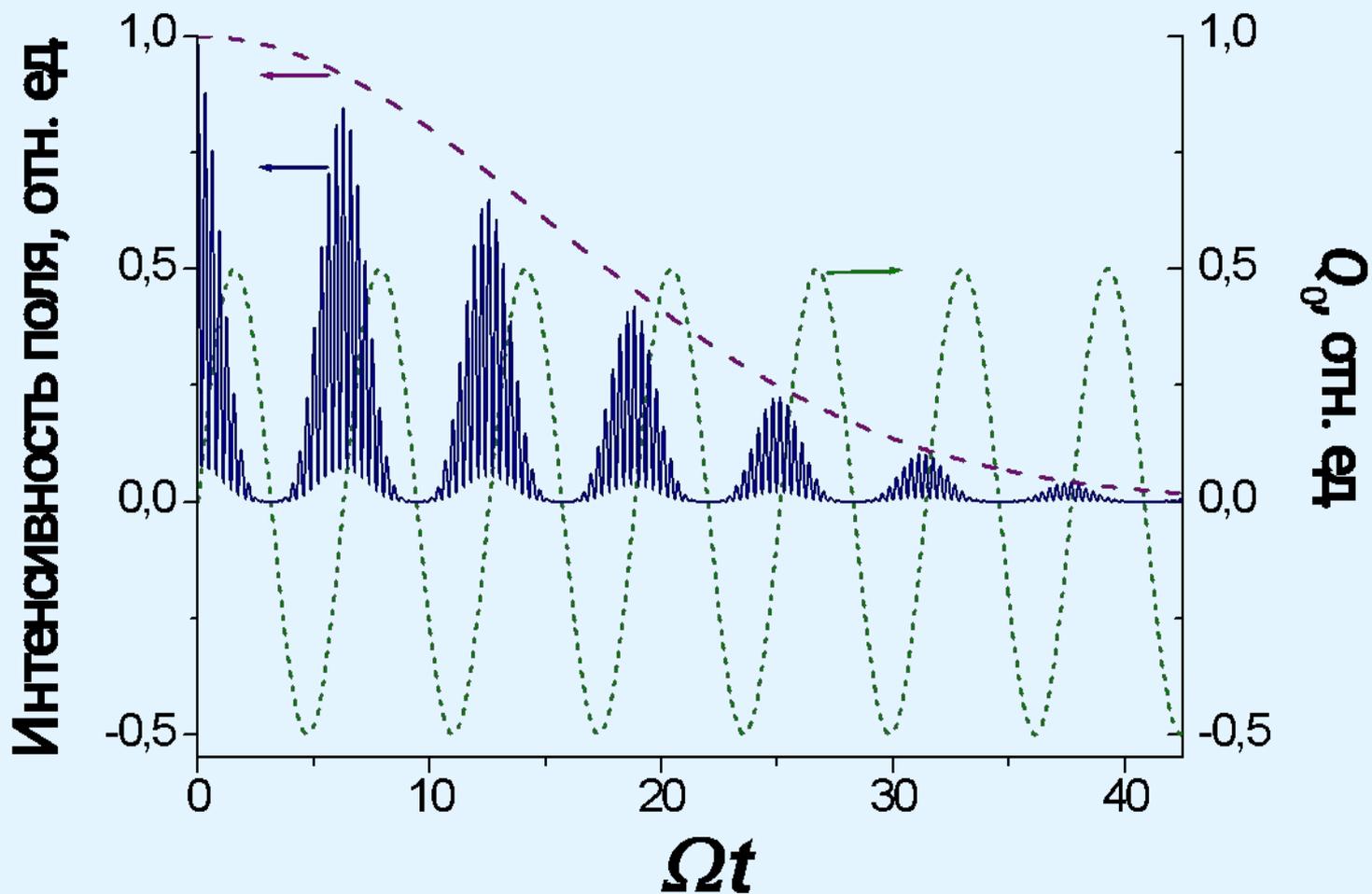
Вынуждающая сила определяется градиентом потенциала, описывающего взаимодействие рассматриваемой степени свободы молекулы, соответствующей обобщенной координате  $Q$ , со световым полем:

$$F = -\frac{\partial V}{\partial Q} = \frac{\partial \alpha}{\partial Q} E^2$$

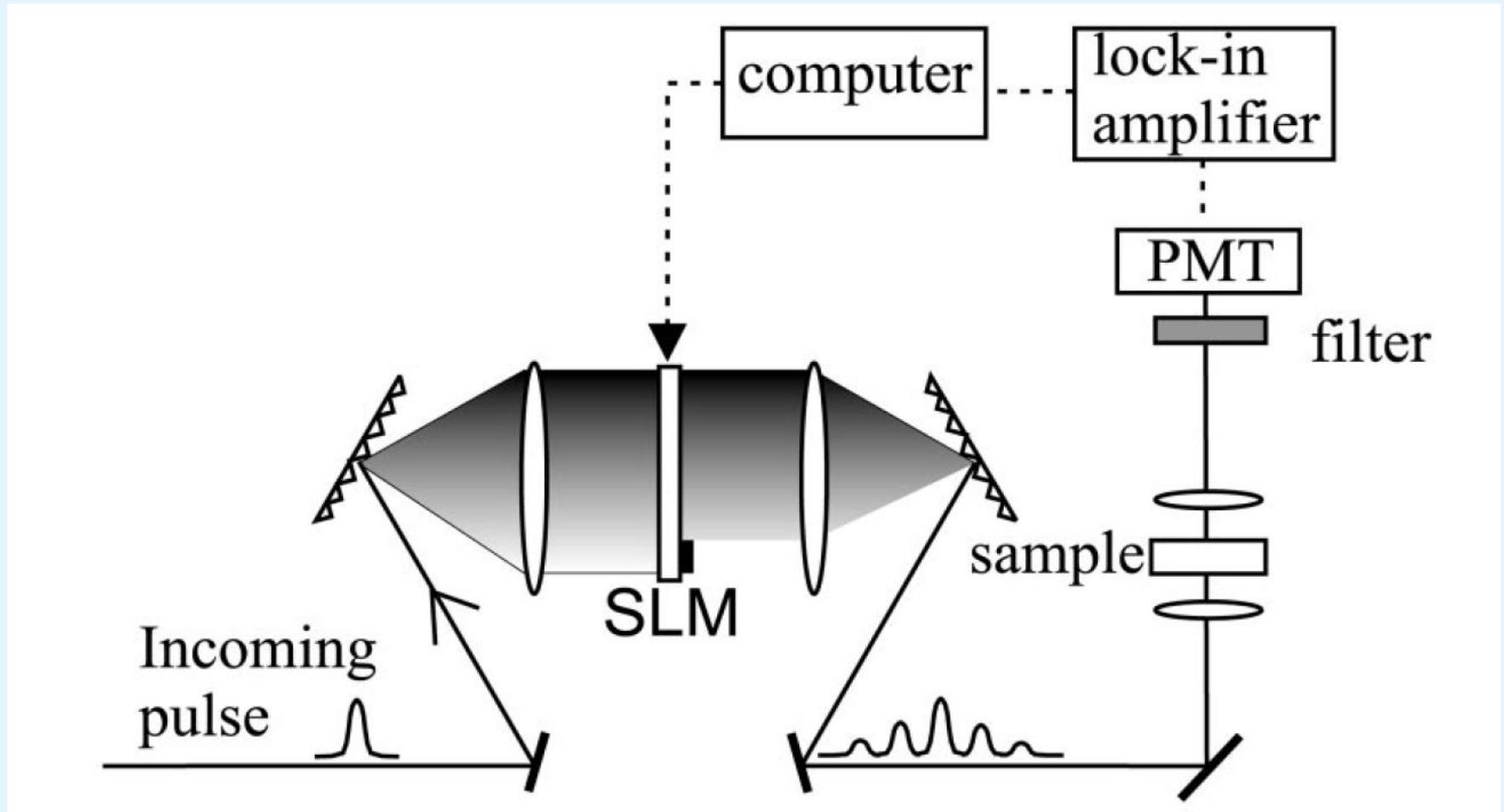
Для иллюстрации особенностей взаимодействия световых полей, модифицированных явлением модуляционной неустойчивости в световодах, рассмотрим поле вида:

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \left( a_1 \cos \omega_0 t + a_2 \cos(\omega_0 + \Omega)t + a_3 \cos(\omega_0 - \Omega)t \right)$$

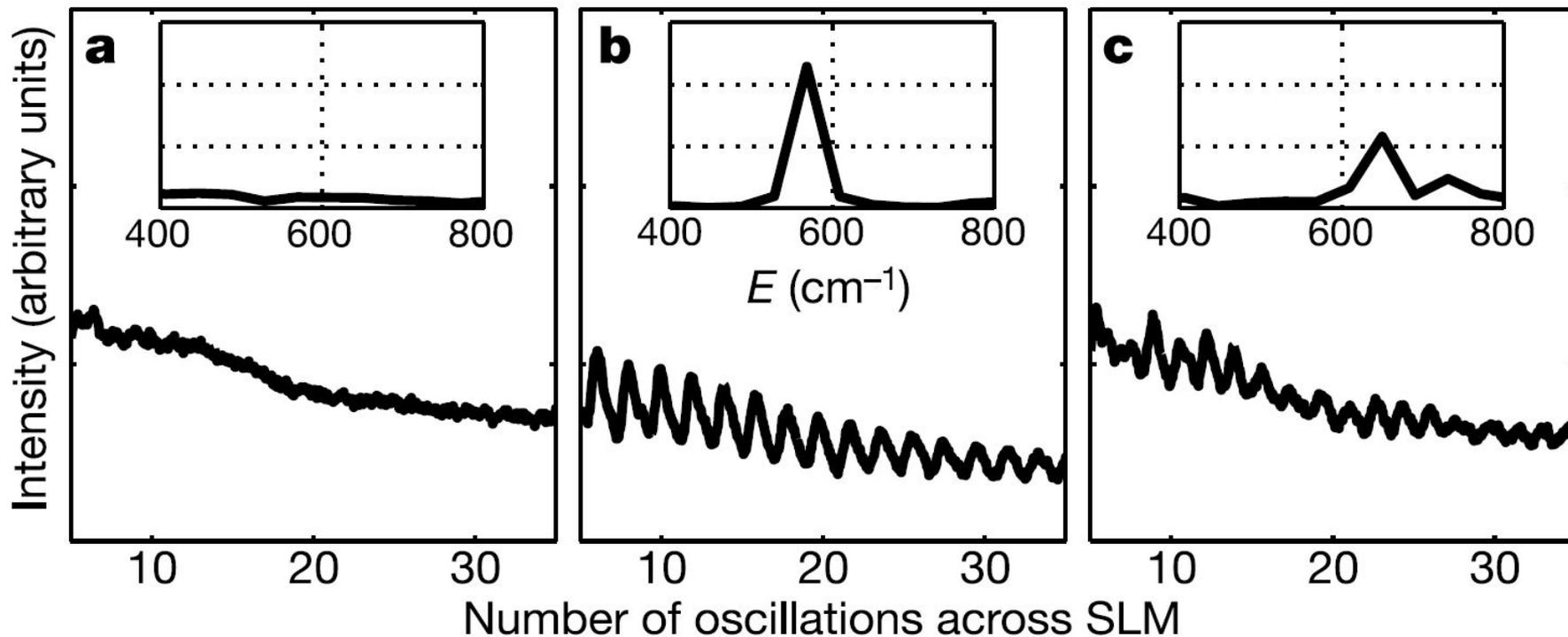
Вынуждающая сила  $F(t)$  соответствующая световому полю (сплошная линия)  
и обеспечивающая сфазированное возбуждение молекулярных колебаний  
 $Q(t)$



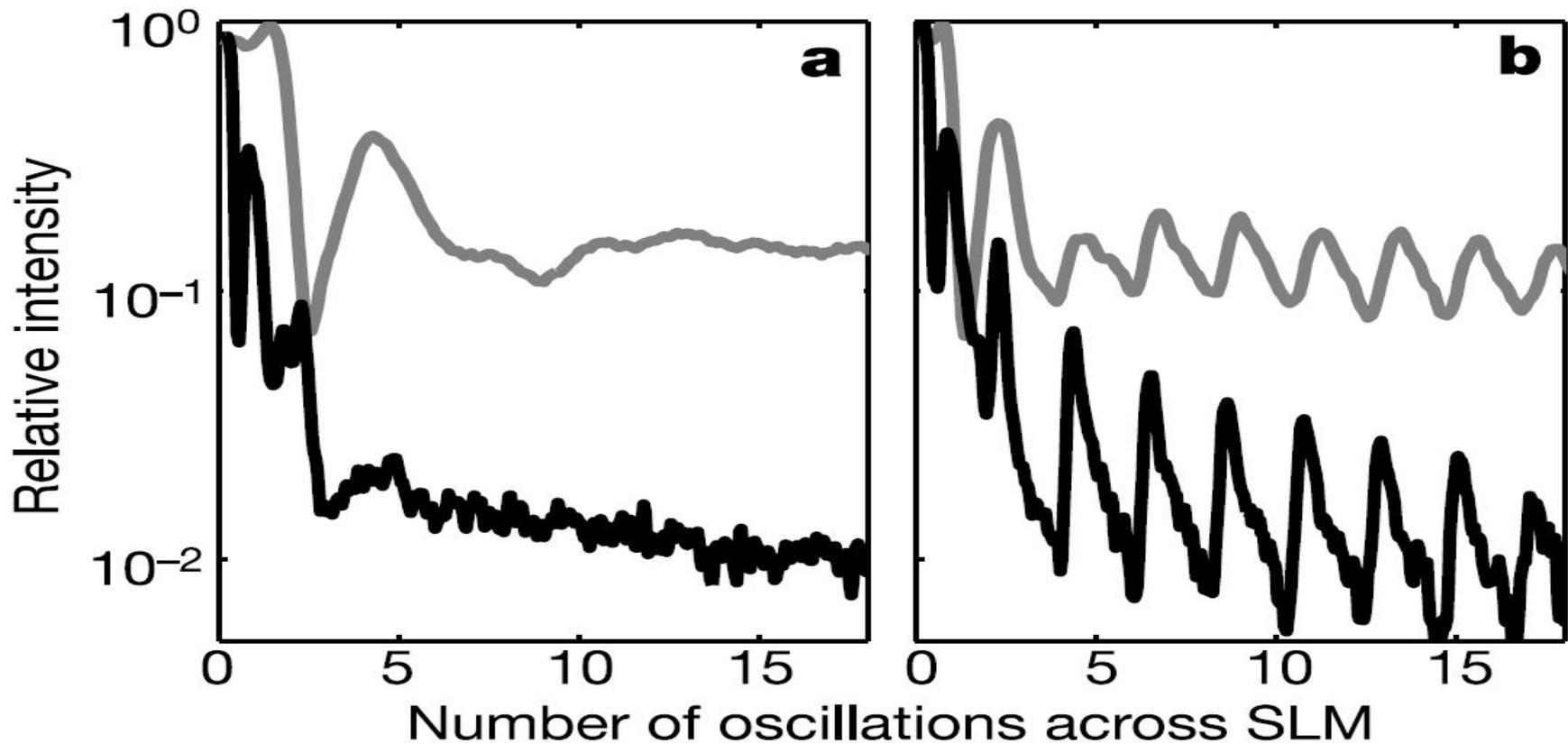
# Пространственный модулятор света SLM (жидких кристаллах).



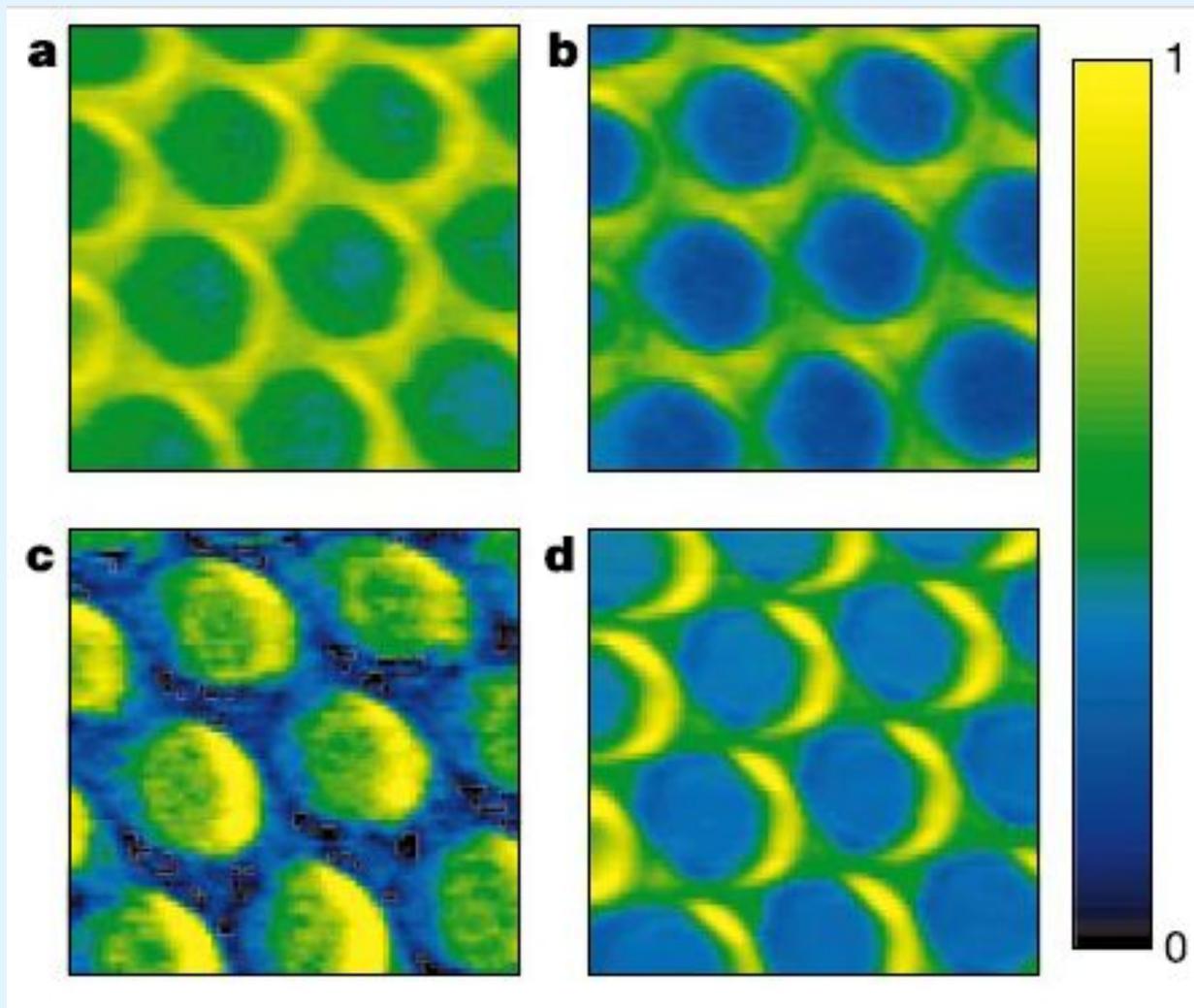
*Nirit Dudovich, Dan Oron, and Yaron Silberberg, Nature (2002)*



Экспериментальная однопучковая КАРС спектроскопия различных органических молекул. Интенсивность сигнала КАРС показана как функция числа периодов в пространственном модуляторе света для (a) метанола; (b) CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>; (c) (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>. На вставках показаны спектры, полученные преобразованием Фурье.



Демонстрация подавления нерезонансной составляющей КАРС-сигнала  
Метанол и  $\text{CH}_3\text{I}$



Фотографии капилляров заполненных  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  (резонанс на  $577\text{ cm}^{-1}$ ).

**Явление модуляционной неустойчивости позволяет еще более упростить схему и приготовить импульс, который способен самостоятельно возбудить исследуемый переход!**

# Четырёхволновые взаимодействия (ЧВВ)

Сохранение энергии

$$\omega_{p1} + \omega_{p2} = \omega_i + \omega_s$$

Сохранение импульса

$$\beta_{p1} + \beta_{p2} = \beta_i + \beta_s$$

**Вырожденное ЧВВ:**

$$2\omega_p = \omega_s + \omega_a$$

$$\Delta\beta = \beta_s + \beta_a - 2\beta_p = 0,$$

$$\beta_s \approx 2\gamma P + \beta(\omega_p) - \frac{\Omega^2}{1!} \cdot \left( \frac{\partial\beta}{\partial\omega} \right)_{\omega_p} + \frac{\Omega^2}{2!} \cdot \left( \frac{\partial^2\beta}{\partial\omega^2} \right)_{\omega_p} - \frac{\Omega^3}{3!} \cdot \left( \frac{\partial^3\beta}{\partial\omega^3} \right)_{\omega_p} + \frac{\Omega^4}{4!} \cdot \left( \frac{\partial^4\beta}{\partial\omega^4} \right)_{\omega_p} + \dots$$

$$\beta_a \approx 2\gamma P + \beta(\omega_p) - \frac{\Omega^2}{1!} \cdot \left( \frac{\partial\beta}{\partial\omega} \right)_{\omega_p} + \frac{\Omega^2}{2!} \cdot \left( \frac{\partial^2\beta}{\partial\omega^2} \right)_{\omega_p} + \frac{\Omega^3}{3!} \cdot \left( \frac{\partial^3\beta}{\partial\omega^3} \right)_{\omega_p} + \frac{\Omega^4}{4!} \cdot \left( \frac{\partial^4\beta}{\partial\omega^4} \right)_{\omega_p} + \dots$$

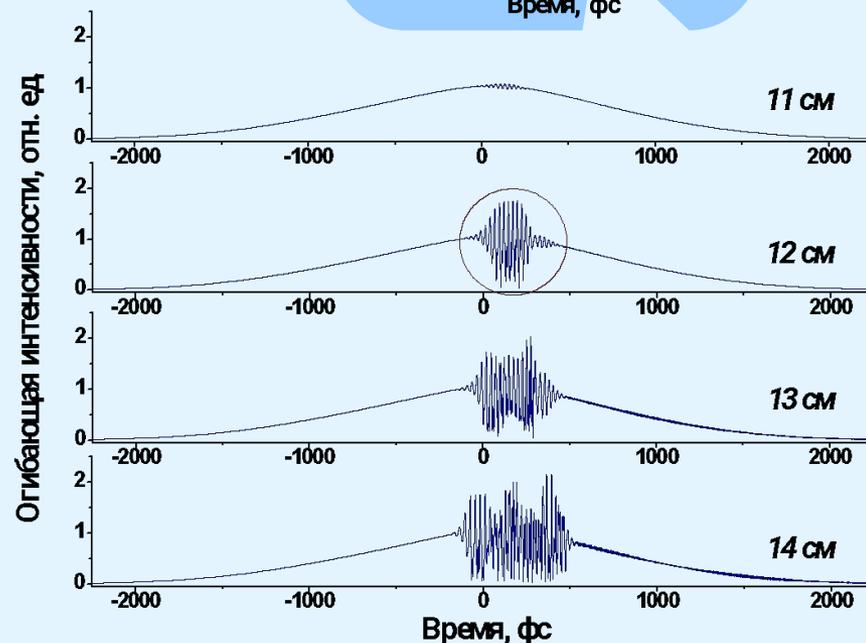
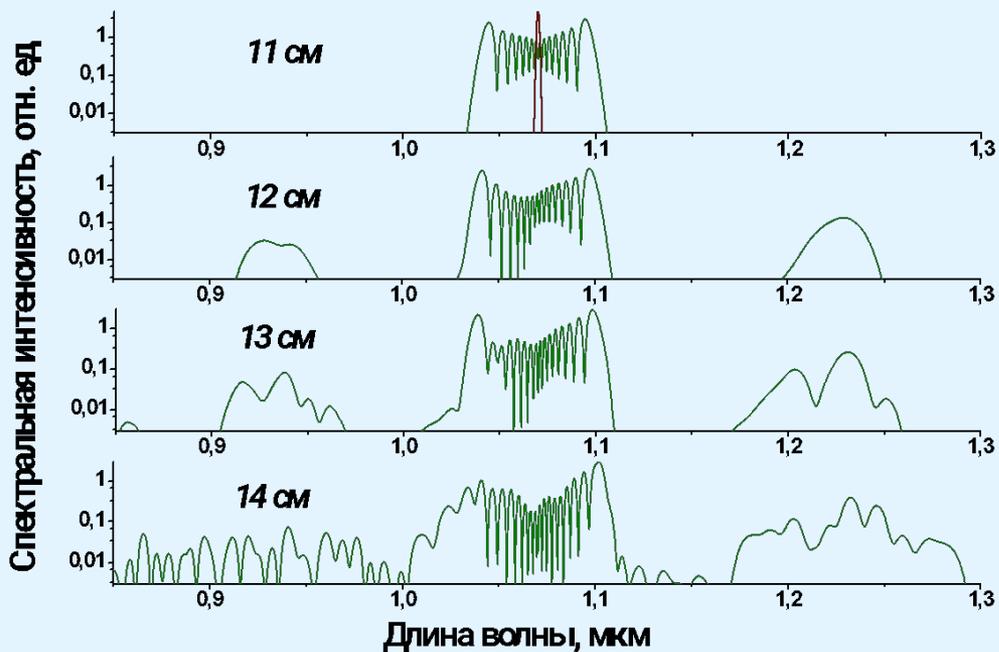
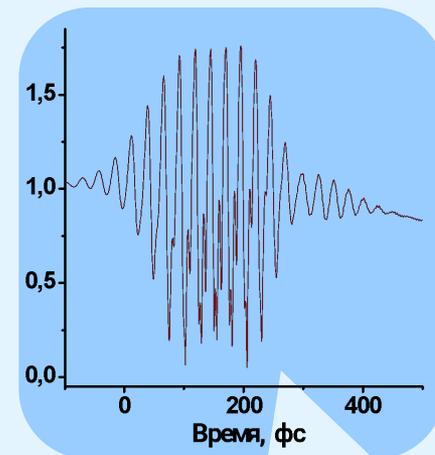
$$\Omega = \omega_a - \omega_p = \omega_p - \omega_s$$

$$\Delta\beta = 2\gamma P + \Omega^2 \left( \frac{\partial^2\beta}{\partial\omega^2} \right)_{\omega_p} + \frac{\Omega^4}{12} \left( \frac{\partial^4\beta}{\partial\omega^4} \right)_{\omega_p} + \frac{\Omega^6}{60} \left( \frac{\partial^6\beta}{\partial\omega^6} \right)_{\omega_p} + \dots = 0.$$

# Модуляционная неустойчивость в КАРС спектроскопии

Начальная длительность импульса **2 пс**

Начальная пиковая мощность **10 кВт**

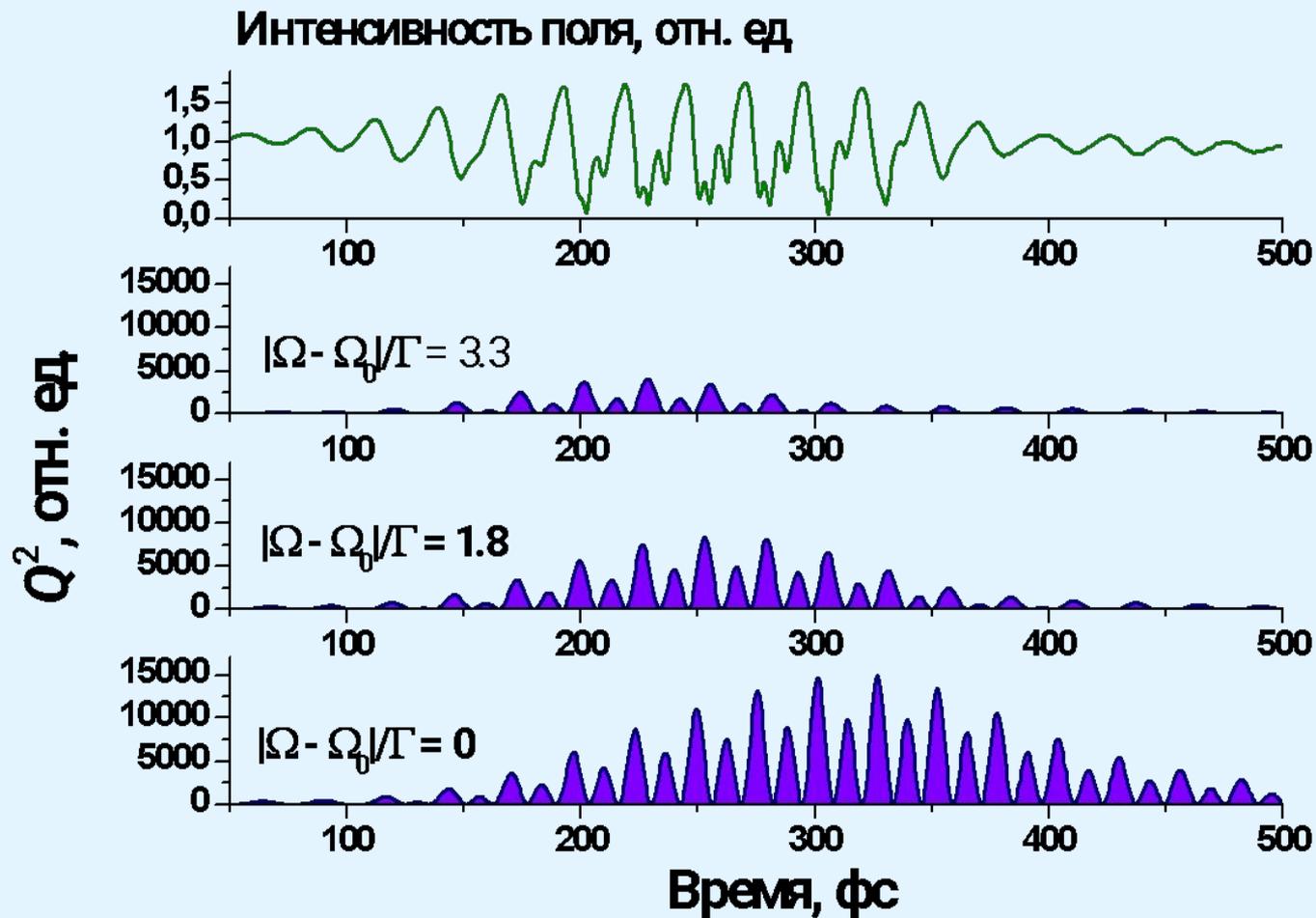


Сигнал КАРС генерируется на частоте:

$$\omega_{карс} = \omega_p + \Omega_o$$

Профиль фазы удовлетворяет условию:

$$\Phi(\omega) \approx \Phi(\omega - \Omega_o)$$



$$\frac{\Omega}{2\pi} = 50 \text{ ТГц}$$