

06
Широкополосная двумерная инфракрасная спектроскопия с регистрацией сигнала в видимой области спектра в процессе нелинейно-оптического преобразования частоты

© Е.А. Степанов^{1,2}, Г.Д. Иванов^{1,2}, А.Н. Жданов¹, А.А. Воронин^{1,2}, А.С. Шведов¹, И.В. Савицкий¹, А.А. Ланин^{1,2}, А.Б. Федотов^{1,2,¶}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

² Российский квантовый центр, 143025 Сколково, Россия

¶ e-mail: a.b.fedotov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 14.01.2023 г.

В окончательной редакции 10.06.2023 г.

Принята к публикации 04.08.2023 г.

В работе представлена техника широкополосной двумерной инфракрасной спектроскопии с регистрацией сигнала переносимого в видимую область спектра в процессе нелинейно-оптического преобразования частоты. Подобный подход позволяет отказаться от прямого измерения сигнала в среднем инфракрасном диапазоне детекторами, требующими применения криогенных технологий, и вместо этого использовать технологичные и недорогие многоканальные кремниевые линейные матрицы, обладающие высокой чувствительностью. Это позволяет уменьшить время измерения одного двумерного спектра на два порядка, что обеспечивает возможность проводить наблюдение быстрой временной динамики сложных молекулярных соединений. Применение схемы фазовой компенсации фоновой засветки позволяет почти на два порядка подавить шумы, возникающие из-за паразитного рассеяния, и в два раза повысить скорость измерений для обеих модальностей системы регистрации. Численное моделирование процесса взаимодействия полей накачки с исследуемой средой с использованием формализма матрицы плотности и анализом ее эволюции на основе решения уравнения Блоха-Редфилда позволило качественно воспроизвести особенности двумерного инфракрасного спектра поглощения неорганического соединения октакарбонилдикоальта.

Ключевые слова: двумерная инфракрасная спектроскопия, сверхкороткие импульсы среднего ИК диапазона, апконверсия.

DOI: 10.61011/OS.2023.08.56302.4531-23

Методика двумерной инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии с использованием сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона — это современный метод исследования быстрой динамики в сложных колебательных системах, в основе которого лежит нелинейное четырехволновое взаимодействие импульсного широкополосного ИК излучения с веществом [1–7]. Фемтосекундное временное разрешение в сочетании со спектральной селективностью и высоким пространственным разрешением позволяют использовать двумерную ИК спектроскопию в задачах характеристики быстро взаимопревращающихся веществ, регистрации сверхбыстрых процессов в сложных биологических и химических системах. Двумерная ИК спектроскопия позволяет получить больше информации об исследуемом веществе по сравнению с одномерными техниками, выявить связь между взаимодействующими модами, пронаблюдать временную эволюцию колебательных частот, определить влияние окружения на поведение отдельных элементов в составе сложных комплексов и в растворах [1–7].

Измерение двумерного ИК спектра осуществляется при помощи последовательности трёх сверхкоротких

лазерных импульсов среднего ИК диапазона с точно контролируемыми временными характеристиками. Наведенную нелинейную поляризацию третьего порядка в среде можно записать в виде [1,5]

$$P^{(3)}(t) \propto \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) E(t - \tau_3) \times \\ \times E(t - \tau_3 - \tau_2) E(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1), \tag{1}$$

где $R(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$ — функция отклика третьего порядка, определение которой и является принципиальной задачей нелинейной спектроскопии. Двумерная спектроскопия позволяет измерить её с наибольшей полнотой, используя последовательность из трёх сверхкоротких импульсов, минимизирующих влияния свёртки на результат. Поле накачки может быть представлено в виде последовательности дельта-импульсов:

$$E(t) = E_3 \delta(t) e^{\pm i\omega t \mp ikr} + E_2 \delta(t + t_2) e^{\pm i\omega t \mp ikr} + \\ + E_1 \delta(t + t_2 + t_1) e^{\pm i\omega t \mp ikr}, \tag{2}$$

где первые два импульса E_1 и E_2 , отстающие друг от друга на время t_1 , называются импульсами накачки,

третий импульс E_3 , задержанный относительно накачки на время ожидания t_2 , называется пробным или зондирующим импульсом. Приближение дельта-импульсов справедливо, когда характерные времена функции отклика в исследуемом диапазоне частот много больше длительности импульсов. В реализуемой схеме двумерной ИК фурье-спектроскопии это условие выполняется, поскольку длительности импульсов составляют десятки фемтосекунд, тогда как характерные времена эволюции колебательных состояний молекул лежат в диапазоне от сотен фемтосекунд до десятков пикосекунд. Подстановка поля в виде (2) в уравнение (1) с учётом заданной последовательности импульсов ($E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_3$) и определённого направления детектирования сигнала позволяет получить нелинейный сигнал, пропорциональный функции отклика третьего порядка:

$$P^{(3)}(t) \propto E_1 E_2 E_3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \times \\ \times \delta(t - \tau_3) \delta(t + t_2 - \tau_3 - \tau_2) \times \\ \times \delta(t + t_1 + t_2 - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) \propto R(t, t_2, t_1). \quad (3)$$

Для детектирования нелинейный сигнал смешивается с четвёртым, дополнительным, фемтосекундным импульсом, называемым локальным осциллятором, задержанным относительно пробного импульса на время t_3 . Таким образом, в приближении дельта-функций детектируемый сигнал $S(t_3, t_2, t_1)$ на выходе из исследуемой среды оказывается прямо пропорционален функции отклика $R(t_3, t_2, t_1)$. Интерпретация функции отклика третьего порядка в частотном представлении более понятна и информативна, поэтому для визуализации двумерного спектра проводят двумерное преобразование Фурье по переменным t_1 и t_3 . Получающийся двумерный спектр несет в себе информацию о связях между возбуждаемыми и детектируемыми частотами при взаимодействии излучения с веществом, при этом варьирование задержки t_2 пробного импульса позволяет получать „моментальные снимки“ для наблюдения динамики состояния молекул исследуемого вещества:

$$S(\omega_3, t_2, \omega_1) = \int_0^\infty \int_0^\infty S(t_3, t_2, t_1) e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_3 t_3} dt_1 dt_3 = \\ = \int_0^\infty \int_0^\infty iR(t_3, t_2, t_1) e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_3 t_3} dt_1 dt_3. \quad (4)$$

Экспериментальные измерения в настоящей работе выполнены в одной из наиболее распространённых схем регистрации двумерного ИК спектра поглощения с фемтосекундным временным разрешением [8], в основе которой лежит ИК интерферометр Майкельсона, а импульсы взаимодействуют с образцом в геометрии „накачка-зондирование“ (рис. 1). В такой геометрии нелинейный отклик распространяется строго в направлении пробного импульса, причём последний выступает

в роли локального осциллятора ($t_3 = 0$). Для измерения одного двумерного спектра необходимо просканировать в некотором диапазоне задержку t_1 при фиксированном времени ожидания t_2 (на рис. 1, *b* изображена последовательность импульсов, падающих на исследуемый образец). Фурье-преобразование проводится только по переменной t_1 , а для получения спектра вдоль оси ω_3 излучение нелинейного отклика раскладывается в спектр при помощи монохроматора.

Фемтосекундный импульс среднего ИК диапазона формируется в лазерной системе, построенной на основе килогерцового регенеративного Ti:Sapphire-усилителя чирпированных импульсов с последующим понижением частоты в оптическом параметрическом усилителе и генераторе разностной частоты на кристалле GaSe [9,10]. Выходной импульс лазерной системы длительностью 60–100 fs перестраивается в широком диапазоне длин волн от 3 до 11 μm , достигая максимальной энергии 25 μJ (на центральной длине волны 3–5 μm). Этот импульс разделяется на две неравные реплики светоделителем из селенида цинка с небольшим клином (30°). Слабое отражение с энергией около 200 nJ используется в качестве пробного пучка, а более мощный прошедший пучок заводится в интерферометр Майкельсона, где формируется пара импульсов накачки с регулируемой задержкой t_1 . Эта задержка определяется с высокой точностью квадратурным детектором по интерферограмме, формируемой в том же интерферометре высококогерентным He-Ne-лазером. Пробный импульс проходит через собственную независимую автоматизированную линию задержки (t_2), после чего все три ИК импульса фокусируются на образец внеосевым параболическим зеркалом (PM1). После прохождения сквозь исследуемый образец импульсы накачки регистрируются ИК МСТ-диодом D1, а спектр зондирующего импульса исследуется либо напрямую в ИК диапазоне при помощи монохроматора и охлаждаемого жидким азотом МСТ-диода, либо в видимом диапазоне после нелинейно-оптического преобразования частоты в процессе генерации суммарной частоты с опорным импульсом.

Теоретическое предельное разрешение „спектра возбуждения“ (вдоль горизонтальной оси двумерного ИК спектра) определяется диапазоном сканирования задержки t_1 между плечами интерферометра накачки. Так, для получения разрешения порядка одного обратного сантиметра необходимо просканировать задержку в диапазоне 30 ps. Для восстановления исследуемых высокочастотных компонент нелинейного спектра расстояние между отдельными моментами дискретизации не должно превышать половину длины волны излучения, а с учётом потери половины „выстрелов“ лазера на определение и вычитание фоновой засветки при использовании оптического прерывателя — четверти длины волны. Совместно с относительно небольшой частотой повторения импульсов лазерной системы (1 kHz) это накладывает ограничение на максимальную скорость сканирования задержки t_1 и приводит к тому, что на

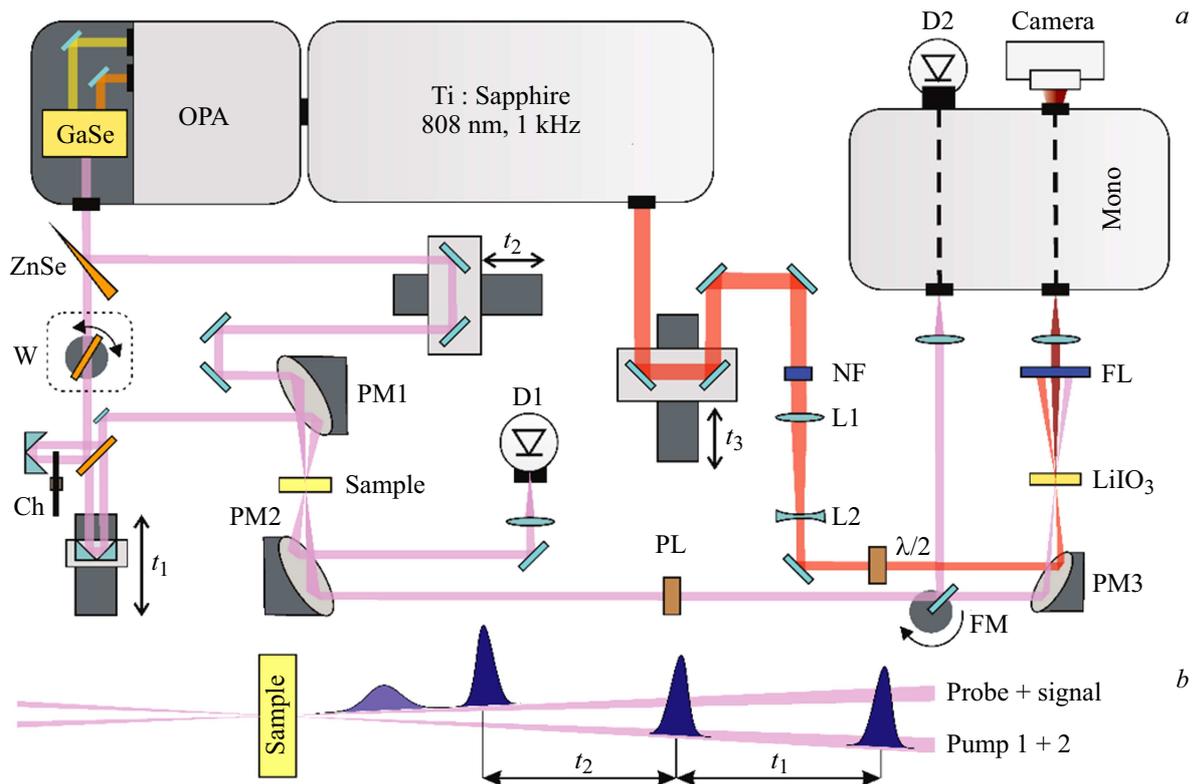


Рис. 1. (а) Схема двумерного ИК спектрометра на базе интерферометра Майкельсона с использованием нелинейно-оптического кристалла для переноса излучения в видимую область спектра. Ch — чоппер (оптический прерыватель), W — вобблер, D1, D2 — МСТ-детекторы, NF — узкополосный фильтр, PL — поляризатор, FL — фильтр высоких частот, Mono — монохроматор, Camera — килогерцовая кремниевая линейная матрица, L1-2 — уменьшающий телескоп, PM1-3 — параболическое зеркало, FM — подвижное зеркало. (б) Последовательность ИК импульсов, падающих на исследуемый образец: t_1 — задержка между импульсами накачки, t_2 — задержка между вторым импульсом накачки и зондирующим импульсом.

одно сканирование затрачивается не менее 10 с. Таким образом в реализации схемы с прямым детектированием одноэлементным ИК детектором на измерение двумерной карты разрешением 100×100 точек со спектральным разрешением порядка одного обратного сантиметра затрачивается около 10 мин.

Пик спектральной плотности мощности излучения абсолютно чёрного тела при комнатной температуре приходится на длину волны порядка $10 \mu\text{m}$, поэтому для прямого детектирования излучения в среднем ИК диапазоне ($3\text{--}10 \mu\text{m}$) прибегают к охлаждению детектора до температуры жидкого азота, что существенно удорожает и усложняет детектор, который может быть выполнен как в одноканальном, так и многоканальном виде. Для повышения скорости работы системы нами реализована альтернативная методика спектрального анализа пробного ИК импульса на основе нелинейно-оптического переноса частоты исследуемого сигнала в видимую область спектра — апконверсии (от англ. up-conversion). Использование такого подхода позволяет применять более эффективные и быстрые кремниевые ПЗС-матрицы и линейки для регистрации спектра сразу во всём интересующем диапазоне частот, в результате чего на два порядка сокращается время сбора данных

одного двумерного спектра. Это открывает возможности исследования процессов протекания быстрых химических и биологических реакций в режиме реального времени. В процессе переноса спектра в видимую область в нелинейно-оптическом кристалле также удастся избежать шумов, присущих фотодиодам, регистрирующим излучение в среднем ИК диапазоне. Фотон исследуемого излучения при этом не поглощается веществом, а преобразуется в области прозрачности нелинейно-оптического материала на квадратичной нелинейности $\chi^{(2)}$. В соответствии с законом теплового излучения Кирхгофа поглощение среды, находящейся в термодинамическом равновесии, равно её излучению, а значит, прозрачная в среднем ИК диапазоне нелинейная среда, находящаяся при комнатной температуре, не будет излучать дополнительные тепловые фотоны, внося искажения в преобразуемое исследуемое излучение.

Для преобразования излучения в спектральном диапазоне $3\text{--}6 \mu\text{m}$ при смешении с chirпированным импульсом накачки Ti:Sapphire-лазерной системы наиболее привлекательными оказываются кристаллы MgO:LN и LiIO₃, обладающие широким фазовым синхронизмом процесса генерации суммарной частоты в области центральной длины волны 4 и $5 \mu\text{m}$ соответственно (рис. 2).

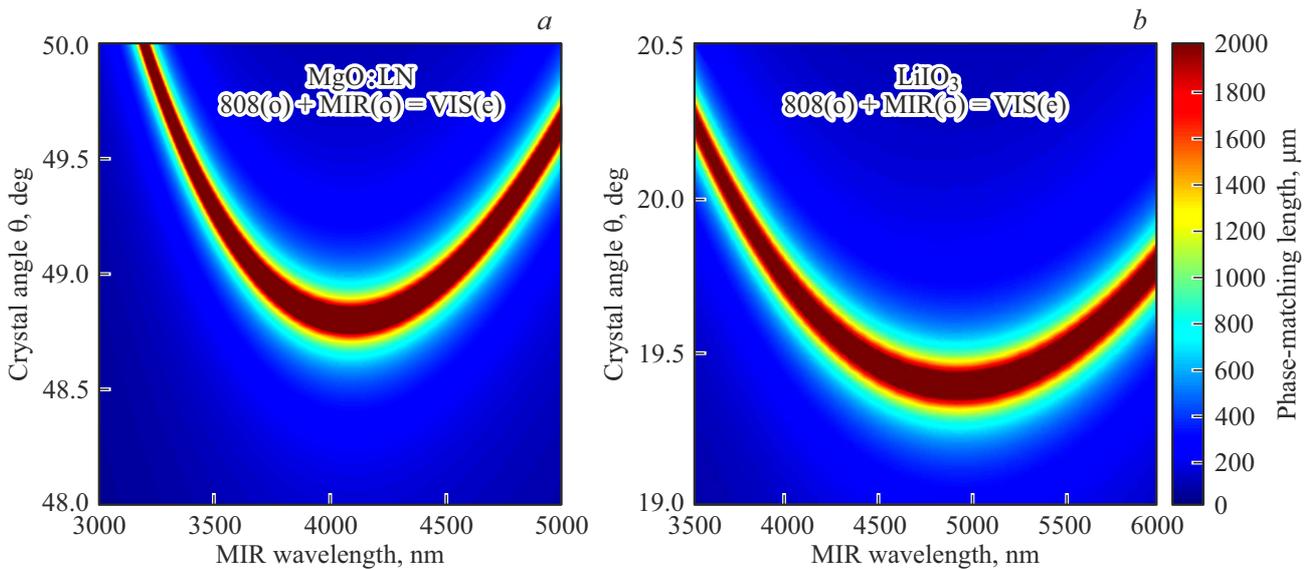


Рис. 2. Двумерная карта длин фазового синхронизма процесса генерации суммарной частоты при смешении излучения в среднем ИК диапазоне с импульсом накачки на центральной длине волны 808 nm в кристаллах MgO:LN (a) и LiIO₃ (b) в зависимости от длины волны и ориентации кристалла.

Это позволяет, с одной стороны, проводить корреляционные измерения в более широком спектральном диапазоне, перекрывая все интересующие моды исследуемой молекулярной системы, а с другой стороны, использовать более длинные кристаллы, компенсируя их относительно низкую лучевую стойкость, для повышения эффективности преобразования. Для преобразования ИК спектра, лежащего в диапазоне $2000\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$, в настоящей работе применяется кристалл LiIO₃ толщиной $500\ \mu\text{m}$, вырезанный под углом $\theta = 21.5^\circ$ и $\varphi = 0^\circ$.

Пикосекундный импульс накачки на центральной длине волны 808 nm берётся из неиспользуемого отражения несжатого импульса в нулевой порядок дифракционной решётки компрессора регенеративного усилителя чирпированных импульсов. Далее пучок проходит через узкополосный фильтр (NF на рис. 1) с полосой пропускания шириной 3 nm для удаления участвующих в преобразовании спектральных компонент и, соответственно, уменьшения лучевой нагрузки на нелинейный кристалл. Для согласования размеров перетяжек исследуемого и опорного излучения после узкополосного фильтра установлен сжимающий телескоп, образованный фокусирующей и рассеивающей линзами (L1 и L2 на рис. 1), благодаря которому в фокусе 150 mm внеосевого параболического зеркала перетяжки скрещиваемых пучков равны, их диаметр составляют $150\ \mu\text{m}$, что позволяет достичь высокой эффективности нелинейно-оптического преобразования. Избыточная энергия пикосекундного импульса ослаблялась набором нейтральных фильтров до максимального значения пиковой интенсивности, при котором ещё не происходит оптический пробой кристалла, составляющего около $0.7 \cdot 10^9\ \text{W/cm}^2$. Энергия пробного импульса на центральной длине вол-

ны $5\ \mu\text{m}$ после образца составила 150 nJ, а импульса на суммарной частоте (на длине волны около 700 nm) — 2.4 nJ. Таким образом, эффективность преобразования составила около 11% по числу фотонов.

В результате апконверсии ИК излучения в видимую область при смешении с пикосекундным импульсом на центральной длине волны 808 nm спектр основных линий поглощения раствора октакарбонилдикообальта в диапазоне $2000\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$ переносится в спектральную область шириной всего 4 nm — от 691.5 до 695.5 nm (рис. 3, a). Для регистрации такого узкого спектра в видимой области с разрешением как минимум 100 точек был использован монохроматор M522 „SolarLS“ с решёткой 1200 1/mm. Вместо выходной щели за монохроматором устанавливалась высокоскоростная линейная камера TCN-1209-U „Mightex“, позволяющая синхронно с внешним триггером регистрировать 12-ти битное изображение размером 1×2048 точек на частоте 1000 кадров в секунду с минимальным временем экспозиции 0.3 ms. Размер пикселя матрицы данной камеры составляет $14\ \mu\text{m}$, что в сочетании с обратной линейной дисперсией монохроматора, равной 1.4 nm/mm, позволяет добиться спектрального разрешения 0.02 nm. Для сбора данных, синхронизации и управления лазерной системой используется универсальный модуль АЦП-ЦАП NI USB-6356 (BNC) „National Instruments“, программное обеспечение написано в среде LabVIEW и оптимизировано для многоядерной обработки непрерывного большого потока данных от камеры и детекторов, работающих на кГц частоте.

В качестве образца для отработки техники регистрации двумерного ИК спектра с нелинейно-оптическим преобразованием частоты нами был выбран использо-

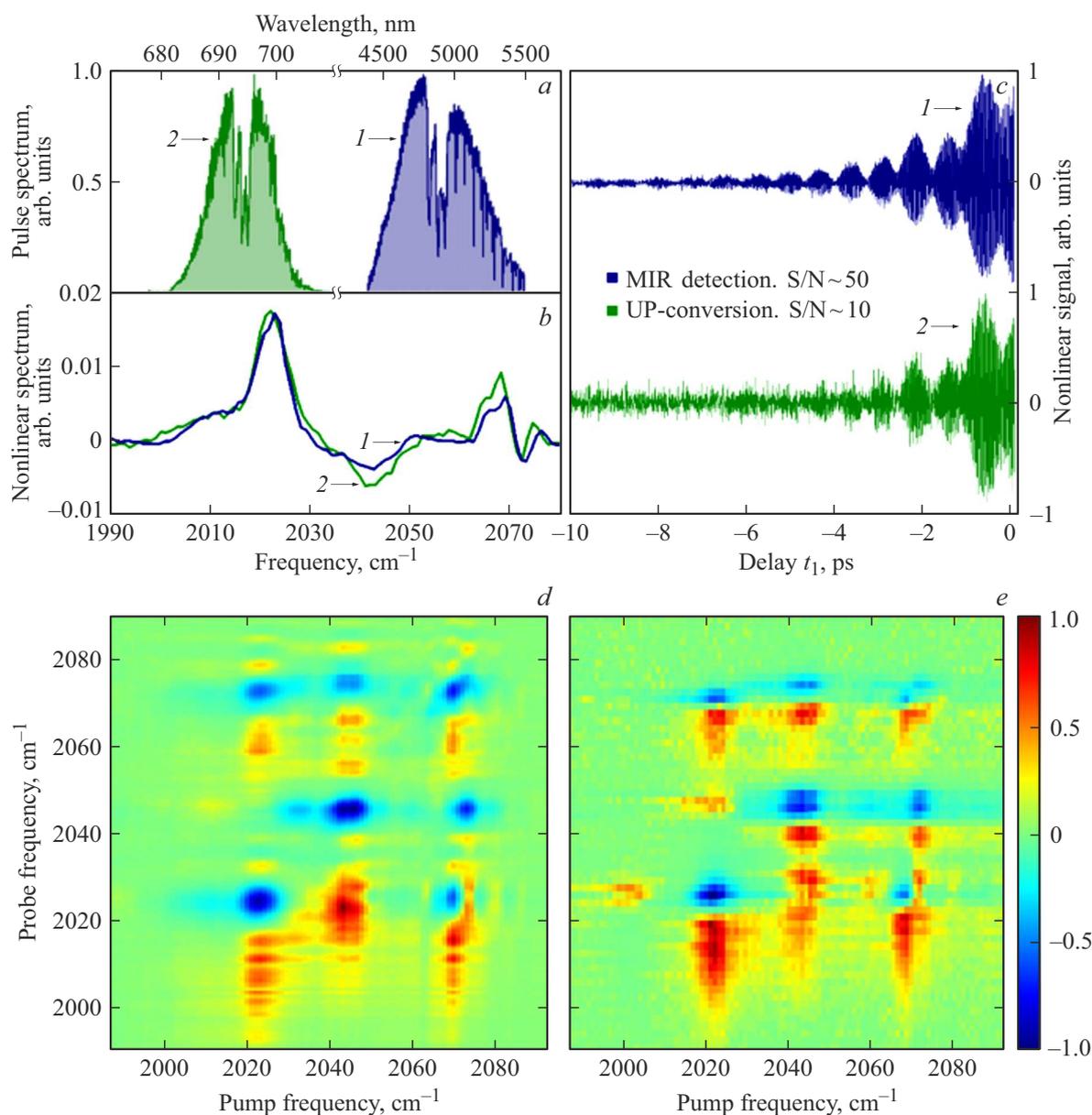


Рис. 3. (a) Спектр ИК импульса за кюветой с образцом, измеренный в ИК диапазоне (синяя кривая, 1) и после апконверсии (зелёная кривая, 2). (b) Нелинейный спектр октакарбонилдикообальта на длине волны детектирования 4942 nm и соответствующий ему сигнал (c), детектируемый МСТ-диодом (синие кривые, 1) и одним элементом килогерцовой кремниевой линейной матрицы (зелёные кривые, 2). (d) Двумерный ИК спектр октакарбонилдикообальта, измеренный за однократное сканирование задержки t_1 с использованием метода апконверсии излучения в видимую область спектра и с прямым детектированием излучения в среднем ИК диапазоне МСТ-диодом, охлаждаемым жидким азотом (e).

ванный ранее [10] карбонильный комплекс кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Спектр этого соединения в растворе гексана имеет ярко выраженные линии поглощения вблизи 2000 cm^{-1} (что соответствует длине волны около $5 \mu\text{m}$). В растворе алканов октакарбонилкобальта находится в двух устойчивых состояниях, соответствующих разным изомерам [10–12]. ИК спектр каждого изомера содержит в себе несколько полос поглощения CO на немного отличающихся частотах, соответствующих различным колебательным модам. Это приводит к возникновению

недиагональных пиков в двумерном спектре, связанных как с перераспределением энергии внутри одного изомера, так и с изменением состояния молекулы и переходом её из одного изомера в другой уже после возбуждения колебания фемтосекундным лазерным импульсом. Это свойство позволяет использовать карбонильный комплекс кобальта как удобный тестовый образец для оптимизации процедуры регистрации и обработки нелинейного сигнала для формирования двумерного спектра. Исследуемое вещество в жидком состоянии помещается в

кювету, состоящую из двух оптических окон из фторида кальция, между которыми расположена калиброванная фторопластовая проставка толщиной от 50 до 1000 μm . Малая толщина кюветы позволяет повысить отношение эффективности нелинейного процесса, происходящего лишь в фокальном объёме вблизи перетяжки пересекающихся пучков, к линейному поглощению во всём экспонируемом объёме вещества. Также с уменьшением толщины кюветы расширяется диапазон углов, в которых выполняются условия фазового синхронизма для нелинейного сигнала, возникающего в результате четырёхволнового взаимодействия. Концентрация раствора карбонила кобальта в эталонном гексане подбиралась таким образом, чтобы значение оптической плотности на длине волны, соответствующей наибольшему поглощению в области 2000 cm^{-1} , составляло около единицы при толщине исследуемого слоя жидкости около 100 μm .

На рис. 3, *d–e* представлены результаты измерения двумерного ИК спектра поглощения октакарбонилдикообальта двумя различными методами: при помощи прямого детектирования излучения МСТ-диодом, охлаждённым жидким азотом (рис. 3, *d*), а также методом нелинейно-оптического преобразования частоты в видимый диапазон частот (рис. 3, *e*). За счёт использования многоканальной линейной матрицы последний метод даёт существенный выигрыш в скорости измерения, однако проигрывает охлаждённому до криотемператур ИК диоду в отношении сигнал/шум. Нормированная зависимость нелинейного сигнала диода на фиксированной длине волны $\lambda = 4942\text{ nm}$ от задержки t_1 и соответствующая ей зависимость сигнала одного пикселя камеры после преобразования частоты представлена на рис. 3, *c*. Вычисленное отношение среднеквадратичного сигнала к среднеквадратичному шуму при большой задержке у одного пикселя оказывается примерно в 5 раз ниже, однако в общей картине данный недостаток компенсируется высокой плотностью пикселей камеры, превышающей реальное оптическое разрешение метода.

Применение специальной оконной функции при обработке нелинейного сигнала с достаточно высоким отношением сигнал/шум позволяет существенно увеличить спектральное разрешение метода вдоль оси накачки. Оконная функция подбирается таким образом, чтобы скомпенсировать затухание сигнала с ростом задержки (в данном случае была применена экспоненциальная функция вида $\exp(-t/a - (t - t_{\text{max}})^2/b)$ (синяя кривая на рис. 4). Однако при реализации данного подхода значительно уменьшается отношение сигнал/шум — для изображенного на рис. 4 сигнала это соотношение уменьшилось в 10 раз до значения порядка 1. Поэтому при построении двумерного спектра были усреднены результаты 10 измерений, занявших не более 2 min. В результате применения оконной фильтрации сигнала удалось разрешить близлежащие колебательные линии октакарбонилдикообальта на частотах 2044 и 2049 cm^{-1} вдоль оси накачки (рис. 4, *a*).

При этом вдоль оси детектирования разрешить эти отдельные колебания не удалось, так как разрешение вдоль двух осей на двумерном графике определяется принципиально разными элементами схемы: разрешение спектра накачки (фурье-преобразование) зависит от эффективного диапазона сканирования задержки t_1 , при котором затухающий нелинейный сигнал ещё различим на фоне шумов, в то время как разрешение вдоль оси детектирования определяется характеристиками спектрального прибора (монохроматора и линейной камеры) и спектральной шириной опорного излучения, участвующего в процессе апконверсии. Так, использование широкополосного chirпированного импульса в качестве опорного приводит к тому, что в результате сложения его с исследуемым нелинейным сигналом происходит спектральное уширение линий: медленно затухающий ИК сигнал (длительностью более 10 ps) взаимодействует с различными спектральными компонентами chirпированного импульса накачки, разнесёнными во времени. Данный недостаток методики может быть преодолен на стадии обработки данных методом деконволюции измеренного спектра с учётом известной фазовой модуляции опорного импульса [13].

Альтернативный подход заключается в осуществлении нелинейно-оптического преобразования с диспергированным пучком ИК излучения, при котором спектральное разрешение определяется свойствами спектрального прибора в среднем ИК диапазоне и не зависит от ширины спектральной полосы опорного импульса [14].

В процессе регистрации двумерного спектра на детектор попадает не только излучение пробного импульса и нелинейного отклика исследуемого вещества, но и частично рассеянная на неоднородностях образца и поверхности кюветы накачка, распространяющаяся в том же направлении, что и пробный импульс. С учётом того, что импульсы накачки, как правило, имеют на порядок большую интенсивность, интерференция даже малой их доли с пробным импульсом приводит к существенной фоновой засветке, которая на двумерных спектрах выглядит как полоса вдоль диагонали изображения. Если интерес для исследования представляют только недиагональные пики двумерного спектра, то данную засветку можно игнорировать, в противном случае необходимо использовать дополнительные методы для её определения и вычитания. Детектируемый сигнал с точностью до первого порядка малости состоит из четырёх основных слагаемых:

$$S \propto E_{\text{probe}}^2 + E_{\text{probe}}E_{\text{NL}} + E_{\text{probe}}E_{\text{pump1}} + E_{\text{probe}}E_{\text{pump2}},$$

где E_{probe}^2 и $E_{\text{probe}}E_{\text{pump2}}$ исчезают после преобразования Фурье по задержке t_1 , так как не зависят от неё, $E_{\text{probe}}E_{\text{NL}}$ — полезный сигнал, а $E_{\text{probe}}E_{\text{pump1}}$ — фоновая засветка, которую необходимо удалить из спектра. В простейшем случае для этого применяется механический прерыватель (чоппер — Ch на рис. 1, *a*), устанавливаемый в неподвижное плечо интерферометра

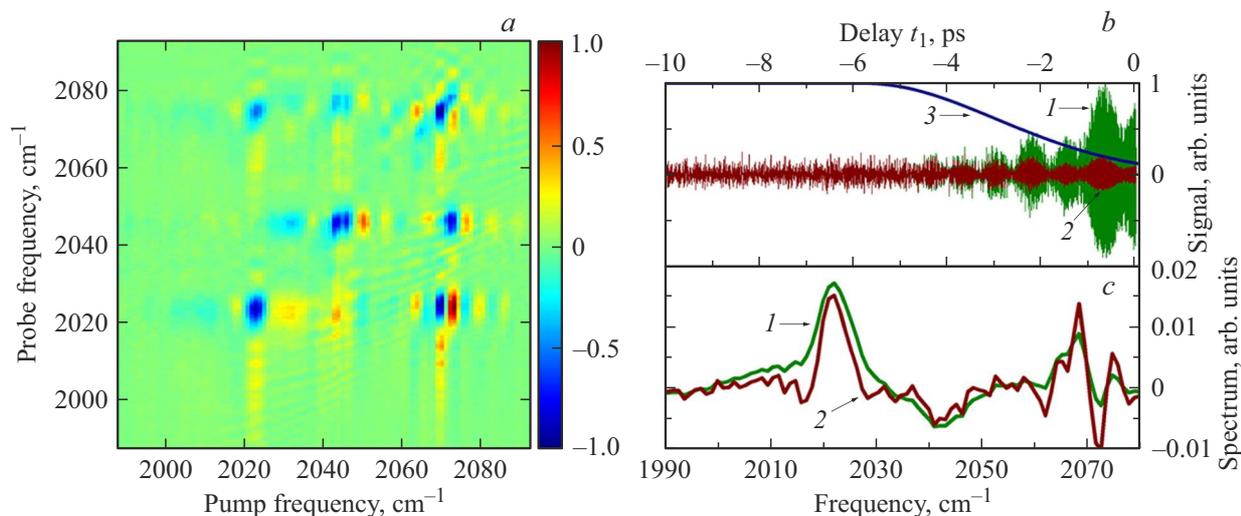


Рис. 4. (а) Двумерный ИК спектр октакарбонилдикообальта, вычисленный с применением оконной функции. (б) Нелинейный сигнал на длине волны 4942 нм до (зелёная кривая, 1) и после (коричневая кривая, 2) применения экспоненциальной оконной функции (синяя кривая, 3). (с) Спектр, вычисленный по сигналу с применением оконной функции (коричневая кривая, 2) и без (зелёная кривая, 1).

накачки, настроенный на половину частоты следования импульсов и перекрывающий каждый второй импульс. При этом все нечётные точки выборки будут содержать в себе информацию о полезном сигнале с засветкой, а чётные — только засветку. Вычитание спектров, вычисленных независимо по двум половинам выборки, позволяет удалить засветку, при этом вдвое уменьшая количество точек с полезным сигналом, что и является основным недостатком чоппера, приводящим к удвоению времени регистрации двумерного спектра.

В качестве альтернативы оптическому прерывателю для устранения фоновой засветки может применяться устройство, оборачивающее фазу каждого второго импульса накачки (часто в англоязычной литературе его называют вобблер, „wobbler“ — W на рис. 1, а). Принцип действия такого устройства основан на внесении дополнительной оптической задержки в пучок накачки, изменяющейся с частотой, вдвое меньшей частоты следования импульсов [15]. Данное устройство в наших экспериментах было выполнено в оригинальной схеме с использованием нерезонансного гальваносканера от лазерного проектора и плоскопараллельной пластинки селенида цинка размером 9–18 мм и толщиной 1 мм, вклеенной вместо зеркала на гальвано-сканирующую головку. Пластинка устанавливается под углом Брюстера к излучению накачки перед интерферометром Майкельсона, поворот сканера управляется аналоговым сигналом в виде синусоиды с частотой 500 Hz, генерируемой устройством ввода-вывода NI USB-6356 (BNC) „National Instruments“ синхронно с частотой следования импульсов. Фаза управляющей синусоиды выбирается таким образом, чтобы два последовательных импульса накачки проходили сквозь пластину в моменты, когда

она отклоняется на максимальный угол от положения равновесия в одну и другую стороны соответственно. При этом амплитуда колебаний пластины определяет задержку чётных и нечётных импульсов друг относительно друга. Данный метод позволяет точно обернуть фазу импульсов на одной определённой длине волны, в следствие чего спектр интерференции пробного импульса с подвижным импульсом накачки эффективно обращается в ноль при вычислении его на всём диапазоне сканирования. Фаза нелинейного отклика третьего порядка

$$\varphi_{NL} = \mp\varphi_{\text{pump1}} \pm \varphi_{\text{pump2}} + \varphi_{\text{probe}}$$

при этом остаётся неизменной для чётных и нечётных импульсов, так как зависит от разности фаз двух импульсов накачки, что позволяет при той же скорости сканирования получить вдвое больше полезного сигнала по сравнению с оптическим прерывателем. Однако дисперсия селенида цинка приводит к тому, что с удалением от длины волны, для которой оптимизирована амплитуда колебания пластинки, значение разности фаз отклоняется от π , что приводит к неполному гашению спектра интерференции (рис. 5, с, d). В представленных экспериментах амплитуда колебаний вобблера была выбрана таким образом, чтобы точно подавить интерференцию на длине волны 4930 нм (рис. 5, а). На рис. 5, b показаны экспериментально полученные зависимости сдвига относительной фазы и интенсивности паразитной интерференции в зависимости от длины волны, а также соответствующие им теоретические зависимости, вычисленные для миллиметровой пластики селенида цинка.

Из приведенных результатов видно, что использование вобблера на основе плоскопараллельной пластины из селенида цинка позволяет полностью подавить

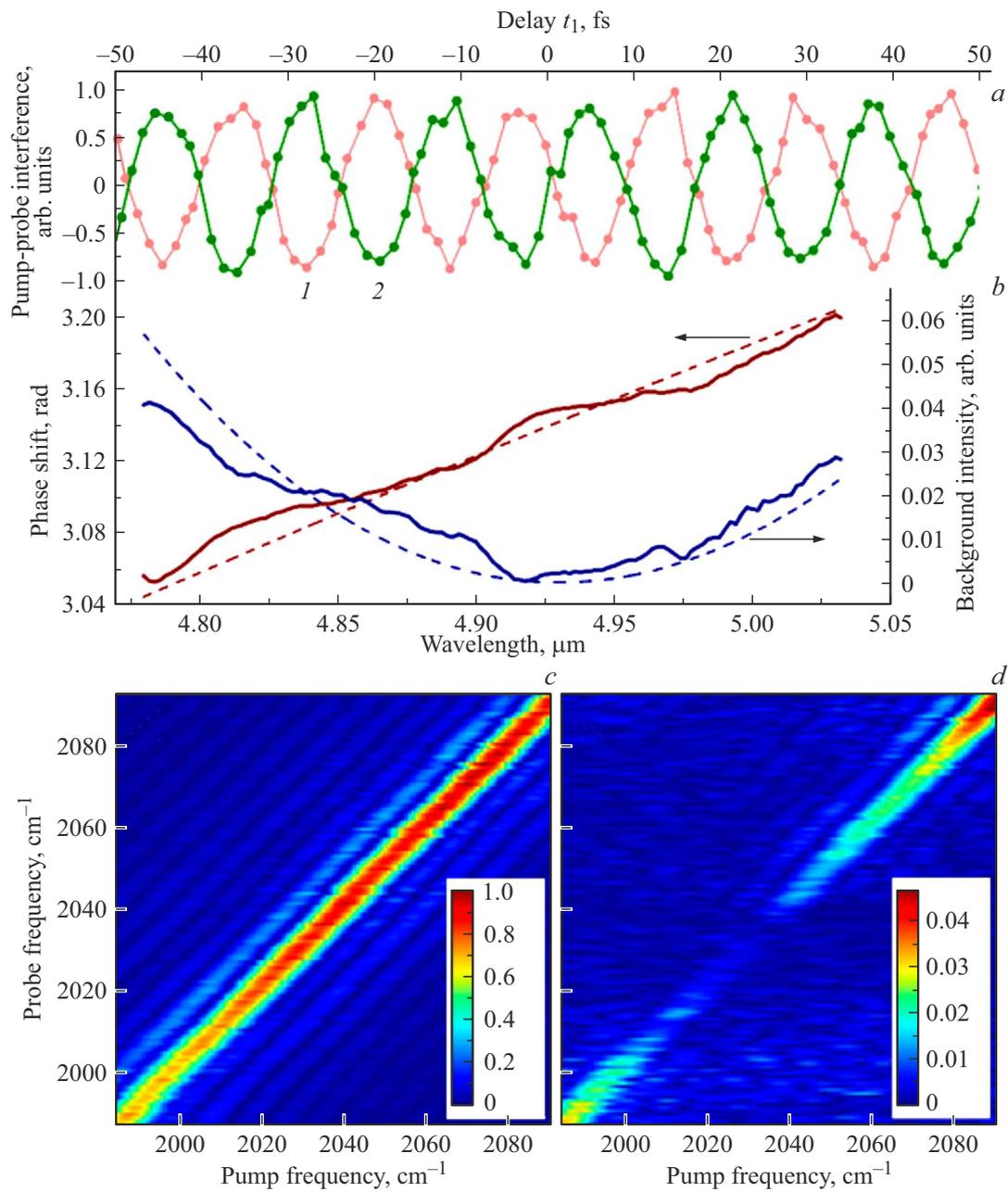


Рис. 5. (a) Регистрируемая за монохроматором на длине волны 4930 nm интерференция зондирующего импульса и подвижного импульса накачки при оптимальной подстройке амплитуды колебаний вобблера. Отдельно изображены нечётные (розовая кривая, 1) и чётные (зелёная кривая, 2) точки выборки, соответствующие различным углам вобблера. (b) Относительный сдвиг фазы интерференции между чётными и нечётными точками выборки в зависимости от длины волны (сплошная коричневая кривая — экспериментальные данные, штриховая коричневая кривая — расчёт, подпись слева) и соответствующая ему интенсивность остаточной фоновой засветки (сплошная синяя кривая — экспериментальные данные, штриховая синяя кривая — расчёт, подпись справа). (c, d) Измеренный двумерный спектр пустой кюветы с выключенным вобблером (c) и с работающим вобблером (d), амплитуда колебаний которого оптимизирована для длины волны 4930 nm ($\approx 2028 \text{ cm}^{-1}$).

фоновую засветку, вызванную интерференцией зондирующего импульса с подвижным импульсом накачки, только на одной определённой длине волны (в данном эксперименте была выбрана длина волны 4930 nm). Вокруг неё в спектральном диапазоне шириной 100 cm^{-1} отношение сигнал/фон повышается более чем в 20

раз, а в спектральном диапазоне шириной 20 cm^{-1} — более чем в 100 раз по сравнению с измерением без вобблера и оптического прерывателя. При прямом детектировании нелинейного сигнала в среднем ИК диапазоне одноэлементным детектором применение вобблера для подавления фоновой засветки является

более предпочтительным по сравнению с оптическим прерывателем, так как подстройка амплитуды колебаний пластины может осуществляться автоматически в процессе сканирования длины волны монохроматором, обеспечивая полное подавление нежелательной интерференции во всём исследуемом диапазоне длин волн и давая выигрыш в скорости сканирования в 2 раза за счёт большего количества „полезных“ точек. При применении методики апконверсии для одновременной регистрации нелинейного отклика в широком диапазоне длин волн с использованием вобблера необходимо учитывать неполную компенсацию фоновой засветки, проявляющуюся на краях спектра из-за дисперсии пластинки селенида цинка (рис. 5, b).

Для теоретического моделирования полученного двумерного ИК спектра использовано квантовое описание процесса взаимодействия полей накачки с исследуемой средой с использованием формализма оператора матрицы плотности и анализом её эволюции (и соответственно анализа динамического отклика вещества) на основе решения уравнения Блоха-Редфилда. Для моделирования функции отклика среды в схеме двумерной ИК фурье-спектроскопии необходимо найти гамильтониан исследуемой системы [16,17]. Полный гамильтониан задается суммой собственного гамильтониана системы \hat{H}_0 и оператора взаимодействия $\hat{V}(t)$ в дипольном приближении с внешним „классическим“ полем. Все существенные колебательные моды могут быть представлены в виде трехуровневых ангармонических осцилляторов (трехуровневое приближение и квадратичный по числу бозонов ангармонизм достаточны для моделирования двумерного спектра [18]). Полный гамильтониан можно переписать в приближении локальных мод, связанных взаимодействиями переноса энергии, это также позволяет применять ряд приближенных методов расчета [19]. Общий вид гамильтониана

$$\begin{aligned} \hat{H}(t) = & \sum_n^N \hbar\omega_n(t)\hat{a}_n^\dagger\hat{a}_n - \frac{1}{2} \sum_n^N K_n(t)\hat{a}_n^\dagger\hat{a}_n\hat{a}_n^\dagger\hat{a}_n + \\ & + \sum_{n \neq m}^N J_{nm}(t)\hat{a}_n^\dagger\hat{a}_m + \sum_{nmkl}^N J_{nmkl}(t)\hat{a}_n^\dagger\hat{a}_m\hat{a}_k^\dagger\hat{a}_l + \\ & + \sum_n^N \vec{E}(t)\vec{\mu}_n(t)(\hat{a}_n^\dagger + \hat{a}_n), \end{aligned} \quad (5)$$

где первые четыре слагаемых отвечают за энергии нормальных колебаний в молекуле и внутримолекулярные взаимодействия (\hat{H}_0), а последний — за связь с внешним полем в ($\hat{V}(t)$).

Моделирование нелинейного сигнала, являющегося результатом взаимодействия между квантовой системой и полями накачки, описывается через формализм матрицы плотности. Полагая, что изменение гамильтониана системы, вызванное внешним полем, мало, для нахождения эволюции системы применяется теория возмущений с разложением по малой поправке $\hat{V}(t)$. В теории возмущений матрица плотности представляется в виде

разложения

$$\hat{\rho}(t) \approx \hat{\rho}^0(t) + \hat{\rho}^1(t) + \hat{\rho}^2(t) + \hat{\rho}^3(t) + \dots$$

Нулевое слагаемое является точным решением задачи в отсутствие возмущения. Тогда эволюция поправок к состоянию представляется уравнением

$$\frac{d|\rho^{(n)}(t)\rangle\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\hat{L}_0(t)|\rho^{(n)}(t)\rangle\rangle + \frac{1}{i\hbar}\hat{L}_{\text{int}}(t)|\rho^{(n-1)}(t)\rangle\rangle, \quad (6)$$

где \hat{L}_0 — супероператор Лиувилля для \hat{H}_0 , \hat{L}_{int} — супероператор Лиувилля для $\hat{V}(t)$. До начала взаимодействия все поля отсутствуют, что определяет граничное условие $|\rho^{(n)}(-\infty)\rangle\rangle = 0$ для всех членов разложения кроме нулевого. В этом случае можно записать решение в виде

$$|\rho^{(n)}(t)\rangle\rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t d\tau \hat{G}(t-\tau)\hat{L}_{\text{int}}(\tau)|\rho^{(n-1)}(\tau)\rangle\rangle. \quad (7)$$

Принимая световые импульсы бесконечно короткими, решение (7) может быть упрощено до вида

$$|\rho^{(n)}(t)\rangle\rangle = -\frac{i}{\hbar}\hat{G}(t-t_n)\hat{\mu}(t_n)|\rho^{(n-1)}(t_n)\rangle\rangle.$$

Приведенный выше гамильтониан (5) позволяет задать все состояния квантовой замкнутой системы, которые могут быть воспроизведены в нелинейном отклике, однако никак не определяет взаимодействие с внешней средой, диссипативные процессы и процессы межмодового взаимодействия, вовлекающие степени свободы резервуара. Для описания диссипативных систем существует уравнение Блоха-Редфилда эволюции матрицы плотности в виде уравнения с независимым от времени супероператором, который включает релаксацию и кросс-релаксацию населённости, релаксацию когерентности, перенос когерентности [20,21]. В этом приближении внешнее окружение („резервуар“) и квантовая система могут быть определены независимо. Связь системы с резервуаром задается операторами, определенными в гильбертовом пространстве системы и ее состоянием в предыдущие моменты времени. Для приближения марковской динамики необходимо учесть, что времена релаксационных процессов в резервуаре намного меньше типичных времен эволюции системы и корреляционная функция шума затухает за время меньше, чем характерное время эволюции системы. Уравнение Блоха-Редфилда, вывод которого изложен [21–23], тогда приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = & \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}_S, \hat{\rho}] - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{i,k} (\hat{S}_j \hat{D}_{jk} \hat{\rho}(t) - \hat{D}_{jk} \hat{\rho}(t) \hat{S}_j + \\ & + \hat{\rho}(t) \hat{D}'_{jk} \hat{S}_j - \hat{S}_j \hat{\rho}(t) \hat{D}'_{jk}). \end{aligned} \quad (8)$$

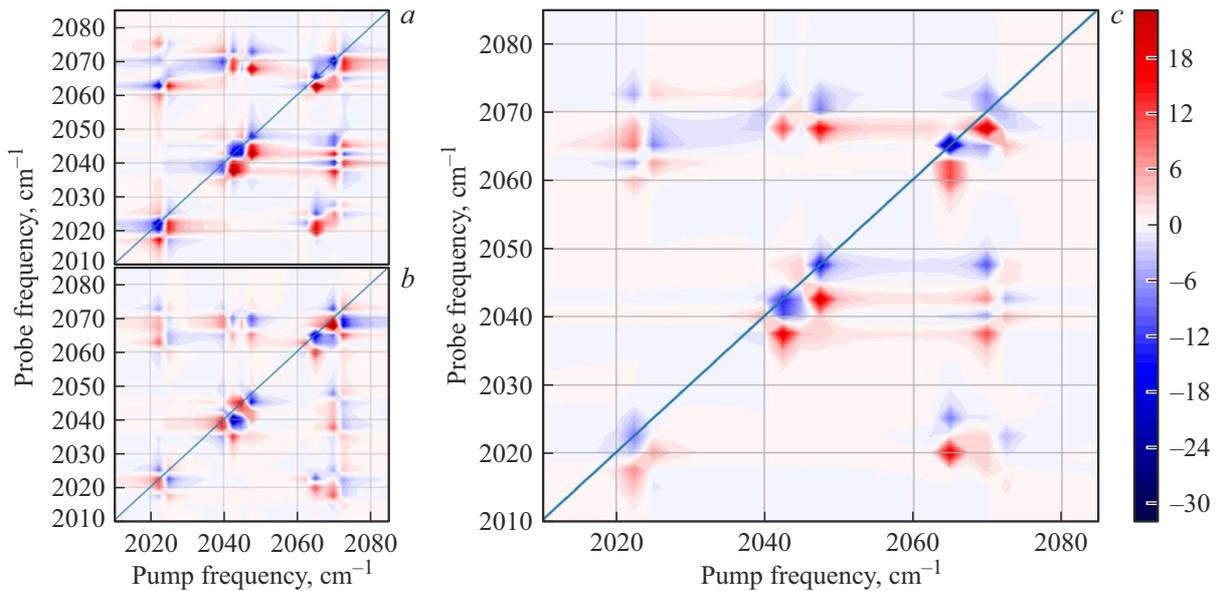


Рис. 6. Двумерный ИК спектр октакарбонилникеля, вычисленный по перефазировающей (а) и неперефазировающей (б) частям модельной функции нелинейного отклика, а также спектр поглощения (с), соответствующий экспериментальному измерению в геометрии пучков „накачка-зондирование“.

Всё второе слагаемое можно назвать супероператором релаксаций R , и тогда уравнение принимает более компактный вид:

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] + i\hbar \hat{R}\hat{\rho}(t). \quad (9)$$

Записанное в таком виде уравнение Блоха-Редфилда использовалось в нашем теоретическом моделировании. Так как импульсы накачки и зондирования имеют различные направления, решаемые уравнения должны учитывать геометрию эксперимента. Это достигается путем подстановки в эволюцию только тех комплексных компонент светового поля, взаимодействие с которыми приведет к излучению сигнала в детектируемом направлении. В общем случае интересных в эксперименте двумерной спектроскопии направлений может быть два: перефазировающее и неперефазировающее. Названия направлений указывают на наличие или отсутствие эффекта фотонного эха от ансамбля осцилляторов. Связан этот эффект с тем, что в случае перефазировающего взаимодействия частоты комплексных компонент первого и третьего импульсов имеют разный знак. В таком случае фазы отдельных частиц неоднородно уширенного ансамбля, накопленные за время когерентности t_1 , эффективно приобретают противоположное направление эволюции, что приводит к возникновению оптического сигнала от ансамбля в момент времени $t_3 = t_1$ относительно третьего импульса.

В случае с неперефазировающего взаимодействия направление эволюции фаз частиц ансамбля остается неизменным, а значит, эффекта перефазировки не происходит, и фотонное эхо не наблюдается. Решая систему из трёх уравнений вида (9), мы получаем эволюцию

оператора матрицы плотности для исследуемой системы, что позволяет найти функцию нелинейного отклика. Код программы реализован на языке Python, в рамках которого выполняется вычисление эволюции квантовой системы с гамильтонианом вида (5) путем решения уравнения (9) методом матричной экспоненты, после чего вычисляется нелинейная функция отклика третьего порядка. Задача решалась в рамках секулярного приближения, т.е. с независимым от времени супероператором релаксации; для построения начального гамильтониана системы вида (5) учитывались состояния, в которых участвуют не больше трех квантов возбуждения. В качестве исходных данных для расчёта использовались основные частоты мод, а также их ангармонизм для октакарбонилникеля, полученные в [10,12]. В результате расчёта получена нелинейная функция отклика 3-го порядка и вычислены спектры её перефазировающей и неперефазировающей частей (рис. 6, а, б), а также построен двумерный спектр от полной (суммарной) функции отклика, с хорошей точностью совпадающий со спектром поглощения, полученным в ходе эксперимента в геометрии пучков „накачка-зондирование“ (рис. 6, с). Сравнение экспериментальных результатов и численного моделирования показывает хорошее качественное согласие, что позволяет говорить об эффективности используемой модели и численного кода и соответственно возможности их использования для анализа других молекулярных систем.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что преобразование излучения в видимую область спектра позволяет отказаться от прямого измерения сигнала в среднем ИК диапазоне дорогими детекторами, требу-

ющими применения криогенных технологий, и вместо этого использовать технологичные и доступные многоканальные кремниевые линейные матрицы, обладающие высокой чувствительностью и позволяющие за один выстрел лазера („single-shot“) зарегистрировать спектр излучения в широком диапазоне.

Продемонстрированное уменьшение времени измерения одного двумерного спектра на два порядка позволяет проводить наблюдение быстрой временной динамики сложных молекулярных соединений. Применение схемы фазовой компенсации фоновой засветки позволяет почти на два порядка подавить шумы, возникающие из-за паразитного рассеяния, и в два раза повысить скорость измерений для обеих модальностей системы регистрации. Численное моделирование процесса взаимодействия полей накачки с исследуемой средой с использованием формализма оператора матрицы плотности и анализом ее эволюции на основе решения уравнения Блоха-Редфилда позволило качественно воспроизвести особенности двумерного ИК спектра поглощения октакарбонилдикообальта и сделать вывод о применимости используемого кода для анализа динамики молекулярных колебаний широкого спектра веществ.

Благодарности

Авторы выражают благодарность руководителю научной группы профессору А.М. Желтикову за всестороннюю поддержку работы.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансировании со стороны Российского научного фонда: грант 22-12-00149 в части развития методики нелинейно-оптической регистрации сигнала и грант 22-72-10044 в части численного моделирования двумерных спектров.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, N.Y., 1995).
- [2] M.C. Asplund, M.T. Zanni, R.M. Hochstrasser. PNAS, **97** (15), 8219–8224 (2000). DOI: 10.1073/pnas.140227997
- [3] P. Hamm, M. Lim, R.M. Hochstrasser. J. Phys. Chem. B, **102** (31), 6123–6138 (1998). DOI: 10.1021/jp9813286
- [4] S. Mukamel, Y. Tanimura, P. Hamm. Acc. Chem. Res., **42** (9), 1207–1209 (2009). DOI: 10.1021/ar900227m
- [5] P. Hamm, M. Zanni. *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy* (Cambridge University Press, 2011). DOI: 10.1017/CBO9780511675935
- [6] S.T. Cundiff, S. Mukamel. Phys. Today, **66**, 44–49 (2013). DOI: 10.1063/PT.3.2047
- [7] A.L. Le Sueur, R.E. Hornessa, M.C. Thielges. Analyst, **140**, 4336–4349 (2015). DOI: 10.1039/C5AN00558B
- [8] J. Helbing, P. Hamm. J. Opt. Soc. Am. B, **28** (1), 171–178 (2011). DOI: 10.1364/JOSAB.28.000171
- [9] E.A. Stepanov, A.A. Lanin, A.A. Voronin, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov. Phys. Rev. Lett., **117** (4), 043901 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.043901
- [10] E.A. Степанов, А.Н. Жданов, И.В. Савицкий, П.Б. Глек, А.А. Ланин, А.Б. Федотов, А.М. Желтиков. Квант. электрон., **52** (3), 227–232 (2022). DOI: 10.1070/QEL18004
- [11] R.L. Sweany, T.L. Brown. Inorg. Chem., **16** (2), 415–421 (1977). DOI: 10.1021/ic50168a037
- [12] J.M. Anna, K.J. Kubarych. Chem. Phys., **133**, 174506 (2010). DOI: 10.1063/1.3492724
- [13] J.M. Anna, M.J. Nee, C.R. Baiz, R. McCanne, K.J. Kubarych. J. Opt. Soc. Am. B, **27**, 382–393 (2010). DOI: 10.1364/JOSAB.27.000382
- [14] M.F. DeCamp, L.P. DeFlores, K.C. Jones, A. Tokmakoff. Opt. Express, **15** (1), 233–241 (2007). DOI: 10.1364/OE.15.000233
- [15] R. Bloem, S. Garrett-Roe, H. Strzalka, P. Hamm, P. Donaldson. Opt. Express, **18** (26), 27067–27078 (2010). DOI: 10.1364/OE.18.027067
- [16] V. May, O. Kuhn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011). DOI: 10.1002/9783527633791
- [17] M.P. Mueller. *Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations* (Springer New York, N.Y., 2007). DOI: 10.1007/b113924
- [18] T. Jansen, S. Saito, J. Jeon, M. Cho. J. Chem. Phys., **150** (10), 100901 (2019). DOI: 10.1063/1.5083966
- [19] C.R. Baiz, K.J. Kubarych, E. Geva, E.L. Sibert. J. Phys. Chem. A, **115** (21), 5354–5363 (2011). DOI: 10.1021/jp201641h
- [20] G. Lindblad. Commun. Math. Phys., **48** (2), 119–130 (1976). DOI: 10.1007/BF01608499
- [21] D. Manzano. AIP Advances, **10** (2), 025106 (2020). DOI: 10.1063/1.5115323
- [22] J. Jeske, J.H. Cole. Phys. Rev. A, **87**, 052138 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevA.87.052138
- [23] J. Jeske, David J. Ing, M.B. Plenio, S.F. Huelga, J.H. Cole. J. Chem. Phys., **142** (6), 064104 (2015). DOI: 10.1063/1.4907370