

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 543.42(063), 539

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
НА НОВОСИБИРСКОМ ТЕРАГЕРЦОВОМ ЛАЗЕРЕ НА СВОБОДНЫХ
ЭЛЕКТРОНАХ¹

© 2024 г. В. В. Кубарев^{a, *}, Е. Н. Чесноков^b

^aИнститут ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vitaly.kubarev@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2023 г.

После доработки 06.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Уникальные параметры Новосибирского лазера на свободных электронах (НЛСЭ) позволяют проводить в Центре коллективного пользования на его основе уникальные эксперименты по спектроскопии молекул. В статье подробно описаны параметры излучения терагерцового НЛСЭ. Кратко представлены проделанные на этом лазере эксперименты по молекулярной спектроскопии с соответствующими ссылками, где эти работы описаны подробно. Рассмотрены потенциально возможные, пока нереализованные эксперименты на терагерцовом НЛСЭ в области молекулярной спектроскопии сверхвысокого разрешения.

Ключевые слова: лазер на свободных электронах, терагерцовое излучение, сверхбыстрая молекулярная спектроскопия, молекулярная спектроскопия сверхвысокого разрешения

DOI: 10.31857/S0044453724050014, EDN: PKZURW

ВВЕДЕНИЕ

Уникальная установка «Новосибирский лазер на свободных электронах» (НЛСЭ) работает уже в течение 20 лет и состоит в настоящее время из трех лазеров терагерцового, дальнего инфракрасного и инфракрасного диапазонов длин волн [1,2]. Помимо работ, связанных с разработкой оригинальных устройств и методов генерации излучения, т.е. самой установки, большую часть ее рабочего времени сейчас занимают пользовательские эксперименты на специальных станциях, когда НЛСЭ работает как источник излучения с заданными параметрами. К счастью, наиболее востребованным у пользователей является наиболее простой по физической схеме и настройке терагерцовый НЛСЭ, ввиду бурного освоения в настоящее время этого диапазона длин волн. Два других ЛСЭ также эпизодически используются для определенных пользовательских экспериментов, но большую часть времени на них отрабатывается техника генерации излучения в различных схемах ЛСЭ. Настройка этих ЛСЭ из-за более сложной схемы получения нужной активной среды — электронного пучка определенной плотности при более высокой энергии — требует гораздо большего времени и для

эффективной пользовательской работы необходим круглосуточный режим работы, подобный режиму накопителей-синхротронов, которого пока нет на НЛСЭ.

Пользовательские эксперименты, проводимые на НЛСЭ, можно условно разделить на две большие части. К первой части относятся эксперименты, использующие хотя бы один из уникальных параметров НЛСЭ, а в идеале — совокупность этих уникальных параметров. Ряд таких экспериментов возможен только на НЛСЭ. Ко второй части относятся эксперименты, где эти уникальные параметры не имеют принципиального значения. Более того, анализ показывает, что для этих экспериментов использование других альтернативных источников часто более предпочтительно, т.к. у каждого достоинства — уникального параметра НЛСЭ есть его обратная негативная сторона. Так, высокие энергетические параметры НЛСЭ сопровождаются громоздкостью установки и сложностью ее настройки. Другое важное преимущество ЛСЭ перед квантовыми приборами — возможность плавной перестройки длины волны — связано с гораздо большим числом степеней свободы активной среды, что порождает ряд специфических неустойчивостей в излучающей системе, которые требуется подавлять при проведении точных экспериментов.

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Эксперименты по терагерцовой молекулярной спектроскопии безусловно относятся к первой, наиболее важной группе пользовательских экспериментов на НЛСЭ, т.к. в них реально используются все уникальные параметры его излучения. В следующем разделе этой статьи параметры излучения терагерцового НЛСЭ описаны подробно. Хотя эти данные уже содержатся в опубликованных в разное время статьях, они впервые собраны в одном месте с целью дать потенциальным пользователям быстрое и правильное представление об излучении терагерцового НЛСЭ. Далее следует раздел с кратким описанием проделанных на НЛСЭ экспериментов по молекулярной спектроскопии. Этот раздел написан реферативно, т.к. подробности этих объемных экспериментов лучше получить из оригинальных опубликованных статей. Наконец, в последнем разделе рассматриваются потенциально возможные, пока еще нереализованные эксперименты на НЛСЭ в области молекулярной спектроскопии сверхвысокого разрешения.

ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ И ПАРАМЕТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО НЛСЭ

Для правильного понимания наблюдаемых параметров излучения НЛСЭ рассмотрим качественно основные принципы генерации излучения в лазере на свободных электронах. Как известно, для излучения электромагнитной волны отдельный электрон должен двигаться с ускорением по некой криволинейной траектории. Очевидно, что излучение будет гораздо больше, если оно будет производиться синхронно в некой периодичной резонансной системе. Обычно для этой цели в ЛСЭ используются ондуляторы с периодическим магнитным полем. В НЛСЭ применяются плоские магнитные ондуляторы, в которых электроны колеблются, находясь в одной плоскости. В этой плоскости будет находиться электрический вектор излучаемой линейно-поляризованной электромагнитной волны. Как будет показано ниже, линейная поляризация излучения НЛСЭ весьма полезна для спектроскопических приложений, т.к. поляризационные эксперименты являются, как правило, наиболее чувствительными.

Электромагнитная волна движется вдоль оси ондулятора со скоростью света, в то время как осевая проекция скорости релятивистского электрона, движущегося по синусоидальной траектории, будет заведомо меньше скорости света. Тогда очевидно, что резонансное излучение электрона в ондуляторе, при котором поля излучения от его периодических полюсов будут складываться в фазе, будет наблюдаться, когда на одном периоде-полюсе ондулятора электромагнитная волна будет обгонять электрон точно на длину волны излучения. Это условие резонанса автоматически определяет длину

волны максимума излучения отдельного электрона в ондуляторе и первое приближение длины волны излучения ЛСЭ. При плавном увеличении магнитного поля ондулятора траектории электронов искривляются сильнее, что приводит к увеличению длины волны его излучения. Такой способ плавного изменения длины волны чаще всего применяется в ЛСЭ, в том числе в терагерцовом НЛСЭ. Когда нужно сдвинуть длину волны излучения НЛСЭ значительно, кроме поля ондулятора, изменяется также энергия релятивистских электронов. Однако такое изменение реально возможно только для сдвиги на заданный интервал длин волн, т.к. после каждой такой сдвиги, в отличие от изменения поля ондулятора, требуется подстраивать электронно-оптическую систему НЛСЭ.

Излучение единичных электронов ничтожно мало, поэтому необходимо далее рассмотреть излучение от многих электронов или электронного пучка. Очевидно, что излучение однородного по плотности электронного потока будет нулевым из-за взаимной компенсации излучений от отдельных электронов разделенных половиной длины волны. Реально оно всегда ненулевое из-за статистических флуктуаций плотности электронов и они дают некогерентное слабое синхротронное излучение, которое является аналогом спонтанного излучения в квантовых лазерах. Как хорошо известно, когерентное лазерное излучение мощнее спонтанного в N_f раз, где N_f очень большое число, равное числу фотонов в излучаемой лазерной моде. В ЛСЭ излучение электронов становится когерентным, когда они под воздействием флуктуационной электромагнитной волны на резонансной частоте группируются, подобно электронам в приборах миллиметровой техники, с периодом равным длине волны резонансного электромагнитного излучения. Эта группировка происходит вокруг нулевых точек поля с отрицательной производной, т.е. волна поперечного тока сгруппированных электронов и поперечная волна электромагнитного поля, взаимодействие которых и определяет излучение, сдвинуты по фазе на $\pi/2$. Таким образом, точно на резонансной частоте ток является реактивной нагрузкой для поля и излучение электронов снова равно нулю. Однако если частота излучения совсем немного отличается от резонансной частоты, проскальзывающие друг относительно друга волны дают ненулевую мощность взаимодействия. Расчеты показывают, что для плоской волны оптимальная величина фазового проскальзывания на длине ондулятора составляет величину 2.61 рад. Однако плоские волны имеют нулевую интенсивность и в реальной практике не используются. В НЛСЭ, как и в квантовых лазерах с открытыми резонаторами, основная мода на не самых длинных волнах имеет вид гауссова пучка, в котором фаза также изменяется по длине по известному закону. Причем

существует оптимальный для взаимодействия с электронами размер гауссова пучка, когда его длина Рэлея составляет 0.255 часть от длины ондулятора, а максимум усиления наблюдается для фазового проскальзывания 5.55 рад. [3]. Весьма интересно, что при фазовом проскальзывании 2.61 рад. такого оптимального гауссова пучка усиление ЛСЭ почти точно равно нулю. Заметим, что этот физически принципиально важный сдвиг частоты излучения ЛСЭ от резонансной частоты, во-первых, очень мал по величине ($\sim 10^{-5}$), во-вторых, автоматически устанавливается самим ЛСЭ-генератором. Поэтому в описаниях принципов работы ЛСЭ он часто вообще игнорируется или же приводится его абстрактное значение 2.61 рад.

Далее следует рассмотреть два важнейших фактора, определяющих лазерную генерацию НЛСЭ: импульсно-периодический режим его работы и формирование излучения его оптическим резонатором. Импульсно-периодический режим обусловлен требованием лазерной генерации — повышением плотности активной среды до такого уровня, чтобы ненасыщенный коэффициент усиления моды в оптическом резонаторе превышал ее потери. Для этого необходим ток релятивистских электронов в десятки ампер. Мощность релятивистского пучка с энергией в десятки МэВ с таким током была бы сотни мегаватт, а для его ускорения требовалось бы весьма большое постоянное электрическое напряжение, что технически невозможно. Поэтому все ЛСЭ работают в импульсно-периодическом режиме со скважностью порядка 10^3 – 10^4 , а их короткие сгустки электронов ускоряются в синхронизованном поле высокочастотных резонаторов. Более того, большинство ЛСЭ в мире работает по схеме с дополнительной НЧ модуляцией излучения, когда генерируются редкие пачки импульсов. Уникальность НЛСЭ состоит в том, что в типичном режиме он генерирует непрерывную последовательность коротких импульсов излучения. Режим с НЧ модуляцией также возможен, когда требуется снизить потери электронного пучка в некоторых сложных режимах НЛСЭ или чаще, когда пользователям требуется наблюдать эффекты на образцах от воздействия большой импульсной мощности излучения НЛСЭ при малой, не разрушающей образец средней мощности его излучения. Кроме этого, НЛСЭ, благодаря использованию сравнительно низкочастотных ВЧ-резонаторов в линейном ускорителе электронов, имеет длительность импульсов в десятки раз длиннее, чем другие ЛСЭ. Эти факторы благоприятно влияют на параметры НЛСЭ, важные для спектроскопии, — они значительно увеличивают спектральную интенсивность излучения НЛСЭ и монохроматичность его модовых линий.

Что касается влияния на излучение НЛСЭ его оптического резонатора, то оно даже больше, чем

в квантовых лазерах, хотя часто недооценивается или упускается из виду на фоне более объемной ускорительно-электронной части установки. В отличие от квантовых лазеров, где излучение в оптическом резонаторе накапливается для запуска процесса вынужденного излучения в уже приготовленной тем или иным способом активной среде, в ЛСЭ внутрирезонаторное излучение сначала формирует активную среду — сгруппированный электронный пучок, а затем с ней же взаимодействует когерентным образом, как при вынужденном излучении. Далее, как и в квантовых приборах, в резонаторе ЛСЭ формируются определенные модовые структуры, определяемые граничными условиями на зеркалах и боковых стенках резонатора. Прежде всего, мы должны рассмотреть влияние на модовую структуру излучения НЛСЭ его импульсно-периодического режима работы. При этом возможно несколько вариантов синхронизации периодических электронных сгустков с циркулирующими внутри резонатора световыми импульсами. Тривиальный вариант, являющийся основным на терагерцовом НЛСЭ, состоит в том, что электронные импульсы следуют с частотой, точно равной периоду обращения светового импульса равного с большой точностью $2L/c$, где L — длина оптического резонатора, c — скорость света. Далее, различные электронные сгустки, хотя и являются исходно независимыми и проходят через резонатор только один раз, излучают когерентные фотоны, причем в рабочую моду лазерного резонатора, т.к. модуляция их плотности (группировка) создается и синхронизируется внутрирезонаторным световым импульсом. В стационарном режиме на каждом периоде обращения внутрирезонаторного импульса определенная малая часть (несколько процентов) его мощности выходит наружу через отверстия в зеркалах и представляет собой полезное излучение НЛСЭ. Оставшаяся часть мощности на этом же периоде полностью восстанавливается когерентным образом до прежнего уровня в результате взаимодействия с электронным пучком. Таким образом, выходные импульсы излучения НЛСЭ всегда, в силу его лазерной природы излучения, будут иметь высокую степень когерентности друг с другом. В этом случае, согласно фурье-преобразованию, спектр излучения НЛСЭ будет представлять набор узких продольных синхронизованных мод разделенных интервалом частот $\delta\nu = c/2L$ внутри однородного контура усиления шириной $\Delta\nu \sim 1/\Delta t$, где Δt — длительность когерентности в пределах одного импульса. В случае полной внутриимпульсной когерентности наблюдается так называемый фурье-предел ширины контура усиления, когда Δt равно длительности импульса. Такой набор синхронизованных продольных мод, имеющих одинаковую поперечную структуру, обычно называется супермодой. Если бы импульсы НЛСЭ не были

бы когерентны между собой, то спектр излучения НЛСЭ имел бы вид широкой однородно-уширенной непрерывной линии, равной контуру усиления активной среды. Поскольку все обычные спектральные приборы имеют разрешение, недостаточное для разрешения линий сверхтонкой модовой структуры, то часто такой неразрешенный контур пользователи считают монохроматичностью НЛСЭ. Отчасти это еще связано с тем, что из-за близости модовых линий в экспериментах с невысоким спектральным разрешением можно считать спектральный контур излучения НЛСЭ квазинепрерывной линией. Однако истинный спектр излучения НЛСЭ отнюдь не непрерывен, более того — его модовые линии намного уже расстояний между ними. В принципе, на качественном уровне этот факт предполагался со времен первых теоретических работ по ЛСЭ. Истинной монохроматичностью ЛСЭ, как и любого другого лазера, является ширина его модовых линий. Измерение этих ширин в импульсно-периодическом режиме ЛСЭ имеет ряд специфических особенностей и стало возможным только недавно, после изобретения специального прибора — сверхдлинного резонансного интерферометра Фабри–Перо [4], который в time-domain-режиме способен измерять ширины модовых линий любой величины. Что касается этой величины, то в квантовых лазерах предельная ширина линии, как известно, определяется отношением мощности некогерентного спонтанного излучения к мощности когерентного вынужденного излучения и по порядку величины равно обратному числу фотонов в излучаемой моде. К такому пределу приближаются только отдельные лазерные стандарты частоты, а в обычных лазерах линии намного шире из-за различных технических флуктуаций. В ЛСЭ ситуация с монохроматичностью несколько хуже, чем в квантовых лазерах, из-за того, что флуктуирующим большим числом является не число фотонов в моде, а на несколько порядков меньшее число электронов в сгруппированном электронном сгустке. В терагерцовом НЛСЭ один электрон излучает около 100 фотонов, а предельная монохроматичность оценивается величиной $\sim 10^{-10}$. Реальная измеренная монохроматичность модовых линий НЛСЭ в типичном режиме оказалась равной 2.2×10^{-8} (ширина линии — 40 кГц), на два порядка хуже теоретического предела из-за различных технических факторов. Эта монохроматичность соответствует времени когерентности 25 мкс, длине когерентности 7 км и в среднем 140 когерентным последовательным импульсам [4]. Заметим, что эти параметры были получены в обычном режиме НЛСЭ без применения каких-либо специальных стабилизаций его технических флуктуаций. Вероятно, монохроматичность модовых линий НЛСЭ может быть значительно улучшена, хотя стабилизация технических флуктуаций на такой большой

установке как НЛСЭ будет намного дороже, чем в настольных квантовых лазерах.

Вышеописанная картина спектра излучения терагерцового НЛСЭ (рис. 16) соответствует стабилизированному режиму работы НЛСЭ, когда в нем подавлены различные неустойчивости, которые могут изменять спектр его излучения [5–7]. На терагерцовом НЛСЭ наблюдалось три вида неустойчивостей: две быстрые неустойчивости на высоких частотах (модуляционная неустойчивость и неустойчивость на захваченных электронах) [5, 6] и одна специфическая модовая неустойчивость на очень низкой частоте $c/9L = 1.24$ МГц, связанная с возбуждением колебаний оси моды на частотах периодичности устойчивого открытого резонатора терагерцового НЛСЭ [7]. Все неустойчивости проявляются в спектрах НЛСЭ в виде мод на боковых частотах для низкочастотной неустойчивости или в виде боковых супермод, окружающих стабилизированную супермоду (рис. 1а). Для простоты на рис. 1а все три неустойчивости изображены как существующие одновременно. Такая ситуация вполне возможна, но является достаточно редкой, т.к. все эти неустойчивости в первом приближении независимы друг от друга и обычно проявляются по отдельности. Высокочастотные неустойчивости были особенно наглядными в первых экспериментальных режимах НЛСЭ, когда его импульсы излучения были длиннее 200 пс [6]. В этом случае неустойчивости успевают развиться в полной мере, в отличие от используемых в настоящее время режимов НЛСЭ с длительностями импульсов около 100 пс, при которых эти неустойчивости носят несколько подавленный вид. Физика этих неустойчивостей рассмотрена в вышеперечисленных работах. Здесь мы ограничимся констатацией факта их успешного подавления: высокочастотные неустойчивости подавляются специальной отрицательной отстройкой частоты повторения электронных импульсов от частоты обращения внутрирезонаторного светового импульса [5, 6], а низкочастотная модовая неустойчивость не возникает, если электронный пучок тщательно отъюстирован на ось внутрирезонаторной супермоды и в нем минимизирован энергетический разброс [7] (рис. 16). Заметим, что, несмотря на снижение суммарной выходной мощности НЛСЭ при стабилизации отстройкой частоты (≤ 2 раз), спектральная мощность НЛСЭ при стабилизации растет и достигает максимума [5], т.к. контур усиления НЛСЭ сужается сильнее (5–7 раз) падения мощности. Поэтому для спектроскопических измерений на НЛСЭ всегда выгодно работать в стабилизированном режиме, который кроме очень хорошей когерентности дает и большие по величине отклики (сигналы) исследуемых резонансных явлений. Заметим также, что спектральная картина излучения НЛСЭ в виде узких модовых линий является отражением

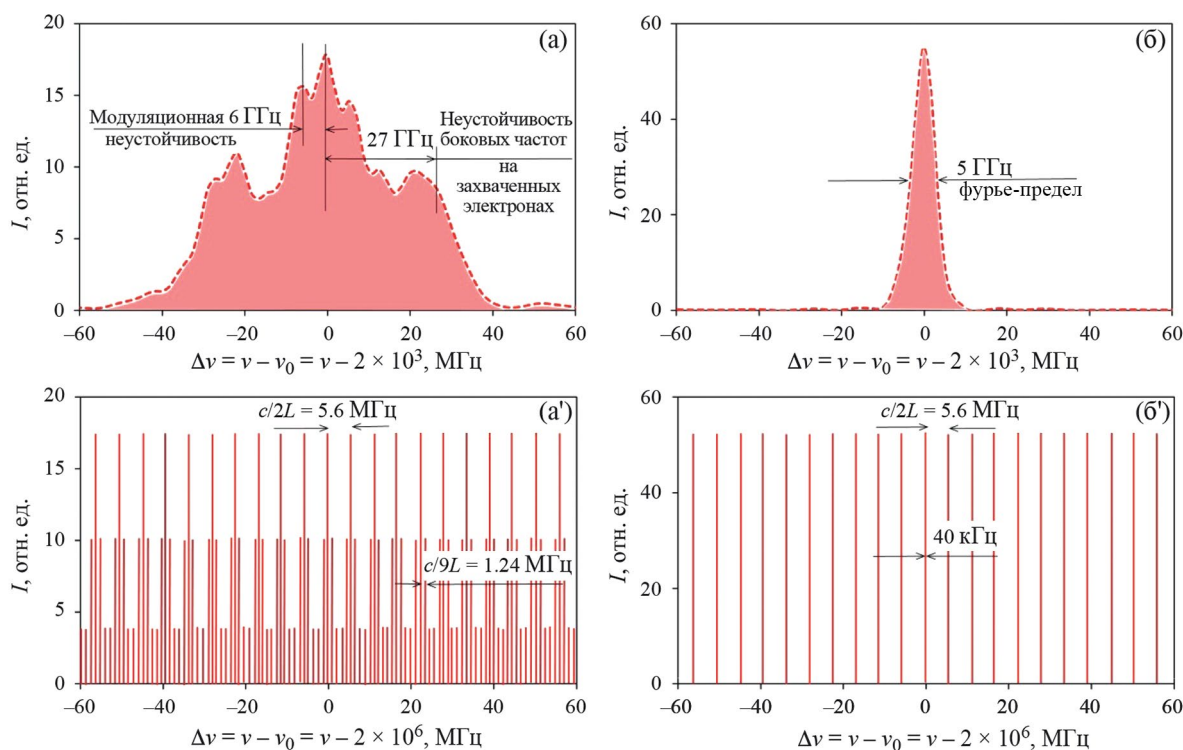


Рис. 1. Характерный спектр излучения терагерцового НЛСЭ вблизи центральной частоты 2 ТГц в резонансном неустойчивом режиме (а), развертка спектра (а) вблизи центра для режима с низкочастотной модовой неустойчивостью (а'); спектр терагерцового НЛСЭ в стабилизированном устойчивом режиме (б), развертка спектра (б) вблизи центра для режима без низкочастотной модовой неустойчивости (б').

фундаментальной лазерной природы его излучения и практически не зависит от наличия или отсутствия неустойчивостей. Мощное излучение НЛСЭ в резонансном режиме с развитыми ВЧ-неустойчивостями можно рассматривать как одновременную генерацию нескольких (5–7) хорошо когерентных лазеров, фазы которых не синхронизованы и некогерентны между собой.

Аналогичная ситуация с когерентностью наблюдается, когда в оптическом резонаторе НЛСЭ создается не один, а два или четыре внутрирезонаторных световых импульса. Это достигается увеличением частоты повторения электронных импульсов в 2 или 4 раза с 5.6 до 11.2 или 22.5 МГц. Поскольку внутрирезонаторные импульсы разнесены в пространстве и времени, они должны быть некогерентными между собой. Однако в ряде ЛСЭ с большим количеством внутрирезонаторных импульсов возможна их частичная когерентность, когда, во-первых, частота повторения электронных импульсов остается постоянной с хорошей точностью и, во-вторых, на электронных импульсах имеется особенность — выброс амплитуды тока много короче излучаемой длины волны. Тогда световые внутрирезонаторные импульсы автоматически синхронизируются между собой по фазе через

электронные сгустки и являются обычно частично когерентными [8]. В спектре излучения, согласно фурье-преобразованию, должна появиться тонкая структура спектра излучения — дополнительная модуляция сверхтонкой 5.6 МГц модовой структуры на частотах повторения электронных импульсов 11.2 или 22.5 МГц. Ширина линии такой модуляции будет равна обратному числу когерентных внутрирезонаторных импульсов, и в пределе их полной когерентности сверхтонкая модовая структура на частоте 5.6 МГц заменяется на сверхтонкую модовую структуру с частотой 11.2 или 22.5 МГц. Реально два вышеупомянутых условия когерентности внутрирезонаторных импульсов на терагерцовом НЛСЭ не выполняются. Поэтому тонкой модовой структуры излучения на НЛСЭ нет. Спектр излучения НЛСЭ на частотах 5.6, 11.2 и 22.5 МГц идентичен, изменяется только мощность излучения. В идеале она должна расти в 2 и 4 раза и соответствует двум или четырем независимым некогерентным между собой лазерам с частотой 5.6 МГц. Это свойство полного отсутствия когерентности между двумя внутрирезонаторными световыми импульсами НЛСЭ на частоте 11.2 МГц используется в уникальном методе измерения когерентности в каждой из последовательностей

Таблица 1. Параметры излучения терагерцового НЛСЭ и основные параметры электронного пучка в режиме однооборотного ускорителя-рекуператора

Параметр (единица измерения)	Значение	Примечание
Длина волны (мкм)	90–400	На длинных волнах (>200 мкм) возможна лазерная генерация на 3-й гармонике
Частота (ТГц)	0.75–3.3	Минимальное значение — в стабилизированном режиме, максимальное — в резонансном.
Относительная спектральная ширина контура усиления (FWHM, %)	0.2–3	
Монохроматичность — относительная ширина модовых линий (FWHM)	2×10^{-8}	
Длительность импульсов (пс)	70–120	1 внутрирезонаторный имп., 2 внутрирезонаторных имп., 4 внутрирезонаторных имп.
Частота повторения импульсов (МГц)	5.6 11.2 22.5	
Максимальная пиковая мощность (МВт)	0.9	
Максимальная средняя мощность (Вт)	300 500	На частоте 5.6 МГц и длине волны 130 мкм на частоте 5.6 МГц на частоте 22.5 МГц
Поляризация излучения	Линейная	Размеры пучков различные на разных станциях
Форма и размер пучков на станциях	Гауссовы пучки сантиметровых размеров	
Энергия электронов (МэВ)	12	
Максимальный пиковый ток электронов (А)	20	
Максимальный средний ток электронов (мА)	20	

импульсов на частотах 5.6 МГц, причем с практически любой точностью [3].

Излучение лазеров НЛСЭ, находящихся в радиационно защищенном зале, транспортируется в безопасные пользовательские помещения в виде гауссовых пучков по длинным транспортным каналам открытого оптического типа, заполненным постоянно осушаемой от паров воды азотно-воздушной смесью при атмосферном давлении [9]. Вышеописанные параметры излучения терагерцового НЛСЭ перечислены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО СВЕРХБЫСТРОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕРАГЕРЦОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

При рассмотрении потенциальных возможностей терагерцового НЛСЭ в области молекулярной спектроскопии важным критерием отбора экспериментов является их уникальность, позволяющая обосновать использование дорогого в эксплуатации НЛСЭ вместо других, более простых и дешевых источников терагерцового излучения. Причем под уникальностью понимается не просто оригинальность экспериментов, а определенное

расширение терагерцовой спектроскопии по методам, условиям и объектам исследований. В частности, описанные выше параметры излучения терагерцового НЛСЭ хорошо подходят для импульсной сверхбыстрой спектроскопии молекул во временной области (time-domain). Сверхбыстрая спектроскопия требуется для спектральных измерений однократных неустойчивых явлений типа горения или взрыва, в особенности для диагностики молекул короткоживущих радикалов, являющихся важным промежуточным компонентом многих химических реакций.

Здесь следует сразу отметить коренное различие между истинными сверхбыстрыми измерениями на НЛСЭ в реальном времени, от различных стробоскопических технологий, типа step-scan-моды фурье-спектрометров или распространенных в настоящее время терагерцовых time-domain-спектрометров на основе фемтосекундных лазеров. Как и обычный стробоскопический осциллограф, эти методы позволяют делать измерения быстрых, но только строго повторяющихся явлений, причем многократно повторяющихся, т. к. эти измерения ведутся по многим точкам времени, сдвинутым от начала явления, реально занимающим достаточно

продолжительное время. При этом часто невозможно различить реальные временные изменения в сигнале от измерительных артефактов без специального контроля стабильности измеряемого сигнала каким-то параллельным методом, что, как правило, невозможно. Поэтому эти методы работоспособны только для *a priori* стабильных быстрых явлений.

Более того, особенностью линейных прямых сверхбыстрых измерений в реальном времени является возможность накопления сигналов, флуктуирующих по величине как целое (что совершенно невозможно в стробоскопических методах), для статистического увеличения отношения сигнала к шуму без ухудшения спектрального разрешения. Как известно, сверхбыстрые широкополосные по несущим и детектируемым частотам детекторы всегда имеют невысокую чувствительность и, следовательно, небольшое отношение сигнала к шуму. Поэтому, когда это возможно, для увеличения точности измерений в наших измерениях используется накопление сотен и тысяч сигналов, тем более что при мегагерцовых частотах повторения импульсов НЛСЭ это занимает небольшое время.

Физической основой молекулярной спектроскопии на терагерцовом НЛСЭ является эффект излучения свободной индукции молекул. Частота супермоды НЛСЭ настраивается на какой-либо молекулярный вращательный переход изучаемой молекулы в основном колебательном состоянии или сразу на несколько характерных переходов. После возбуждения молекулы таким коротким импульсом она некоторое время после этого излучает на своих характерных частотах. Мощность этого излучения свободной индукции молекулы (Free Induction Decay, сокращенно – FID) измеряется методом прямого или гетеродинного детектирования в реальном времени. Для такой спектроскопии во временной области в основном применяются сверхбыстрые детекторы на основе диодов Шоттки [10, 11] и цифровые широкополосные осциллографы прямого действия фирм LeCroy и Keysight Technologies, поскольку сигналы находятся в наносекундном и субнаносекундном диапазонах. Чаще всего в практических экспериментах требуется спектроскопическое обнаружение той или иной известной молекулы, переходы которой можно найти в одной из современных баз данных (аналитическая спектроскопия). При этом требуется рассчитать характерный временной сигнал свободной индукции молекулы для заданного спектрального возбуждения. Отличной расчетной моделью является полуклассическая Лоренцовская теория дисперсии, в которой характеристики переходов берутся из баз данных, составленных по квантово-механическим вычислениям, и каждый переход далее считается классическим осциллятором с заданными параметрами. Временной сигнал

FID освещаемых молекулярных переходов является, согласно фурье-преобразованию, полным временным аналогом их частотных спектров. Точнее говоря, полными аналогами являются комплексные поля (характеризуемые амплитудой и фазой) во временном и частотном представлениях. В случае, когда НЛСЭ освещает множество достаточно сильных переходов молекулы, для ее идентификации достаточно одного сигнала мощности свободной индукции, который в этом случае весьма индивидуален.

В сложных спектроскопических экспериментах, когда молекулярный состав заранее неизвестен, требуется решение задачи общей спектроскопии, когда по измеряемому комплексному временно-му сигналу свободной индукции (двум проекциям поля на комплексной плоскости) находится комплексный спектр и по нему расшифровывается с определенной точностью молекулярный состав. Когда молекулы освещаются на частотах переходов с большими квантовыми числами с множеством подуровней, их FID-сигналы очень индивидуальны, – интеграл перекрытия FID-сигналов двух разных молекул обычно не превышает 1%.

Схема сверхбыстрого гетеродинного поляризационного спектрометра показана на рис. 2 [12]. В нем в двух перпендикулярных поляризациях одновременно измеряются два FID-сигнала, сдвинутых по фазе на $\pi/2$ – косинусная и синусная проекции комплексного поля. Спектрометр может измерять как одноимпульсные спектры, так и спектры, накопленные по множеству импульсов. Спектральное разрешение спектрометра прямо пропорционально, согласно фурье-преобразованию, времени измерения спектра или длительности FID-сигналов в измерительном и опорном гетеродинном каналах (рис. 3). В качестве самого быстрого спектрального измерения (300 пс) на этом рисунке приведен эксперимент по измерению спектров одиночных импульсов терагерцового НЛСЭ в режиме модуляционной неустойчивости (рис. 4) [13]. На этом же рисунке приводится тот же спектр НЛСЭ, измеренный фурье-спектрометром с примерно таким же разрешением. Видно, что все характерные особенности одноимпульсных спектров исчезают при усреднении по многим импульсам в фурье-измерениях. В качестве гетеродинного сигнала использовалась часть возбуждающего импульса НЛСЭ, удлиненная при помощи интерферометра Фабри–Перо (ИФП). Вообще такой способ создания гетеродинного сигнала наиболее универсален, т. к. он работает на всех длинах волн НЛСЭ. Однако создать очень длинный (> 10 нс) гетеродинный сигнал с помощью ИФП – весьма сложная задача (см. следующий раздел), а амплитуда удлиненного сигнала сильно уменьшается. Поэтому, там где это возможно, мы применяли молекулярные гетеродинные ячейки, заполненные

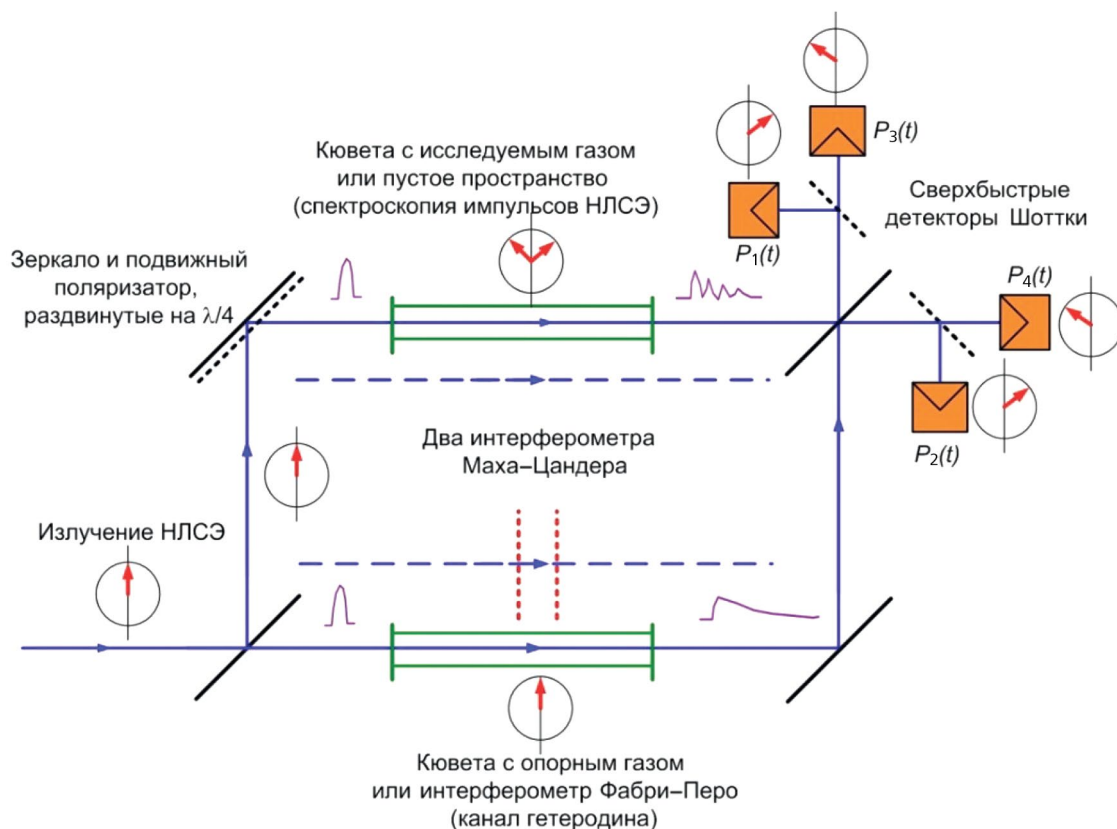


Рис. 2. Оптическая схема гетеродинного поляризационного спектрометра. Стрелками в кружках показано направление поляризации электрического поля излучения.

парами синильной кислоты (HCN) или оксидом углерода (CO) при низком давлении с хорошо известными частотными спектрами.

Помимо возможности получения полной информации о комплексном поле излучения молекул и привязки его частот к известной частоте гетеродина, гетеродинные измерения имеют еще одно важное преимущество по сравнению с простыми измерениями мощности излучения свободной индукции. Последняя пропорциональна квадрату концентрации излучающих молекул, в то время как гетеродинный сигнал пропорционален полю FID и первой степени концентрации. Поэтому при уменьшении концентрации мощность FID-излучения падает гораздо быстрее гетеродинного сигнала. Реально это позволяет увеличить чувствительность в гетеродинных измерениях минимум на два порядка величины [14].

Другим важным способом повышения чувствительности и индивидуальности спектров молекул с магнитным моментом является использование быстрых когерентных измерений от квазистационарных измерений является гораздо большая величина эффекта магнитного поля. Для полноценного

проявления эффекта Зеемана, приводящего к повороту плоскости поляризации излучения более чем на 90 градусов, достаточно магнитного поля всего в сотни Гаусс. Наблюдая FID-излучение в поляризации, перпендикулярной поляризации мощного возбуждающего импульса НЛСЭ, мы можем практически полностью подавить прохождение этого импульса в детекторную систему. Это позволяет использовать детекторы с гораздо большей чувствительностью (детекторы Шоттки с оптимальной антенной, детекторы на основе сверхпроводимости), которые не выдерживают на три порядка большей мощности возбуждающего импульса. Кроме этого, магнитное поле приводит к расщеплению линий по проекции магнитного момента и это дает дополнительную модуляцию FID-сигнала, характерного именно для детектируемой молекулы.

Эксперименты по молекулярной спектроскопии на НЛСЭ были начаты в 2011 году. Перечислим кратко основные работы, описывающие подробно конкретные эксперименты. В работе [15] описывается первое в мире прямое детектирование FID-излучения молекул в терагерцовой области на примере смеси HDO + H₂O и изото-

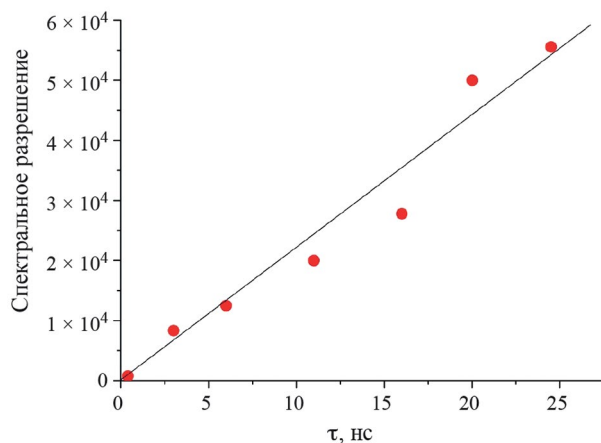


Рис. 3. Спектральное разрешение гетеродинного поляризационного спектрометра в зависимости от времени измерения. Крайняя левая экспериментальная точка имеет разрешение 1000 при времени измерения 300 пс; она получена в эксперименте по спектроскопии отдельных импульсов НЛСЭ в режиме модуляционной неустойчивости.

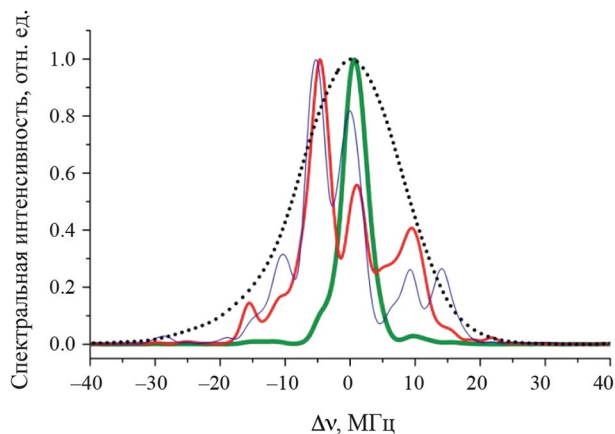


Рис. 4. Спектры отдельных импульсов НЛСЭ в режиме модуляционной неустойчивости (три сплошные линии) и спектр НЛСЭ, снятый в тех же условиях фурье-спектрометром (усредненный по многим импульсам) с таким же спектральным разрешением (пунктирная линия, боковые частоты не обнаруживаются).

пической смеси $\text{H}^{81}\text{Br} + \text{H}^{79}\text{Br}$. В это же время была предложена универсальная схема поляризационного гетеродинного спектрометра [12]. В работе [16] на изотопической смеси $\text{H}^{81}\text{Br} + \text{H}^{79}\text{Br}$ низкого давления получен сигнал свободной индукции рекордно большой длительности 180 нс, соответствующий спектральному предельному

доплеровскому спектральному разрешению в несколько мегагерц и пределу, когда еще можно не учитывать сверхтонкой модовой структуры излучения НЛСЭ (рис. 5). В работе [17] на примере молекулы NO_2 с множеством линий в молекулярных полосах в районе 81.8, 67.3 и 52.6 см^{-1} показан эффект и объяснена природа характерного

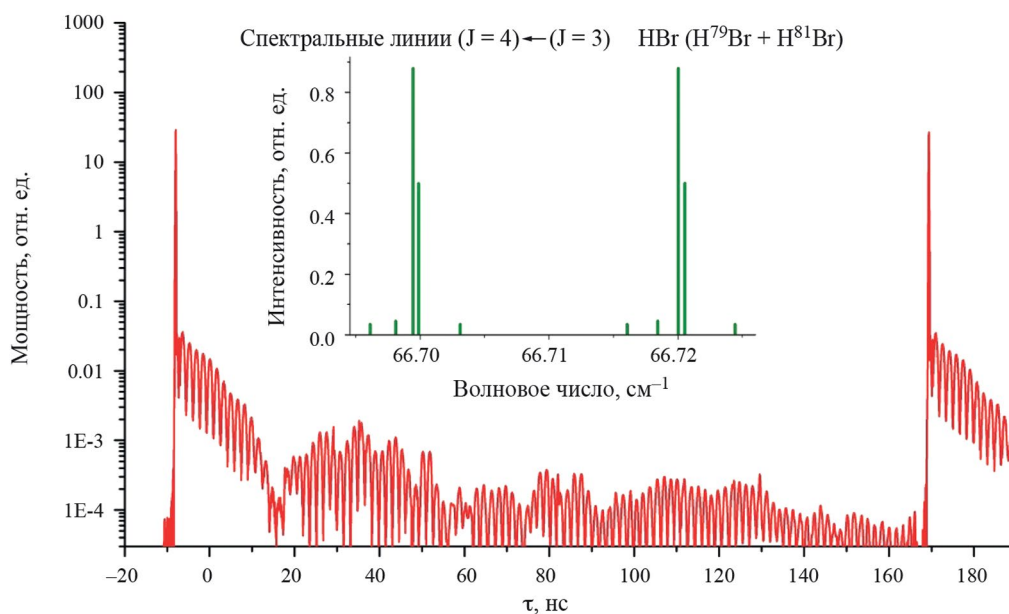


Рис. 5. Сигнал свободной индукции естественной изотопической смеси молекул HBr между двумя мощными короткими возбуждающими импульсами НЛСЭ. На вкладке показаны спектральные линии, производящие этот сигнал. Высокочастотная модуляция — изотопическое расщепление линий.

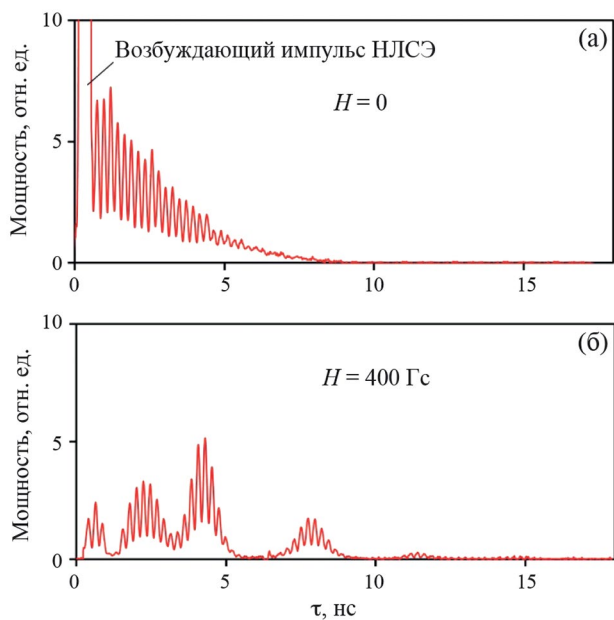


Рис. 6. Сигнал свободной индукции ОН-радикала: без магнитного поля (а), в слабом магнитном поле для поляризации, перпендикулярной поляризации возбуждающего импульса НЛСЭ, который полностью подавляется (б). Высокочастотная модуляция обоих сигналов — Λ -расщепление линий ОН, не зависящее от магнитного поля. Низкочастотная модуляция, зависящая от величины магнитного поля, — эффект биения линий, расщепленных эффектом Зеемана, и не-фарадеевского вращения плоскости поляризации.

пикового характера FID-излучения молекулы, которое, подобно спектру, может служить цели обнаружения именно этой молекулы (molecule fingerprint). В работе [18] изучалось не-фарадеевское вращение плоскости поляризации FID-излучения парамагнитной молекулы NO в районе ее молекулярных полос 66.8 и 65.2 см^{-1} . Показано вращение плоскости поляризации более 180 градусов при магнитном поле менее 1 кГс. В работе [19] газовая ячейка с HCN использовалась для чувствительных гетеродинных измерений молекул CH_3OH (70.8 см^{-1}) и HBr (49.9 см^{-1}). В работе [20] описываются первые эксперименты по детектированию короткоживущего ОН-радикала без магнитного поля. Путем измерения его FID-сигналов после нескольких десятков возбуждающих импульсов НЛСЭ прослежена динамика его рождения и релаксации в быстром фотохимическом эксперименте (спектральное «кино»). В работе [21] подробно описан эффект магнитного поля на излучение парамагнитных молекул NO и ОН. В работах [22, 23] описываются и объясняются FID-сигналы ОН-радикала в магнитном поле (рис. 6). В работе [24] на примере ОН-ради-

кала описывается эффект обращения FID-сигнала молекулы для противоположного направления магнитного поля, используемый во всех наших магнитных измерениях для вычитания паразитных сигналов, не зависящих от направления поля. Наконец, в работе [25] будет продемонстрировано увеличение чувствительности магнитных гетеродинных измерений ОН-радикала минимум на два порядка величины по сравнению с предыдущими гомодинными измерениями. В качестве расширителя гетеродинных импульсов использовались два последовательных ИФП длиной 12 и 50 мм.

ВОЗМОЖНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ В ОБЛАСТИ ТЕРАГЕРЦОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ СВЕРХВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В предыдущем разделе рассматривались спектроскопические эксперименты с разрешением не более $\nu/\Delta\nu \sim 3.5 \times 10^5$, соответствующем времени измерения сигнала свободной индукции молекул 180 нс — временному интервалу между соседними импульсами НЛСЭ. Предельное же спектральное разрешение НЛСЭ равно обратной относительной ширине модовых линий — 5×10^7 и соответствует интервалу времени, занимаемому 140 когерентными импульсами НЛСЭ. Таким образом, нереализованный по разрешению спектральный потенциал НЛСЭ составляет более двух порядков величины. Для реализации этого потенциала требуются специальные спектральные объекты — «холодные» молекулы и соответствующая специальная аппаратура для их создания, т. к. уже реализованное спектральное разрешение примерно соответствует доплеровскому уширению молекулярных линий при комнатной температуре. Конечно, можно продлить увеличение разрешения, измеряя более точно положение центра тяжести доплеровски-уширенных линий. Но такая методика обычно используется для соотношения ширины линий к аппаратной функции не более 20–30.

Заметим, что экспоненциальное затухание сигнала свободной индукции «холодных» молекул на длительности в 140 когерентных импульсов НЛСЭ будет скомпенсировано когерентным возбуждением молекул от 140 последовательных импульсов. Например, величина FID-сигнала «холодных» молекул HBr будет такого же порядка, как на рис. 5, т. е. вполне измеримой. Однако форма сигнала свободной индукции молекулы будет без модуляции, т. к. отдельные линии молекулы будут возбуждаться отдельными модовыми линиями НЛСЭ при соответствующей настройке. При использовании гетеродина в виде ячейки с «холодным» гетеродинным газом или терагерцового газового лазера появится модуляция, по ней может быть осуществлена привязка измеряемых линий к линии гетеродина

и реализованы все другие важные преимущества гетеродинных измерений, описанные в предыдущем разделе.

Другой метод спектроскопии высокого разрешения, более близкий к используемым сейчас методам, предложен в работе [26]. Идея метода состоит в преобразовании импульсно-периодического излучения НЛСЭ в непрерывное перестраиваемое монохроматическое излучение. Как показано в [26], это можно сделать при помощи трех последовательных резонансных ИФП с длинами, составляющими $1/10$, $1/100$ и $1/1000$ от длины L оптического резонатора НЛСЭ. Резонансный ИФП длиной $L/10$ используется сейчас для диагностики излучения НЛСЭ, в частности параметров, изображенных на рис. 1а', б'. При этом каждый из ИФП пропускает каждую десятую линию поступающего на его вход излучения. В результате остается одна центральная модовая линия продольной супермоды. Мощность этой монохроматической линии, соответствующей квазинепрерывному излучению, будет составлять $(1/1000) \times K$ от средней мощности НЛСЭ, где $K \approx 0.2-0.3$ — коэффициент, учитывающий реальные потери в ИФП. Таким образом, максимальная монохроматическая перестраиваемая мощность излучения НЛСЭ составит 60–100 мВт, а мощность в широком диапазоне длин волн будет не менее 10 мВт. Заметим, что типичная мощность источников непрерывного ТГц-излучения, используемых в спектроскопии высокого разрешения, составляет десятки нановатт и в длинноволновом диапазоне приближается к микроваттам. То есть даже после тысячекратного прореживания мод НЛСЭ остается мощность, минимум в тысячу раз большая, чем у настольных альтернативных источников. Учитывая то, что даже с самыми чувствительными гелиевыми болометрами отношение сигнал/шум измеряемых даже сильных ТГц-линий составляет в современных экспериментах единицы (<10), увеличение мощности источника представляется нам актуальной. Конечно, для реализации такого источника требуется стабилизация длин всех ИФП, включая ИФП оптического резонатора НЛСЭ. Но это вполне реализуемо при помощи систем обратных связей и пьезо-подвижек.

На НЛСЭ также можно проводить эксперименты по популярной в настоящее время на синхротронах так называемой comb-спектроскопии [27], когда спектр молекул изображается в виде провалов в линиях comb-структуры (рис. 1б') из-за поглощения в молекулярном газе. В этом методе реализуется не самое высокое спектральное разрешение, и для его повышения требуется минимизация расстояний между линиями comb-структуры. На НЛСЭ это можно сделать специальной настройкой стабильной генерации продольных мод с усиленными боковыми частотами (рис. 1а') [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большая спектральная мощность, широкий плавный диапазон перестройки и лазерное качество излучения терагерцового НЛСЭ позволяют проводить уникальные эксперименты в области молекулярной спектроскопии. Реализовано множество различных уникальных методик сверхбыстрой time-domain-спектроскопии молекул и излучения НЛСЭ. Показаны большие потенциальные возможности НЛСЭ в области терагерцовой спектроскопии сверхвысокого разрешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (код проекта № 19-73-20060).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shevchenko O.A., Vinokurov N.A., Arbuzov V.S. et al.* // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299. С. 020001. <https://doi.org/10.1063/5.0031513>
2. *Kulipanov G.N., Bagryanskaya E.G., Chesnokov E.N. et al.* // IEEE Trans. on Terahertz Science & Technology. 2015. V. 5. С. 798. <https://doi.org/10.1109/TTNZ.2015.2453121>
3. *Кубарев В.В.* Оптические системы, диагностика и эксперименты на терагерцевых и инфракрасных лазерах на свободных электронах. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИЯФ СО РАН, 2016. 321 с. https://www.inp.nsk.su/images/diss/Kubarev_disser.pdf
4. *Kubarev V.V.* // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A. 2021. V. 1007. С. 165426. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165426>
5. *Kubarev V.V., Getmanov Ya.V., Shevchenko O.A.* // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2299. С. 020003. <https://doi.org/10.1063/5.0030503>
6. *Kubarev V.V., Kulipanov G.N., Kolobanov E.I. et al.* // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A. 2009. V. 603. С. 25. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.122>
7. *Kubarev V.V.* // Optics Letters. 2023. V. 48. С. 4785. <https://doi.org/10.1364/OL.501366>
8. *Kubarev V.V., Getmanov Ya.V., Shevchenko O.A. et al.* // In Proc. of 39th Free Electron Laser Conf. FEL2019. Hamburg, Germany. 26–30 August 2019. <http://jacow.org/fel2019/papers/tud03.pdf>
9. *Kubarev V.V., Sozinov G.I., Scheglov M.A. et al.* // IEEE Trans. on Terahertz Science & Technology. 2020. V. 10. С. 634. <http://jacow.org/fel2019/papers/tud03.pdf>
10. *Kubarev V.V., Ovchar V.K., Palagin K.S.* // In Proc. 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves IRMMW-THz-2009. Busan, South Korea. 21–25 September 2009. <https://doi.org/10.1109/ICIMW.2009.5325576>

11. *Kubarev V.V., Kazakevich G., Jeong Y.U., Lee B. Ch.* // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A. 2003. V. 507. C. 523.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)00911-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)00911-2)
12. *Kubarev V.V., Chesnokov E.N., Koshlyakov P.V.* // In Proc. of 37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves IRMMW-THz-2012. Wollongong, Australia. 23–28 September 2012.
<https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2012.6380436>
13. *Kubarev V.V.* // In Proc. of 38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves IRMMW-THz-2012. Mainz, Germany. 01–06 September 2013.
<https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2013.6665603>
14. *Kubarev V.V., Chesnokov E.N., Koshlyakov P.V.* // In Proc. 5th International Conference TERA-2023. Moscow, Russia. 27 February – 02 March 2023.
https://doi.org/10.59043/9785604953914_96
15. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Kulipanov G.N.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. C. 131109.
<https://doi.org/10.1063/1.4754826>
16. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Kulipanov G.N.* // Laser Phys. Lett. 2013. V. 10. C. 055701.
<http://iopscience.iop.org/1612-202X/10/5/055701>
17. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. C. 261107.
<https://doi.org/10.1063/1.4905205>
18. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 636. C. 203.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.043>
19. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Fedorov V.V.* // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2017. V. 7. C. 144.
<https://doi.org/10.1109/TTHZ.2017.2658441>
20. *Chesnokov E.N., Krasnoperov L.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V.* // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2019. V. 55. C. 18.
<https://doi.org/10.1134/S0010508219010027>
21. *Chesnokov E.N., Krasnoperov L.N., Kubarev V.V.* // Laser Physics. 2020. V. 30. C. 015204.
DOI 10.1088/1555-6611/ab535a
22. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Krasnoperov L.N., Koshlyakov P.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. C. 20248.
<https://doi.org/10.1039/D0CP02773A>
23. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V.* // Laser Physics Letters. 2021. V. 18. C. 085205.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1612-202X/ac0d08/meta>
24. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Gorbachev Ya.I.* // Laser Phys. Lett. 2022. V. 19. C. 055201.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1612-202X/ac59bd>
25. *Kubarev V.V., Chesnokov E.N., Koshlyakov P.V.* // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2023.
26. *Kubarev V.V., Getmanov Ya.V.* // In Proc. 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves IRMMW-THz-2018. Nagoya, Japan. 09–14 September 2018.
<https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2018.8510231>
27. *Tammaro S., Pirali O., Roy P. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. C. 7733.
<https://doi.org/10.1038/ncomms8733>