

КРУГОВОЙ ЭЛЕКТРОДИХРОИЗМ СВЕТА В ИЗОТРОПНЫХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Н.И.Коротеев

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 сентября 1997 г.

Предсказан эффект кругового электродихроизма в жидкостях и газах, содержащих в неравных концентрациях зеркальные стереоизомеры хиральных молекул. Продольное (квази)статическое электрическое поле вызывает увеличение поглощения для световой волны, поляризованной по кругу в одном направлении, и уменьшение поглощения для волны, поляризованной по кругу в противоположном направлении. Соответствующая нелинейная восприимчивость пропорциональна константам затухания возбужденных состояний и отсутствует в недиссипативной среде. Приводятся оценки величины эффекта, позволяющие надеяться на его экспериментальную регистрацию.

PACS: 33.55.Ad, 42.65.An, 78.20.Jq

1. Предметом настоящего сообщения является обсуждение нового электрооптического эффекта в изотропных оптически активных жидкостях и газах, принадлежащих к предельному классу симметрии $\infty \infty$, то есть образованных свободно ориентирующимися хиральными (зеркально диссиметричными) молекулами или их нерацемическими смесями. Эффект состоит в том, что внутри полос поглощения света на электродипольных переходах исследуемых хиральных молекул (квази)статическое электрическое поле может вызывать дополнительное поглощение (либо дифференциальное усиление) для световых волн с левой (правой) круговой поляризацией. Величина коэффициента электростатически-наведенного дополнительного поглощения/дифференциального усиления каждой из двух циркулярно поляризованных компонент световой волны линейно зависит от напряженности приложенного электрического поля и меняет свой знак как при изменении направления поля, так и при изменении знака круговой поляризации световой волны. Знак обсуждаемого электрооптического эффекта также изменяется на противоположный при замене каждого из энантиомеров хиральных молекул, образующих исследуемую среду, на его "зеркальный антипод". По этой причине эффект отсутствует в рацемических смесях хиральных молекул и в оптически неактивных жидкостях и газах. Таким образом, он является хирально-специфичным и может быть положен в основу нового метода спектроскопии зеркально-асимметричных молекул в растворах, важнейшим классом которых являются биологические макромолекулы [1].

2. Обсуждаемый электрооптический эффект в оптически активных жидкостях и газах уместно назвать круговым электродихроизмом (КЭД) по аналогии с обычным круговым дихроизмом (различием коэффициентов поглощения для право/лево циркулярно поляризованного света, вызванного естественной оптической активностью хиральных молекул). КЭД является дополнительным к теоретически обсуждавшимся ранее электрическому аналогу эффекта Фарадея [2] при наличии электропроводности или линейному электрооптическому эффекту [3] при наличии поглощения в таких средах, состоящему в появлении дополнительного (по отношению к обычному, вызванному естественной оптической активностью) поворота плоскости поля-

ризации света, пропорциональном напряженности наложенного на нее статического электрического поля. Среди наблюдавшихся экспериментально, либо обсуждавшихся в литературе других нелинейных оптических эффектов в хиральных жидкостях и газах (генерация суммарных и разностных частот при электродипольном взаимодействии в объеме среды [4–6], оптическое выпрямление [3, 6, 7], генерация второй оптической гармоники [8, 9], суммарных и разностных частот [10, 11] при отражении от границы раздела, эффекты четвертого порядка по полю [5, 6, 12, 13]), эффект кругового электродихроизма до настоящего времени отсутствовал.

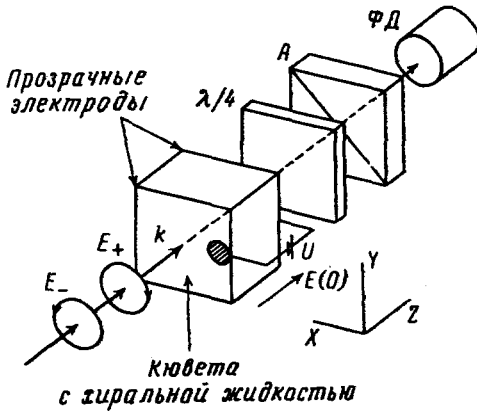


Схема предлагаемого опыта для наблюдения эффекта кругового электродихроизма. В хиральную изотропную среду с наложенным на нее электростатическим полем, вдоль последнего подается плоская световая волна, поляризованная по кругу (правому, либо левому). Для регистрации КЭД в луч вносится фазовая пластинка ($\lambda/4$) и поляризационный анализатор А. Регистрация ведется с помощью фотодетектора ФД

3. Рассмотрим геометрию опыта по регистрации КЭД (рисунок). Она близка предложенной ранее геометрии наблюдения линейного электрооптического эффекта в хиральных жидкостях и газах, обладающих электропроводностью [2], либо вблизи полос поглощения [3, 6]. Разложим эллиптически поляризованную плоскую монохроматическую световую волну, вводимую извне в исследуемую оптически-активную изотропную среду, по собственным модам этой среды – циркулярно поляризованным плоским волнам:

$$\mathbf{E}(t, z) = \frac{1}{2} \mathbf{E}(\omega, z) e^{-i\omega t} + \text{к.с.} = \frac{1}{2} (E_+ \mathbf{e}_+ e^{ik_+z} + E_- \mathbf{e}_- e^{ik_-z}) e^{-i\omega t} + \text{к.с.}, \quad (1)$$

где $\mathbf{e}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y)$ – единичные орты правой (+) и левой (-) круговых поляризаций,

$$k_\pm = \frac{\omega}{c} n_\pm(\omega) \quad (2)$$

– волновые числа соответствующих собственных мод, $n_\pm(\omega)$ – линейные показатели преломления (в общем случае – комплексные). Аналогичное представление справедливо и для волны нелинейной поляризации, порождаемой взаимодействием электростатического и оптического полей в среде:

$$\mathbf{P}(t, z) = \frac{1}{2} \mathbf{P}(\omega, z) e^{-i\omega t} + \text{к.с.} = \frac{1}{2} (P_+ \mathbf{e}_+ e^{ik_+z} + P_- \mathbf{e}_- e^{ik_-z}) e^{-i\omega t} + \text{к.с.} \quad (3)$$

Оптимальной для проявления дихроичного электропоглощения является ориентация статического поля вдоль оси z (см. рисунок).

$$\mathbf{E}(0) = E_0 \mathbf{e}_z. \quad (4)$$

В соответствии с выражением (13) из работы [6],

$$P(\omega, z) = \chi(\omega)[E(\omega, z)E(0)], \quad (5)$$

где

$$\chi(\omega) = \chi(\omega; \omega, 0) + \chi^*(-\omega; -\omega, 0), \quad (6)$$

$$\chi(\omega; \omega, 0) = \frac{1}{6} \{ \chi_{xyz}^{(2)}(\omega; \omega, 0) + \chi_{yxz}^{(2)}(\omega; \omega, 0) + \chi_{zxy}^{(2)}(\omega; \omega, 0) - \chi_{xzy}^{(2)}(\omega; \omega, 0) - \chi_{zyx}^{(2)}(\omega; \omega, 0) - \chi_{yxz}^{(2)}(\omega; \omega, 0) \} \quad (6a)$$

– псевдоскаляр, являющийся единственным ненулевым инвариантом тензора квадратичной нелинейной восприимчивости хиральной среды $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \omega, 0)$.

Из (1), (3), (5) получаем

$$P_{\pm} = \pm i\chi(\omega)E_{\pm}E_0. \quad (7)$$

Отсюда видно, что в присутствии продольного электрического поля собственными модами среды остаются циркулярно поляризованные электромагнитные волны. Нелинейная поляризация (3), (7) обеспечивает добавку к диэлектрической проницаемости среды на оптической частоте ω :

$$\epsilon_{\pm}(\omega, E_0) = \epsilon_{\pm}^0(\omega) \pm i4\pi\chi(\omega)E_0 \quad (8)$$

(где $\epsilon_{\pm}^0(\omega)$ – диэлектрические постоянные среды для право/лево поляризованных по кругу световых волн в отсутствие электростатического поля) и, соответственно, добавку к комплексному показателю преломления:

$$n_{\pm}(\omega, E_0) = \sqrt{\epsilon_{\pm}(\omega, E_0)} \approx n_{\pm}(\omega) \pm i\frac{2\pi}{n_0}\chi(\omega)E_0 \quad (9)$$

(считаем, что $\left| \frac{2\pi}{n_0}\chi(\omega)E_0 \right| \ll 1$, $n_0 = \frac{1}{2}(n_+(\omega) + n_-(\omega))$). Отсюда и из (2) видно, что волновые числа обеих собственных циркулярно поляризованных мод светового поля в присутствии электростатического поля изменяются на комплексную величину, пропорциональную напряженности этого поля:

$$k_{\pm}(E_0) = k_{\pm} \pm \Delta k(E_0), \quad (10)$$

$$\Delta k(E_0) = i\frac{2\pi\omega}{n_0c}\chi(\omega)E_0 \equiv \frac{\omega n_0}{c^2}\Delta c + i\Delta\alpha, \quad (11)$$

где

$$\Delta c \equiv \frac{1}{2}(c_+(E_0) - c_-(E_0)) \approx \frac{2\pi c}{n_0^3}E_0\text{Im}\chi \quad (12)$$

– изменение фазовых скоростей и

$$\Delta\alpha \equiv \frac{1}{2}(\alpha_+(\omega, E_0) - \alpha_-(\omega, E_0)) \approx \frac{2\pi\omega}{n_0c}E_0\text{Re}\chi \quad (13)$$

– изменение коэффициентов поглощения соответствующих циркулярных компонент светового поля (1); $\text{Re}\chi, \text{Im}\chi$ – соответственно вещественная и мнимая части псевдоскаляра (6): $\chi(\omega) = \text{Re}\chi + i\text{Im}\chi$.

Очевидно, величина Δc ответственна за индуцированный статическим полем поворот большой оси эллипса поляризации световой волны, то есть за электрический

аналог эффекта Фарадея [2] или за линейный электрооптический эффект [3, 6]. Величина $\Delta\alpha$ описывает круговой электродихроизм, который в данном случае носит характер изменения эллиптичности световой волны.

Нетривиальность выражений (12) и (13) состоит в том, что здесь мнимая часть нелинейной восприимчивости ответственна за изменение фазы световой волны, а реальная часть – за изменение ее поглощения/усиления, тогда как в обычной нелинейной оптике роли действительных и мнимых частей нелинейных восприимчивостей прямо противоположные [14, 15].

В КЭД наличие ненулевой вещественной части у $\chi(\omega)$ приведет к увеличению коэффициента поглощения одной из циркулярно поляризованных компонент светового поля при соответствующем уменьшении поглощения для другой компоненты (на что указывает знак \pm в (10)).

Теоретически можно ожидать, что при достаточно большом значении E_0 ,

$$E_0 > E_{0,th} \approx \frac{n_0\alpha(\omega)\lambda}{4\pi^2|\text{Re}\chi(\omega)|}, \quad (14)$$

усиление для последней циркулярно поляризованной компоненты светового поля превысит потери, так что, вводя обратную связь, можно будет осуществить параметрический генератор циркулярно поляризованного света, возбуждаемый статическим электрическим полем. Разумеется, изложенное выше можно осуществить лишь тогда, когда пороговая напряженность (14): во-первых, ниже порогового значения диэлектрического пробоя хиральной среды; во-вторых, недостаточно велика, чтобы члены более высокого порядка по E_0 изменили бы линейную зависимость КЭД от электрического поля.

Следует отметить, что эффект КЭД возможен также и в кубических кристаллах класса 432, тензор квадратичной оптической восприимчивости которых имеет такой же вид, как и в хиральных жидкостях и газах [4, 16].

4. Квантовомеханическое выражение для псевдоскаляра $\chi(\omega)$ получается из стандартной формулы теории возмущений для тензора $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \omega_1, \pm\omega_2)$ [17], описывающего процессы суммирования – вычитания оптических частот ω_1, ω_2 при устремлении одной из них (пусть ω_2) к нулю и усреднении соответствующего выражения по произвольным ориентациям хиральных молекул:

$$\chi(\omega) = -4i\omega \frac{NL^3}{3} \sum_{g,k,j} \left[\frac{\Gamma_{kg}(1 - \omega^2/\omega_{kg}^2) - \Gamma_{jg}(1 - \omega^2/\omega_{jg}^2)}{(\tilde{\omega}_{kg} - \omega)(\tilde{\omega}_{jg} - \omega)(\tilde{\omega}_{kg}^* + \omega)(\tilde{\omega}_{jg}^* + \omega)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2}K' \frac{\tilde{\omega}_{kg} + \tilde{\omega}_{jg}^*}{(\tilde{\omega}_{jg}^* + \omega)(\tilde{\omega}_{kg} - \omega)\tilde{\omega}_{jg}^*\tilde{\omega}_{kg}} - \frac{1}{2}K'^* \frac{\tilde{\omega}_{kg}^* + \tilde{\omega}_{jg}}{(\tilde{\omega}_{jg} - \omega)(\tilde{\omega}_{kg}^* + \omega)\tilde{\omega}_{jg}\tilde{\omega}_{kg}^*} \right] (\mathbf{R}_{gk}[\mathbf{R}_{kj}\mathbf{R}_{jg}]). \quad (15)$$

При выводе этой формулы в числителе первого слагаемого под знаком суммы удержаны только линейные по Γ_{jg} и Γ_{kg} члены, а квадратичные или более высокого порядка по этим величинам отброшены.

Здесь g и j, k нумеруют, соответственно, основное и возбужденные электронные состояния хиральных молекул, последние имеют объемную плотность N . В том случае, когда исследуемая среда состоит из нерацемической смеси зеркальных энантиомеров хиральных молекул с плотностями N_1 и N_2 , $N = N_1 - N_2$, $L \approx (n^2 + 1)/3$ – фактор коррекции на локальное поле, $\tilde{\omega}_{jg} = \omega_{jg} - i\Gamma_{jg}$ и тому подобное – комплексные

значения частот переходов $g-j$ и тому подобное, Γ_{jg} и тому подобное – постоянные затухания, \mathbf{R}_{gj} и тому подобное – дипольные моменты соответствующих переходов (в расчете последние полагались вещественными). Фактор K' отличен от нуля лишь при нерадикационном характере уширения возбужденных состояний [17]:

$$K' = (\Gamma_{kj} - \Gamma_{kg} - \Gamma_{gj}) / (\bar{\omega}_{kj} - \omega). \quad (16)$$

Как видно из (15), восприимчивость $\chi(\omega)$ отлична от нуля лишь при наличии затухания у возбужденных уровней. Таким образом, эта восприимчивость отсутствует в системах без диссипации, что находится в соответствии с феноменологическим рассмотрением электро-оптического эффекта в хиральных жидкостях и газах на основе симметрии кинетических коэффициентов Онзагера и правил Клейнмана [2, 6].

Смешанное векторное произведение дипольных моментов переходов в (15) отлично от нуля лишь тогда, когда все три вектора неколлинеарны и некомпланарны. Таким образом, правила комбинирования актуальных возбужденных состояний, дающих ненулевой вклад в восприимчивость $\chi(\omega)$, отличны как от правил отбора для чисто электродипольных, так и магнитодипольных переходов в линейных оптических спектрах. Отсюда можно заключить, что спектры кругового электродихроизма будут отличаться как от обычных спектров линейного поглощения, так и от спектров линейного кругового дихроизма. Тем самым с помощью спектров КЭД можно рассчитывать на получение дополнительной спектроскопической информации о структуре возбужденных состояний и, в конечном итоге, о строении и конформации хиральных молекул, что особенно важно для молекулярной биологии [1].

Вблизи резонанса оптической частоты ω с уединенным уровнем в хиральной молекуле (пусть ω_{kg} : $\omega = \omega_{kg} + \Delta_{kg}\Gamma_{kg}$, где $\Delta_{kg} \equiv (\omega - \omega_{kg})/\Gamma_{kg} < 1$) форма линии электродихроизма – почти лоренцевская:

$$\text{Re}\{\chi^{R_{kg}}(\Delta_{kg})\} \approx -\frac{1}{1 + \Delta_{kg}^2} \frac{4}{3} N L^3 \left\{ \frac{\Gamma_{kg} \Delta_{kg}}{\omega_{kg}} \sum_{j \neq k} \frac{1}{\omega_{jg}^2 - \omega_{kg}^2} + \frac{1}{2\Gamma_{kg}} \sum_{j \neq k} \frac{\Gamma_{jg}}{\omega_{jg}^2} \right\} \times \\ \times (\mathbf{R}_{gk}[\mathbf{R}_{kj}, \mathbf{R}_{jg}]) \quad (17)$$

(здесь пренебрежено членами $\sim K', K'^*$ из (15)).

Оценить величину $\chi(\omega)$ для реальных молекул со сложным спектром из формул (15), (17), разумеется, практически невозможно. Однако для этой оценки можно воспользоваться результатами измерения предрезонансной восприимчивости $\chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2)$ в насыщенных растворах хиральных молекул арабинозы [5, 18] и α -циклодекстрина [5] и считать, что при $\omega_2 \rightarrow 0$ величина $\chi^{(2)}$ изменится незначительно. В этом случае по формуле (13) можно найти для коэффициента электродихроизма $\Delta\alpha \approx 0.02 \text{ см}^{-1}$ для арабинозы и 0.08 см^{-1} для α -циклодекстрина при $E_0 = 30 \text{ кВ/см}$ и $\lambda = 0.3 \text{ мкм}$, $n_0 \approx 1.5$. Эти величины $\Delta\alpha$ вполне достаточны для надежной экспериментальной регистрации эффекта.

5. Таким образом, в настоящем сообщении указывается на существование еще не зарегистрированного экспериментально нового электро-оптического эффекта в жидкостях и газах, состоящих из нерацемических смесей хиральных молекул, – эффекта кругового электродихроизма. КЭД, в отличие от обычного кругового дихроизма, линейно зависит от напряженности продольного электростатического поля и меняет знак на противоположный при инвертировании направления поля. Это позволяет

применять при его экспериментальной регистрации технику модуляционной спектроскопии и синхронного детектирования. Эффект КЭД является также линейным по амплитуде оптического поля и не требует использования лазерного излучения. В настоящее время в нашей лаборатории проводятся эксперименты по наблюдению этого эффекта.

Автор признателен А.Ю.Чикишеву, Н.Н.Брандту, А.П.Шкуринову, В.А.Макарову, К.Н.Драбовичу, Т.М.Ильиной за стимулирующие дискуссии.

-
1. В.А.Аветисов, В.И.Гольданский, УФН **166**, 873 (1996).
 2. Н.Б.Баранова, Ю.В.Богданов, Б.Я.Зельдович, УФН **123**, 349 (1977).
 3. N.I.Koroteev, in: *Frontiers in nonlinear optics*, The Sergei Akhmanov Memorial Volume, Eds. H.Walther, N.Koroteev, M.Scully, Inst. of Phys. Publishing, Bristol 1993, p.228.
 4. J.Giordmaine, Phys. Rev. A **138**, 1599 (1965).
 5. А.В.Дубровский, Н.И.Коротеев, А.П.Шкуринов, Письма в ЖЭТФ **56**, 570 (1992).
 6. Н.И.Коротеев, ЖЭТФ **106**, 1260 (1994).
 7. R.Zawodny, S.Woźniak, and G.Wagnière, Opt. Commun. **130**, 163 (1996).
 8. J.D.Byers, H.I.Yee, and J.M.Hicks, J. Chem. Phys. **101**, 6233 (1994).
 9. T.Verbiest, M.Kauranen, A.Persoos et al., J.Am. Chem. Soc. **116**, 9203 (1994).
 10. R.Stolle, M.Loddoch, and G.Marowsky, Nonlinear Opt. – Princ. Mater. Phenom. Dev. **8**, 79 (1994).
 11. N.I.Koroteev, V.A.Makarov, and S.N.Volkov, Nonlinear Opt. – Princ. Mater. Phenom. Dev. **17**, 247 (1997).
 12. А.В.Балакин, Д.Буше, Н.И.Коротеев и др., Письма в ЖЭТФ **64**, 668 (1996).
 13. S.Woźniak and G.Wagnière, Opt. Commun. **114**, 131 (1995).
 14. Н.Бломберген, *Нелинейная оптика*, М.: Мир, 1965.
 15. R.W.Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic, San Diego, 1992.
 16. И.Р.Шен, *Принципы нелинейной оптики*, М.: Мир, 1989.
 17. N.Blombergen, H.Lotem, and R.T.Lynch, Ind. J. Pure Appl. **16**, 151 (1978).
 18. P.M.Rentzepis, J.A.Giordmaine, and K.W.Wecht, Phys. Rev. Lett. **16**, 792 (1966).