

НЕЛИНЕЙНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА РЕЗОНАНСНОГО ОПТИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

В. С. Бутылкин, Г. М. Крочик, Ю. Г. Хронопуло

Исследуются принципы нового вида нелинейной спектроскопии, основанной на эффекте резонансного оптического детектирования. Показано, что использование одного перестраиваемого по частоте светового источника позволяет измерять величину и дисперсию нелинейной восприимчивости. Обсуждается также новая возможность нелинейной спектроскопии сверхвысокого разрешения.

1. В последнее время интенсивно исследуются характеристики переходов, разрешенных в комбинационном рассеянии (КР переходы) [1]. Интерес к электронным КР переходам вызван, в частности, первым успехом в построении на них источника, перестраиваемого в широком частотном диапазоне [2].

Целью настоящей работы является обсуждение новой спектроскопии КР переходов, основанной на регистрации сигнала на "нулевой" частоте, возникающего в результате эффекта резонансного оптического детектирования (РОД). Этот эффект, представляющий самостоятельный физический интерес, ранее не обсуждался. Преимуществами такой спектроскопии являются: а) возможность измерения величины и дисперсии отдельно мнимой и действительной частей нелинейной восприимчивости КР переходов, что невозможно в известных видах нелинейной спектроскопии, в том числе в активной спектроскопии (АС); б) единство метода индикации спектральных данных от ИК до УФ области спектра; в) отсутствие искажений формы линии перехода, связанных с накапливающимися параметрическими взаимодействиями волн [1].

Образование сигнала РОД можно осуществить несколькими методами, среди которых наибольший практический интерес представляют следующие. Центральнo-симметричная среда: а) освещается излучениями когерентного источника и его второй гармоники, частота которой резонансна с частотой КР перехода; б) помещается в постоянное электрическое поле и освещается резонансным излучением (обратный эффект Керра). Регистрация сигнала РОД при частотном сканировании исследуемого перехода позволяет получить информацию о кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$; в) в отсутствие центра инверсии (кристаллы) резонансное излучение создает сигнал РОД без наложения постоянного поля за счет квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)}$.

2. Общее выражение для постоянной поляризации среды при выполнении частотного условия $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 = \omega_{21} + \Delta$, $\Delta \ll \omega_j$ (ω_{21} – частота исследуемого перехода, ω_j – частоты полей, Δ – частотная расстройка) имеет вид

$$P_b(0) = \chi_{abcd}^{(3)} E_a^*(\omega_3) E_c(\omega_1) E_d(\omega_2) + \chi_{abcd}^{(3)} E_a^*(\omega_3) E_c(\omega_3) E_d(0) +$$

$$\begin{aligned}
& + \chi_{abc}^{(2)} E_a^*(\omega_3) E_c^-(\omega_3) + \text{к. с.} = 2\eta N \hbar^{-1} (iT^{-1} - \Delta)^{-1} \kappa_{ab}^*(\omega_3) E_a^*(\omega_3) \times \\
& \times [\kappa_{cd}(\omega_1) E_c^-(\omega_1) E_d^-(\omega_2) + 2\kappa_{cd}(\omega_3) E_c^-(\omega_3) E_d^-(0) + (d_c)_{12} E_c^-(\omega_3)] + \text{к. с.}
\end{aligned} \quad (1)$$

где $\kappa_{cd}(\omega_j)$ – тензор рассеяния [3], $E(\omega_j)$ – амплитуды полей, T^{-1} – ширина линии перехода, N – плотность числа частиц, η – разность населенностей уровней 1 и 2, d_{12} – дипольный момент перехода, $\chi_{abcd}^{(3)}$, $\chi_{abc}^{(2)}$ – нелинейные восприимчивости. Каждый из трех членов в (1) соответствует названным выше разновидностям эффекта РОД.

3. Первое слагаемое в (1) описывает возникновение постоянной поляризации при облучении среды полями частот ω_1 , ω_2 и ω_3 . В свободноориентирующихся средах оно имеет вид

$$\begin{aligned}
P(0) = & - 4\hbar^{-1} N \eta \left[\frac{\Delta}{T^{-2} + \Delta^2} \cos(\delta z + \Delta\phi_0) + \frac{T^{-1}}{T^{-2} + \Delta^2} \sin(\delta z + \Delta\phi_0) \right] \times \\
& \times \left\{ G^*(\omega_3, \omega_1) A_3(A_1 A_2) + G^s(\omega_3, \omega_1) \left[-\frac{1}{15} A_3(A_1 A_2) + \frac{1}{10} A_2(A_3 A_1) + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{10} A_1(A_3 A_2) \right] + G^a(\omega_3, \omega_1) \left[\frac{1}{6} A_1(A_3 A_2) - \frac{1}{6} A_2(A_3 A_1) \right] \right\}, \quad (2)
\end{aligned}$$

где $A_j = E(\omega_j) e^{-i(\phi_j + k_j z)}$, $\delta = k_1 + k_2 - k_3$ – разность волновых векторов, $\Delta\phi_0 = \phi_{10} + \phi_{20}$ – разность граничных фаз полей, распространяющихся вдоль z , $G^{s,a}$ – скалярный, симметричный и асимметричный инварианты тензора $\kappa_{ab}^* \kappa_{cd} \sim \chi_{abcd}$ [3].

В отсутствие постоянного поля пространственное (накапливающееся) параметрическое взаимодействие полей не происходит [4] и поля изменяются только вследствие поглощения. Возникающий в каждой точке пространства отклик среды на нулевой частоте связан с локальным параметрическим взаимодействием полей и определяется соотношением их "линейных" фаз. Вблизи $\delta z + \Delta\phi_0 \approx 0, \pi, \dots$ основной вклад в величину сигнала РОД дает действительная часть восприимчивости $\chi^{(3)}$, а при $\delta z + \Delta\phi_0 = \pi/2, 3\pi/2, \dots$ – ее мнимая часть. Полный набор компонент тензора $\chi^{(3)}$ (скалярную, симметричную и асимметричную часть) можно получить, как и в АС, изменением линейных поляризаций полей (см. таблицу).

Отметим еще одну возможность нелинейной спектроскопии на основе РОД, которая интересна прежде всего как метод нелинейной спектроскопии сверхвысокого разрешения. Если излучение $E(\omega_1)$ сформировано в дополнительной кювете в режиме встречных волн, то

в форме его линии содержится провал с шириной, равной естественной [5]. Направляя затем излучение $E(\omega_1)$ вместе со второй гармоникой в кювету с тем же рабочим веществом и регистрируя сигнал РОД, можно получить дисперсионные кривые $\chi^{(3)}$ без доплеровского уширения.

A_3	A_1	A_2	$P(0)$	\mathcal{K}
x	x	x	x	$G^o + \frac{2}{15} G^s$
x	x	y	y	$\frac{1}{10} G^s + \frac{1}{6} G^a$
y	x	x	y	$-\frac{1}{15} G^s + G^o$

Поляризационные измерения неприводимых компонент тензора $\chi^{(3)}$. \mathcal{K} — коэффициент перед A_3 , A_1 , A_2 в фигурных скобках (2).

4. Второе слагаемое в (1) соответствует обратному эффекту Керра при резонансе:

$$P_b(0) = -4\hbar^{-1} N \eta \kappa_{ab}^*(\omega_3) \kappa_{cd}(\omega_3) \frac{\Delta}{T^{-2} + \Delta^2} E_a^*(\omega_3) E_{\bar{c}}(0) E_{\bar{d}}(\omega_3). \quad (3)$$

Форма линии (3) совпадает с дисперсионной кривой действительной части тензора χ_{abcd} . В свободно ориентирующихся средах выражение (3) можно упростить так же, как и в пункте 3; при этом изменением поляризации поля $E(\omega_3)$ можно получить полный набор линейно-независимых компонент тензора χ_{abcd} . Отношение приращения диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ к самой ϵ :

$$\Delta\epsilon/\epsilon = \frac{4\pi\chi^{(3)}}{1 + 4\pi\chi^{(1)}} |E(\omega_3)|^2, \quad (4)$$

где $\chi^{(1)}$ и $\chi^{(3)}$ — свертки линейной и кубической восприимчивости.

5. Третье слагаемое в (1) соответствует известному эффекту нерезонансного оптического детектирования в кристаллах без центра инверсии [6], но при резонансе с дипольным переходом. Для полей $E(\omega_3)$, меньших насыщающих, постоянная поляризация совпадает с (3), где произведена замена $\kappa_{cd}(\omega_3) E_{\bar{c}}(0) \rightarrow (d_c)_{12}$. С помощью РОД можно, например, получить информацию о действительной части тензора $\chi^{(2)}$, ответственного за возникновение поляритонной волны при КР, которая известным образом [7] связана с тензором $\chi^{(3)}$ поляритонного КР.

Недостающие сведения о дипольном моменте $(d_c)_{12}$ можно получить из экспериментов по поглощению.

6. Оценим величину напряжения u , возникающего на обкладках конденсатора, внутрь которого помещено исследуемое вещество \leftrightarrow в методе а) и в); $u = 4\pi P(0)SC^{-1}$, где S и C — площадь пластин и емкость конденсатора. Положим $\kappa(\omega_c) \approx 10^{-22} \div 10^{-24} \text{ см}^3$, $\eta N \approx 10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $T = 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ сек}$ ($\chi^{(3)} \approx 10^{-8} \div 10^{-14} \text{ CGSE}$) для газов и паров, $\eta N \approx 10^{20} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $T \approx 10^{-11} \div 10^{-12} \text{ сек}$ — для жидкостей ($\chi^{(3)} = 10^{-8} \div 10^{-13} \text{ CGSE}$); тогда при плотности мощности лазера $\sim 10^7 \text{ вт/см}^2$ и его второй гармоники $\approx 10^6 \text{ вт/см}^2$, в методе а) величина $u \approx 10^{-3} \div 10^{-7} \text{ в}$; в методе в) $u \approx 10^{-3} \div 1 \text{ в}$ (при $d_{21} \approx 10^{-20} \text{ CGSE}$, $\Delta \approx T^{-1}$) для $C = 100 \text{ пкф}$, $S = 1 \text{ см}^2$. В методе б) для приведенных параметров газов, паров и жидкостей величина $\Delta\epsilon/\epsilon$ составляет $10^{-5} \div 10^{-10}$ (для $\Delta \approx T^{-1}$). Таким образом, оценки показывают возможность регистрации эффекта РОД и создания на его основе спектроскопии КР переходов, в том числе электронных.

Мы благодарны Р.В.Хохлову, а также А.Н.Пенину и В.И.Татаринovu за обсуждение работы.

Научно-исследовательский институт
органических полупроводников и красителей

Поступила в редакцию
24 октября 1975 г.

Литература

- [1] С.А.Ахманов, Н.И.Коротесв. ЖЭТФ, 67, 1306, 1974.
- [2] P. P. Sorokin, J. J. Wynne, J. R. Lankard. Appl. Phys. Lett., 22, 342, 1973.
- [3] Г.А.Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, ГИТИУ, Харьков, 1935.
- [4] Г.М.Крочик, Ю.Ф.Хронопуло. Квантовая электроника, 1, 1940, 1974.
- [5] В.С.Летохов, В.П.Чеботаев. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии, М., изд. Наука, 1975.
- [6] M. Bass, P. Franken, J. Ward. Phys. Rev., A138, 534, 1975.
- [7] Д.Н.Клышко. Квантовая электроника, 2, 265, 1975.