

НАБЛЮДЕНИЕ РЕЗОНАНСНОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

А.Ф.Бункин, С.Г.Иванов, Н.И.Коротеев

Рассматривается резонансная модификация метода когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР), когда комбинационный и однофотонный электронные резонансы локализованы на различных молекулах раствора. Обнаружено когерентное "вычитание" недиспергирующего пьедестала в спектре когерентно рассеянного света. Измерена комплексная величина резонансной нелинейной восприимчивости молекул родамина-6G.

1. В предлагаемой работе развит новый подход к задаче о резонансном неупругом рассеянии света, который тесно связан с методом когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР) [1]. Однако в отличие от последнего, в данном варианте оказывается возможным добиться почти полного устранения когерентного фона, на котором располагаются линии рассеяния при АСКР, а также наблюдать характерные интерференционные эффекты в спектрах рассеянного излучения. Это достигается за счет использования двойного оптического резонанса в специально приготовленной смеси молекул двух сортов. Молекулы одной компоненты смеси обладают резонансом комбинационного типа, изучаемого в рассеянии (частота Ω_R), а молекулы второй компоненты — однофотонным электронным резонансом (частота Ω_E). Наблюдается когерентно рассеянное излучение с частотой $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$, где $\omega_1 \approx \Omega_E$ — фиксированная частота лазера, ω_2 — частота лазера на красителе, перестраиваемая в окрестности комбинационного резонанса: $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_R$. Вследствие когерентности рассеяния вклады от различных компонент смеси не суммируются, а интерferируют, приводя к деформации спектра, характерного для резонансного КР.

Представляет интерес также использовать данную модификацию АСКР для измерения комплексной величины резонансной нелинейной восприимчивости поглощающей компоненты.

Затронутые в этом сообщении вопросы особенно актуальны вследствие того, что метод АСКР находит в последнее время все более широкое применение как для измерения нелинейных оптических восприимчивостей [1 — 5], так и для аналитических целей [6, 7].

2. Эксперимент был проведен с толуолом ($C_6H_5CH_3$), активный спектр которого хорошо известен [1]. Для измерений была выбрана относительно слабая линия КР $\Omega_R/2\pi c = 1209 \text{ см}^{-1}$. Измерялась интенсивность рассеянного в антистоксову область (частота ω_a) излучения второй гармоники (ВГ) лазера на YAG с Nd^{3+} (частота ω_1) при $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_R$. В качестве источника волны накачки с перестраиваемой частотой ω_2 использовался лазер на растворе родамина 6-G в этаноле, возбуждаемый частью излучения ВГ задающего лазера. Ширина перестраиваемой линии была около 1 \AA , что и определяло спектральное разрешение.

Нас интересовало в первую очередь, как изменяется при добавлении красителя, поглощающего ВГ, контраст "активного" спектра КР толуола, получаемого при сканировании ω_2 , т. е. отношение максимального антистоксова сигнала $I_{max}^{(a)}$ к минимальному $I_{min}^{(a)}$:

$$k = I_{max}^{(a)} / I_{min}^{(a)} = \max | \chi_{1111}^{(3)}(\omega_a^e) |^2 / \min | \chi_{1111}^{(3)}(\omega_q^e) |^2.$$

Характер деформации активного спектра КР толуола при растворении в нем родамина-6G виден на рис. 1. На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость контраста k от плотности молекул красителя N_2 .

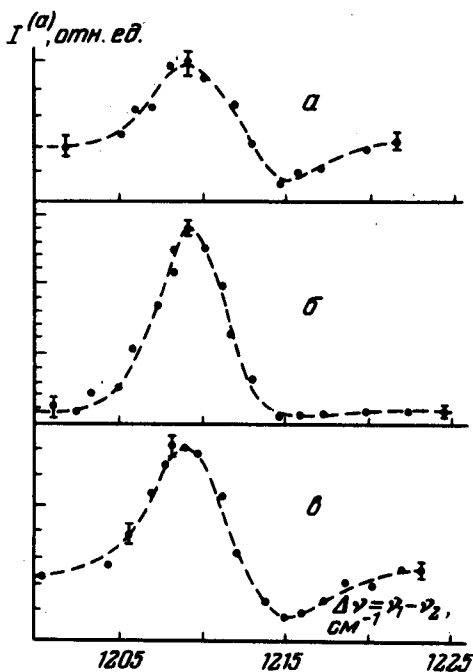


Рис. 1. Деформация активных спектров толуола (линия $\nu_R = 1209 \text{ см}^{-1}$) при подмешивании поглощающей добавки: *a* — чистый толуол; *б* — толуол с родамином-6G, $N_2 = 0,46 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; *в* — толуол с родамином-6G; $N_2 = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

Ясно видно, что при $N_2 = 0,45 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ контраст активного спектра возрастает больше, чем на порядок величины. Это возрастание можно интерпретировать как когерентное "вычитание" недиспергирующей составляющей χ_{1111}^{NR} толуола за счет нелинейной восприимчивости красителя χ_{1111}^E .

3. Сказанное можно проиллюстрировать на простой модели среды, образованной невзаимодействующими молекулами двух сортов, одни из которых обладают только резонансом комбинационного типа: $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_R$, а другие — только однофотонным резонансом: $\omega_1 = \Omega_E$. Кубическая нелинейная восприимчивость такой среды имеет вид [2, 3]

$$\chi_{1111}^{(3)}(\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2) = 3\chi_{1111}^{NR} + \frac{\bar{\chi}_{1111}^R}{i - \Delta} + \chi_{1111}^{E'} - i\chi_{1111}^{E''}. \quad (1)$$

Здесь $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega_R) / \Gamma_R$ — отстройка от центра комбинационного резонанса, имеющего полуширину Γ_R , $\bar{\chi}_{1111}^R = (N_1 c^4 / \hbar \omega_2^4 \Gamma_R) (d\sigma/d\Omega)$,

где N_1 – плотность КР – активных молекул, $d\sigma/d\omega$ – сечение спонтанного (стоксова) КР; χ_{1111}^E , χ_{1111}^E пропорциональны N_2^2 ; это – связанные соотношением типа Крамерса – Кронига [8] действительная и мнимая части резонансного вклада поглощающей компоненты в суммарную оптическую нелинейность смеси.

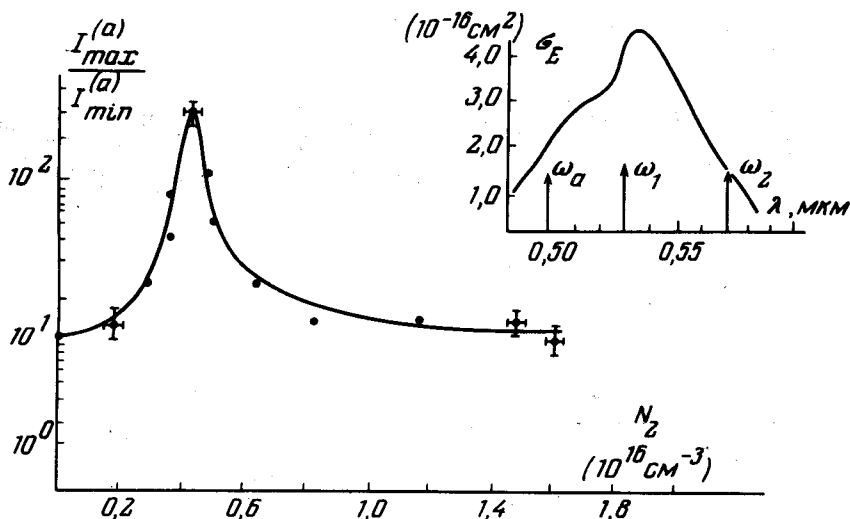


Рис. 2. Зависимость величины контраста активного спектра толуола $k = I_{max}^{(a)} / I_{min}^{(a)}$ линии КР $\nu_R = 1209 \text{ см}^{-1}$ от концентрации N_2 молекул родамина-6G. Справа вверху показан контур линии поглощения молекулы родамина-6G в толуоле и относительное расположение линий накачки и когерентно-рассеянного антистоксова сигнала

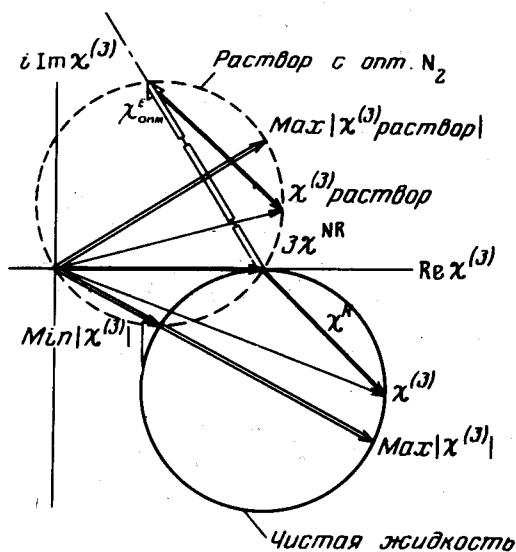


Рис. 3. Диаграмма, показывающая на комплексной плоскости различные вклады в суммарную нелинейность $\chi_{1111}^{(3)}$ раствора. При добавлении красителя окружность геометрическое место точек $\chi_{1111}^{(3)}$ раствора – транслируется вдоль штрих-пунктирной линии (χ_{1111}^E). В зависимости $k(N_2)$ имеется только один максимум

На рис. 3 кубическая нелинейность $\chi_{1111}^{(3)}$ показана на комплексной плоскости. При сканировании ω_2 , конец комплексного вектора $\chi_{1111}^{(3)}$ чистой жидкости описывает окружность, нарисованную сплошной лини-

ей. Добавление красителя приводит к тому, что окружность транслируется как целое на комплексный вектор χ_{1111}^E . Длина вектора трансляции пропорциональна концентрации красителя N_2 . Окружность, показанная штриховой линией, соответствует оптимально подобранной концентрации, так как в этом случае $k \rightarrow \infty$. В общем случае контраст "активного" спектра среды, имеющей восприимчивость вида (1), дается следующим выражением:

$$k = \max |\chi_{1111}^{(3)}(\omega_a')|^2 / \min |\chi_{1111}^{(3)}(\omega_a'')|^2 = \left(\frac{1 + \delta}{1 - \delta} \right)^2, \quad (2)$$

где

$$\delta = (\bar{\chi}_{1111}^R / 2) / \sqrt{(\chi_{1111}^{E''} + \bar{\chi}_{1111}^R / 2)^2 + (3\chi_{1111}^{NR} + \chi_{1111}^{E'})^2} \quad (3)$$

Ясно видно, что $k \rightarrow \infty$ при $\delta = 1$ или, что то же, когда

$$-\bar{\chi}_{1111}^R \chi_{1111}^{E''} = (\chi_{1111}^{E''})^2 + (\chi_{1111}^{E'} + 3\chi_{1111}^{NR})^2. \quad (4)$$

Это условие может быть удовлетворено подбором концентрации N_2 молекул поглощающей компоненты смеси, если $\bar{\chi}_{1111}^R \chi_{1111}^{E''} \leq 0$; в противном случае величина k максимальна при максимальном δ , чего опять-таки можно добиться подбором N_2 .

По результатам наших измерений и с помощью диаграммы (рис. 3) мы установили, что при $N_2 = 0,45 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $|\chi_{1111}^E| = 3\chi_{1111}^{NR} = 4,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрг}$ (значение χ_{1111}^{NR} взято из [1] с учетом частотного вырождения).

Отсюда можно оценить резонансную гиперполяризуемость молекулы родамина-6G:

$$|\langle \gamma_{1111}^E \rangle| = \frac{|\chi_{1111}^E|}{L^4 \cdot N_2} = \frac{4,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^6}{4 \cdot 0,45 \cdot 10^{16} \text{ эрг}} = 2,5 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6/\text{эрг}.$$

Здесь $L = (n^2 + 2)/3$ — фактор Лоренца внутреннего поля. При этом $\langle \gamma_{1111}^{E''} \rangle / \langle \gamma_{1111}^{E'} \rangle = 2,2$ и $\langle \gamma_{1111}^{E''} \rangle, \langle \gamma_{1111}^{E'} \rangle < 0$.

4. В заключение еще раз подчеркнем, что в отличие от случая спонтанного КР при АСКР вследствие когерентности процесса рассеяния вклады в рассеянный сигнал от различных компонент смеси не суммируются, а интерferируют. Компенсация нерезонансной электронной восприимчивости КР — активной жидкости или газа χ^{NR} может быть достигнута либо путем подмешивания к ней резонансного поглотителя, либо путем смешивания ее с веществом, имеющим отрицательную реальную составляющую $\chi^{E'}$ при $\chi^{E''} = 0$.

В качестве последнего могут быть использованы цианиновые красители, имеющие полосу поглощения в районе 1 мкм , у которых реальная электронная кубическая восприимчивость отрицательна [9].

Авторы благодарны С.А.Ахманову за плодотворные дискуссии и поддержку работы.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
9 сентября 1976 г.

Литература

- [1] С.А.Ахманов, Н.И.Коротеев. ЖЭТФ, 67, 1306, 1974.
 - [2] С.А.Ахманов. Лекции в Международной школе по физике им. Э.Ферми, Варенна, Италия, 1975.
 - [3] Н.И.Коротеев. Квант. электр., 3, №4, 1976.
 - [4] M.D.Levenson, N.Bloembergen. Phys. Rev., B10, 4447, 1974.
 - [5] R.T.Lynch, S.D.Kramer, H.Lotem, N.Bloembergen. Opt. Comm., 16, 372, 1976.
 - [6] F.Moya, S.A.J.Druet, J.P.E.Taran. Opt. Comm., 13, 169, 1975.
 - [7] J.W.Nilber, J.R.McDonald, A.V.Harvey. Rep. on IX Intern. Conf. on Quant. Electr., Amsterdam, 1976; Opt. Comm., 18, 133, 1976.
 - [8] Н.Бломберген. Нелинейная оптика. М., изд. Мир, 1966, стр. 89.
 - [9] J.P.Herrmann. Opt. Comm., 12, 102, 1974.
-