

ДВУХФОТОННЫЙ ДИХРОИЗМ В НИТРОБЕНЗОЛЕ

М.Д.Галанин, З.А.Чижикова

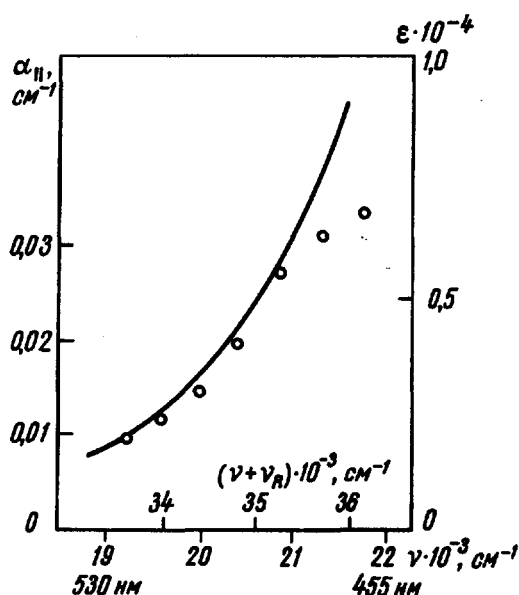
При двухфотонном поглощении даже в изотропной среде возможен своеобразный дихроизм, заключающийся в том, что показатель поглощения может зависеть от взаимной ориентации поляризации двух фотонов. Наблюдение такого дихроизма дает возможность выявить анизотропию оптических переходов в молекулах изотропной жидкости. Его существование обнаружено нами для нитробензола.

В случае предельной анизотропии молекул, когда дипольные моменты всех промежуточных переходов, определяющих двухфотонное поглощение, направлены по одному и тому же направлению, жестко связанному с молекулой, легко найти величину этого дихроизма. Пусть ρ — вектор, направленный по дипольному моменту переходов, E_1 и E_2 — электрические векторы двух поглощаемых пучков света. В этом случае показатель двухфотонного поглощения пропорционален величине $(\rho E_1)^2 \cdot (\rho E_2)^2$. Обозначим через α_{\parallel} показатель поглощения при $E_1 \parallel E_2$ и α_{\perp} — при $E_1 \perp E_2$. Тогда для рассматриваемого случая $\alpha_{\parallel} \sim \cos^4(\rho, E)$ и $\alpha_{\perp} \sim \cos^2(\rho, E_1) \cdot \cos^2(\rho, E_2)$. При этом должно быть произведено усреднение по всевозможным направлениям ρ , так как молекулы ориентированы хаотически. При таком усреднении получим $\alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp} = 3$.*

Для других моделей, например, когда участвуют промежуточные переходы с другими направлениями момента, $\alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp}$ может принимать другие значения и, таким образом, эта величина является некоторой характеристикой анизотропии переходов, определяющих двухфотонное поглощение.

Эксперимент проводился с импульсным рубиновым оптическим генератором с потоком энергии около $7 \cdot 10^{25}$ фотонов/с \cdot м² \cdot сек. Наблюдалось поглощение света от другого источника (импульсной лампы, синхронизованной с импульсом лазера) во время прохождения через жидкость гигантского лазерного импульса, т.е. методика эксперимента была аналогична использованной в [1,2]. Оба пучка света проходили через кювету с жидкостью длиной 10 см в противоположных направлениях. Рубиновый генератор давал линейно поляризованный свет. Поворотом поляризатора можно было устанавливать направление поляризации света импульсной лампы параллельно или перпендикулярно направлению поляризации излучения генератора.

Свет от импульсной лампы, прошедший через квету, направлялся в монохроматор. У выходной щели монохроматора стоял фотоумножитель. Сигнал с ФЭУ шел параллельно на два осциллографа. На осциллографе С1-16 регистрировался сравнительно медленный сигнал от импульсной лампы (на второй луч подавался сигнал лазера с другого ФЭУ). На осциллографе С1-11 (полоса 100 МГц) регистрировался быстрый сигнал, подававшийся через конденсатор, практически не пропускавший медленный сигнал. Этот сигнал, возникавший в момент лазерного импульса, давал величину ΔI уменьшения интенсивности проходящего света. Измеряя на первом осциллографе величину проходящей интенсивности I в тот же момент, можно найти $\Delta I / I$ и соответствующий показатель поглощения.



Двухфотонное поглощение нитробензола (точки, левая шкала ординат, нижняя шкала частот ν); однофотонный спектр (сплошная кривая, правая шкала, верхняя шкала частот $\nu + \nu_R$)

Было измерено поглощение в области спектра 530-450 нм ($19000 - 22000 \text{ см}^{-1}$), т.е. в области, где нитробензол в обычном смысле прозрачен. С учетом частоты рубинового генератора это соответствует двухфотонному переходу в область спектра около $33000 - 36000 \text{ см}^{-1}$. Оказалось, что край спектра двухфотонного поглощения нитробензола хорошо совпадает с краем его однофотонного поглощения со сдвигом на частоту рубина (рисунок). Небольшие отклонения на коротковолновой стороне относятся к области, где имелось уже однофотонное поглощение и точность измерений была значительно меньше.

Приведенный на рисунке спектр относится к случаю, когда $E_1 \parallel E_2$. При $E_1 \perp E_2$ поглощение оказалось заметно меньше, причем $a_{11}/a_1 = 1,8 \pm 0,2$.

Таким образом, двухфотонный дихроизм нитробензола не достигает величины, соответствующей предельной анизотропии. По-видимому, в этом случае имеется некоторый вклад переходов с другим направлением дипольного момента.

Нужно отметить, что само двухфотонное поглощение в нитробензоле довольно велико, что согласуется с обнаруженной для него большой величиной нелинейной поляризуемости [3]. Для ряда других жидкостей измерение двухфотонного поглощения сильно затрудняется рассеянием света, вызванным изменением показателя преломления из-за нелинейных эффектов и нагревания импульсом ОКГ [3].

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
6 марта 1967 г.

Литература

- [1] J. J. Hopfield, J. M. Worlock, K. Pork. Phys. Rev. Lett., 11, 414, 1963.
- [2] D. Frölich, H. Mahr. Phys. Rev. Lett., 16, 895, 1966.
- [3] А. П. Ведута. Письма ЖЭТФ, 5, 154, 1967.

* Можно отметить, что это соотношение между a_{11} и a_1 напоминает случай поляризованной люминесценции предельно анизотропных молекул в жидкости, когда осцилляторы, ответственные за поглощение и излучение, совпадают по направлению. В этом случае поляризационное отношение для интенсивностей люминесценции также равно 3.