

07

©1993

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СИГНАЛА В НЕЛИНЕЙНОЙ МОДУЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.А. Гайсенок, И.И. Ганчеренок

В основе поляризационной нелинейной модуляционной спектроскопии (НМС) лежит оптический эффект Керра, индуцированный комбинационным [1] или электронным резонансом [2]. Для наблюдения эффекта в среду направляются два поляризованных световых пучка с частотами ω_i ($i = 1$ — волна накачки и $i = 2$ — зонд), разность которых можно сканировать вблизи частоты комбинационно-активного молекулярного колебания или электронного перехода. Вследствие индуцированной в среде анизотропии поляризация зондирующей волны может изменяться, и тогда регистрируется сигнал за скрещенным с начальным поляризационным состоянием этой волны анализатором. Несмотря на то, что в литературе (см., например, [3]) весьма распространена точка зрения, что поляризационная зависимость сигнала НМС подробно описана в [2], мы представляем в данном письме качественно новые, отличные от [2], результаты.

В рамках феноменологического подхода для инвариантного вектора нелинейной (кубической по напряженности электрического поля) поляризованности на частоте зонда изначально изотропной среды в обозначениях Ахманова и Кототева [4]* имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^3(\omega_2) &= D\chi_{1212}^3 \left\{ \hat{I}(\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_1^*) + C_1 \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_1^* + C_2 \mathbf{E}_1^* \cdot \mathbf{E}_1 \right\} \mathbf{E}_2 = \\ &= D\chi_{1212}^{(3)} \hat{S} \mathbf{E}_2, \quad C_1 = \chi_{1122}^{(3)} / \chi_{1212}^{(3)}, \quad C_2 = \chi_{1221}^{(3)} / \chi_{1212}^{(3)}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь D — численный множитель; \hat{I} — единичный тензор; \hat{S} — тензор светоиндуцированной анизотропии [5]; $\chi_{ijki}^{(3)}$ — компоненты тензора нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка, частотные аргументы которых (как и векторных амплитуд \mathbf{E}_i) для краткости мы опустили; $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$

* Данные обозначения отличаются от аналогичных обозначений в [2].

означает диадное, а (\mathbf{ab}) — обычное скалярное произведение векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} ; звездочку мы использовали для обозначения комплексного сопряжения.

Дальнейший алгоритм нахождения решения для вектора \mathbf{E}_2 на выходе нелинейной среды для произвольных направлений распространения волн в приближении заданного поля может быть построен на основе методов векторно-тензорного исчисления [5], так что для регистрируемого сигнала в НМС имеем

$$\Delta I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \mathbf{U}_A^* \mathbf{E}_2^* \mathbf{U}_P \cong$$

$$A |C_1 (\mathbf{U}_A^* \mathbf{e}_1) (\mathbf{U}_P \mathbf{e}_1^*) + C_2 (\mathbf{U}_A^* \mathbf{e}_1^*) (\mathbf{U}_P \mathbf{e}_1)|^2, \quad (2)$$

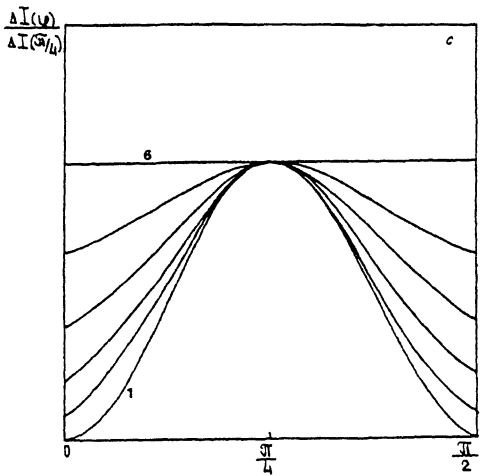
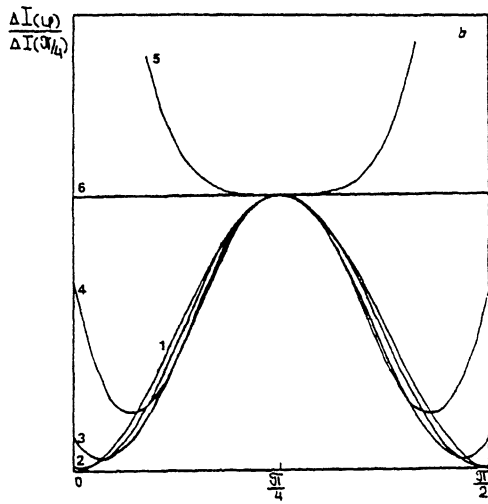
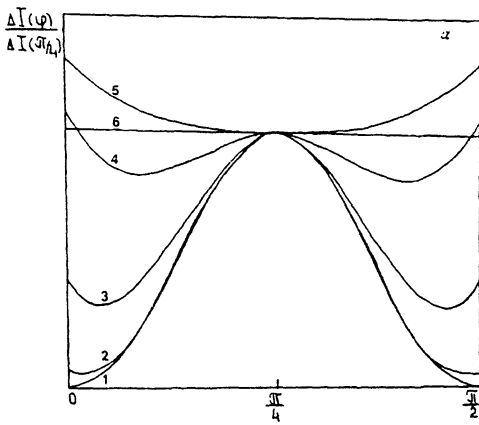
где A — действительный скалярный множитель, \mathbf{U}_A и \mathbf{U}_P ($(\mathbf{U}_A \mathbf{U}_P^*) = 0$) — нормированные комплексные векторы в фазовой плоскости анализируемого пучка (такие векторы мы можем рассматривать как символы поляризационных приборов: \mathbf{U}_A — анализатор, \mathbf{U}_P — поляризатор), $\mathbf{e}_i = \frac{\mathbf{E}_i}{E_i}$ — единичные поляризационные векторы волн, ε_0 и c — электрическая постоянная и скорость света в вакууме соответственно.

Таким образом, выражение (2) позволяет проанализировать поляризационную зависимость сигнала НМС в самом общем случае эллиптически поляризованных взаимодействующих волн. Обычно в НМС используют эллиптически поляризованную волну накачки и линейно поляризованный зондирующий пучок под углом $\varphi = \frac{\pi}{4}$ к большой полуоси эллипса накачки [2]. В работе [6] нами показано, что выбор $\varphi = \frac{\pi}{4}$ в экспериментальных методиках типа НМС не всегда является оптимальным, так что представляется интересным получить выражение для ΔI при произвольном φ . Направляя ось X декартовой системы координат вдоль большой оси эллипса накачки, поляризационная зависимость ΔI может быть описана следующей функцией

$$F = \cos^2 2\varepsilon_1 \sin^2 2\varphi + |q|^2 \sin^2 2\varepsilon_1 - \text{Im } q \sin 4\varepsilon_1 \sin 2\varphi,$$

$$q = \frac{C_2 - C_1}{C_1 + C_2}. \quad (3)$$

Рис. 1. Зависимости регистрируемого в НМС сигнала от азимута линейной поляризации зондирующей волны для: a — бензола ($\text{Re } q = -0.75$, $\text{Im } q = 0.40$); b — CS_2 ($\text{Re } q = -0.16$, $\text{Im } q = 0.32$); c — ($\text{Re } q = -0.75$, $\text{Im } q = -0.40$). Угол эллиптичности волны накачки рассматривается как параметр: $\varepsilon_1 = 0(1)$; $\pi/20$ (2); $\pi/10$ (3); $3\pi/20$ (4); $\pi/5$ (5); $\pi/4$ (6).



Здесь ε_1 — угол эллиптичности волны накачки ($-\frac{\pi}{4} \leq \varepsilon_1 \leq \frac{\pi}{4}$), так что эллиптичность $\eta_1 = \operatorname{tg} \varepsilon_1$ [7].

Из (3) видно, что функция F является немонотонной по φ . Минимальные значения F (следовательно, и ΔI) достигаются при значениях азимутов поляризации пробной волны, определяемых соотношением

$$\varphi = \varphi_{\min} = \begin{cases} \frac{1}{2} \arcsin(\operatorname{Im} q \operatorname{tg} 2\varepsilon_1), \\ \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \arcsin(\operatorname{Im} q \operatorname{tg} 2\varepsilon_1). \end{cases} \quad (4)$$

Соответствующие значения сигнала НМС равны

$$\Delta I_{\min} / \tilde{\Delta} I = (\operatorname{Re} q \sin 2\varepsilon_1)^2,$$

где $\Delta I = \tilde{\Delta}(I)$, когда $\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_1^* = \mathbf{U}_A = \mathbf{U}_p$. Интересно отметить, что из (4) для $|\varepsilon_1| = \frac{\pi}{8}$ имеем

$$\sin 2\varphi_{\min} = \operatorname{Im} q.$$

На рис. 1 (а) и (б) приведены графики ожидаемых в соответствии с вышеизложенным анализом поляризационных зависимостей сигнала НМС для бензола (молекулярное колебание 992 см^{-1}) и CS_2 (рамановская линия 655.7 см^{-1}) соответственно. Значения для мнимой и действительной частей параметра q взяты для бензола из работы [8] и для CS_2 рассчитаны на основе экспериментальных данных [9]. Эллиптичность волны накачки рассматривалась в качестве параметра. Представляется важным отметить следующее: а — угол $\varphi = \frac{\pi}{4}$ не является оптимальным в смысле получения максимального сигнала для поляризации накачки близкой к круговой; б — вид зависимостей $\Delta I(\varphi)$ существенно зависит от $\operatorname{sign}(\operatorname{Im} q)$ (см. рисунки 1(а) и (б), которые отличаются только знаком $\operatorname{Im} q$).

Перейдем теперь к анализу случая, когда $\varphi = \pm \frac{\pi}{4}$. Тогда (3) перепишется в следующем виде:

$$F = \cos^2 2\varepsilon_1 + |q|^2 \sin^2 2\varepsilon_1 \mp \operatorname{Im} q \sin 4\varepsilon_1. \quad (5)$$

Выражение (5) принципиально отличается от уравнения (15) из работы [2], описывающего идентичную зависимость в рамках тех же приближений. На рис. 2 представлены результаты эксперимента для водных растворов трех красителей (crystal violet (CV), methylene-blue (MB), rhodamine-B (RB)), которые хорошо согласуются с теоретической зависимостью (5) (кривая 1) и находятся в явном несоответствии с теоретическими (кривая 2) и экспериментальными

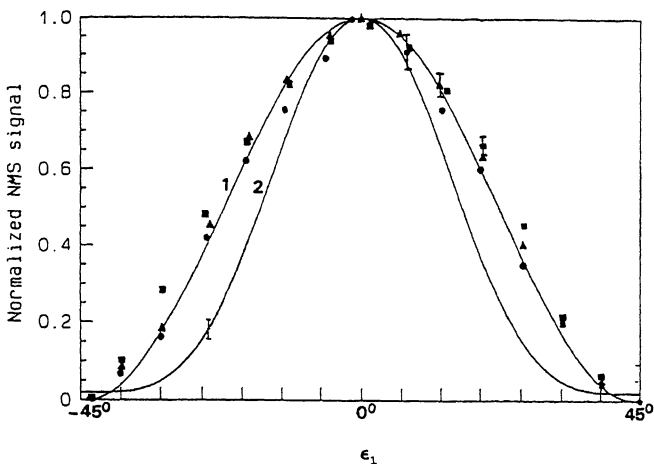


Рис. 2. Зависимость нормированного на максимальное значение сигнала поляризационной НМС от угла эллиптичности волны накачки, когда $\varphi = \pi/4$. Отрезками обозначены типичные погрешности измерений. Все другие обозначения разъяснены в тексте.

данными для водного раствора красителя (malachite green (MG)) работы [2]. Следует подчеркнуть, что кривая (1) построена в предположении $q = 0$, что приводит (с учетом симметрии перестановок тензорных индексов) к равенству трех компонент тензора кубической восприимчивости $\chi_{1122} = \chi_{1212} = \chi_{1221}$. Таким образом, есть веские аргументы утверждать о выполнении симметрии Клейнмана для резонансного тензора $\hat{\chi}^{(3)}$ в водных растворах красителей CV, MB, RB. Полученные в работе [2] малые величины для $\text{Re } q$ и $\text{Im } q$ вряд ли могут служить основанием для вывода о нарушении данной симметрии в водном растворе красителя MG (и других, как отмечено в [2], образцах), тем более, что не указаны погрешности найденных из подгонки теоретических и экспериментальных данных значений $\text{Re } q$ и $\text{Im } q$.

Резюмируя результаты данного сообщения, можно сделать вывод о достаточно высокой информативности исследований поляризационных зависимостей в НМС. Более того, мы представляем экспериментальную очевидность выполнения клейнмановской симметрии для $\hat{\chi}^{(3)}$ в водных растворах трех красителей. Последнее приводит к выводу о том, что анизотропия дипольного момента электронного перехода в данных красителях является линейной, проявление колебательной структуры электронных состояний и вклад когерентных рэлеевского и мандельштам-бриллюэновского рассеяния [10] — несущественными. С теоретической точки зрения это означает, что в рамках поляризационной НМС

достаточно хорошей моделью для данных сред может служить ансамбль хаотически ориентированных двухуровневых частиц.

Настоящая работа была частично поддержана грантом фонда Сороса, учрежденного Американским физическим обществом.

Список литературы

- [1] *Levenson M.D., Song J.J.* // J. Opt. Soc. Am. 1976. V. 66. N 7. P. 641-643.
- [2] *Song J.J., Lee J.Y., Levenson M.D.*, // Phys. Rev. A. 1978. V. 17. N 4. P. 1439-1447.
- [3] *Файнберг Б.Д.* // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. В. 6. С. 370-373.
- [4] *Азманов С.А., Коротеев Н.И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука. 1981. 544 с.
- [5] *Gancheryonok I.I.* // Rev.Laser Eng. (Japan). 1992. V. 20. N 10. P. 813-822.
- [6] *Gancheryonok I.I.* // Rev. Laser Eng. (Japan).1992. V. 20. N 7. P. 502-513.
- [7] *Аззам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. С. 21-25.
- [8] *Gancheryonok I.I.* // Japan. Appl. Phys. 1992. V. 31. N 12A. P. 3862-3868.
- [9] *Ma H., Gomes A.S.L., Araújo de Cid B.* // Opt. Lett. 1992. V. 17. N 5. P. 1052-1054.
- [10] *Коротеев Н.И., Терновская М.Ф.* // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. N 10. С. 1967-1976.

Белорусский
государственный
университет,
Минск

Поступило в Редакцию
9 апреля 1993 г.
