

О НАРУШЕНИИ СИММЕТРИИ КЛЕЙНМАНА ДЛЯ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРА КУБИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

И.И.Ганчеренок, И.Г.Жаврид

Белорусский государственный университет,
220050, Минск, Беларусь
(Поступило в Редакцию 1 ноября 1994 г.)

Вопрос о выполнении соотношений Клейнмана для компонент $\chi_{ijkl}^{(3)}$ тензора кубической восприимчивости $\hat{\chi}^{(3)}$ является в настоящее время дискуссионным. Авторы работы [1] утверждают, что они могут применяться лишь в том случае, когда ни одна из частот волн, участвующих в нелинейном взаимодействии, и ни одна из их комбинаций не совпадают ни с одним резонансом среды. В то же время эксперименты, выполненные в рамках нелинейной поляризационной спектроскопии, позволили сделать вывод о приблизительном выполнении клейнмановской симметрии в водном растворе красителя malachite green [2] (и других красителей, исследованных в данной работе) в условиях однофотонного резонанса. В работе [3] более категорично утверждается, что в вырожденном по частотам случае соотношения Клейнмана для $\hat{\chi}^{(3)}$ имеют место во всех растворах красителей, несмотря на то, что все частоты попадают в полосу поглощения. Однако уже в работе [4] автор оговаривает неуниверсальность сделанного в [3] вывода. На основе ориентационного усреднения в [4] делается заключение о выполнении клейнмановской симметрии в растворах красителей, молекулы которого имеют линейную (осевую) анизотропию дипольного момента $\pi-\pi^*$ -перехода. Существенно более тщательный анализ условий применимости соотношений Клейнмана к $\hat{\chi}^{(3)}$ содержится в работах [5,6]. Целью же настоящей работы является демонстрация нарушений этих соотношений на основе интерпретации экспериментальных данных для красителя Na Fluorescein ($C_{20}H_{10}Na_2O_5$) в борном стекле (boric acid glass) [7].

Итак, пусть на раствор красителя, помещенного в оптически качественную кювету, подается биохроматическое излучение с частотами ω_i и векторами волновой нормали \mathbf{n}_i ($i = 1$ — излучение накачки, $i = 2$ — опроса). Тогда на основе теоретического подхода, развитого в работе [8], эволюцию векторной амплитуды пробного излучения в приближении заданного поля излучения накачки можно описать уравнением

$$\mathbf{E}_2(z) = \left[\hat{G}_+ \exp(A\lambda_+ z) + \hat{G}_- \exp(A\lambda_- z) \right] \hat{\mathbf{E}}_{20}, \quad (1)$$

$$A = i \frac{3\omega_2}{4cn(\omega_2)} \chi_{1221} |\mathbf{E}_1|^2 \hat{S}_\perp, \quad (2)$$

$$\hat{S}_\perp = \hat{L} \hat{S} \hat{L} = \hat{L} + C_1 \mathbf{a} \times \mathbf{a}^* + C_2 \mathbf{a}^* \times \mathbf{a}, \quad (3)$$

$$\hat{L} = \hat{I} - \mathbf{n}_2 \times \mathbf{n}_2, \quad \mathbf{a} = \left[[\mathbf{n}_2 \mathbf{e}_1] \mathbf{n}_2 \right], \quad (4)$$

$$C_1 = \chi_{1122}^{(3)} / \chi_{1221}^{(3)}, \quad C_2 = \chi_{1212}^{(3)} / \chi_{1221}^{(3)}, \quad (5)$$

где z — координата вдоль направления распространения зондирующего пучка; \mathbf{e}_i — единичные поляризационные векторы взаимодействующих волн; c — скорость света в вакууме; $n(\omega_2)$ — показатель преломления невозмущенной среды на частоте пробного излучения, \hat{I} — единичный тензор; λ_{\pm} и \hat{G}_{\pm} — собственные векторы и проективные операторы тензора \hat{S}_{\perp} , явный вид которых представлен в [8]; знак \otimes обозначает диадное произведение; $\mathbf{E}_{20} = \mathbf{E}_2(0)$.

Заметим, что решение (1) записано для неколлинеарной геометрии взаимодействующих пучков, что, как правило, и реализуется в эксперименте, однако игнорируется при теоретическом анализе [1-3,7]. Перейдем теперь к рассмотрению конкретного случая возбуждения линейно поляризованным излучением молекул красителя в твердой матрице, описанного в [7]. В этой ситуации вектор \mathbf{a} является вещественным и вид операторов \hat{G}_{\pm} существенно упрощается

$$\hat{G}_+ = (\mathbf{a} \times \mathbf{a}) / |\mathbf{a}|^2, \quad \hat{G}_- = \hat{I} - \hat{G}_+, \quad (6)$$

$$|\mathbf{a}| = 1 - (\mathbf{e}_1 \mathbf{n}_2)^2 = 1 - \chi^2. \quad (7)$$

Здесь и в дальнейшем $(\mathbf{p} \mathbf{q})$ будет обозначать скалярное произведение вещественных векторов \mathbf{p} и \mathbf{q} . Выделим теперь в соответствии с экспериментальной методикой [7] векторы $\mathbf{E}_2(z)$ вдоль направления поляризации волны накачки ($\mathbf{E}_2^{\parallel}(z)$) и перпендикулярного к нему направления ($\mathbf{E}_2^{\perp}(z)$)

$$\mathbf{E}_2^{\parallel}(z) = \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_1 \mathbf{E}_2(z) = \exp(A\lambda_+ z) (\mathbf{e}_1 \mathbf{E}_{20}) \mathbf{e}_1, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_2^{\perp}(z) &= [\mathbf{n}_1 \mathbf{e}_1] \times [\mathbf{n}_1 \mathbf{e}_1] \mathbf{E}_2(z) = \exp(A\lambda_+ z) \mathbf{B} + \exp(A\lambda_- z) \times \\ &\times [\mathbf{E}_{20} - (\mathbf{n}_1 \mathbf{E}_{20}) \mathbf{n}_1 - (\mathbf{e}_1 \mathbf{E}_{20}) \mathbf{e}_1 - \mathbf{B}], \end{aligned} \quad (9)$$

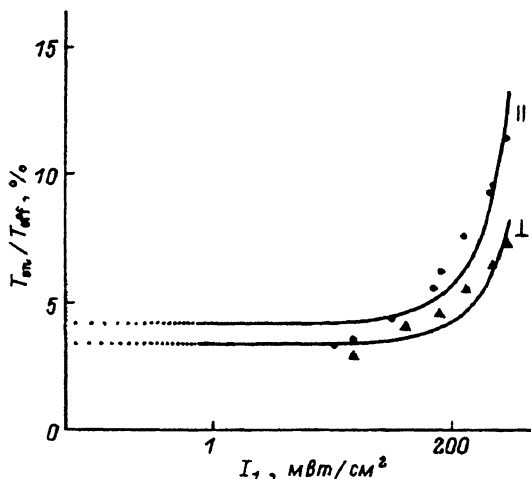
$$\mathbf{B} = \frac{\chi}{1 - \chi^2} (\mathbf{e}_1 \mathbf{E}_{20}) [(\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2) \mathbf{n}_1 + \chi \mathbf{e}_1 - \mathbf{n}_2]. \quad (10)$$

Выражения (8)–(10) показывают, что корректная интерпретация экспериментальных данных типа [7] в условиях существенно неколлинеарной геометрии взаимодействующих пучков ($(\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2) = \cos 13^\circ$) накладывает строгие ограничения на ориентацию их плоскостей поляризации. Так, из (8) для пропускания пробного пучка вдоль соответствующего направления мы можем записать

$$T_1 = T_{\text{on}}^{\parallel} / T_{\text{off}}^{\parallel} = \exp(-\sigma^{\parallel} z), \quad (11)$$

где $\sigma^{\parallel} \sim A\lambda_+$ — соответствующий коэффициент поглощения пробной волны, индексы on и off определяют величину пропускания при наличии и отсутствии излучения накачки соответственно.

Зависимость относительного пропускания пробного излучения от интенсивности излучения накачки при ориентации анализирующего поляризатора параллельно (||) и ортогонально (\perp) плоскости поляризации линейно поляризованного возбуждающего излучения.



С другой стороны, следует потребовать $\mathbf{B} \equiv 0$, чтобы получить (как в [7])

$$T_2 = T_{in}^{\perp}/T_{off}^{\perp} = \exp(-\sigma^{\perp}z), \quad \sigma^{\perp} \sim A\lambda_{-}. \quad (12)$$

Из (10) легко видеть, что условие $\mathbf{B} \equiv 0$ заведомо выполняется для коллинеарной геометрии взаимодействующих пучков в силу поперечного характера электромагнитных волн либо в неколлинеарном случае следует обеспечить ортогональность векторов \mathbf{n}_2 и \mathbf{e}_1 . К сожалению, в работе [7] взаимная ориентация векторов \mathbf{n}_2 и \mathbf{e}_1 не определена, что несколько уменьшает надежность суждения о достоверности полученных результатов. Заметим также, что в измерениях светоиндуцированных дихроизма и двулучепреломления по методике [7] не актуальным является выбор взаимной ориентации векторов \mathbf{e}_1 и \mathbf{E}_{20} (в [7] $(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_{20}) = \cos 45^\circ$, $\mathbf{E}_{20} = E_{20}\mathbf{e}_{20}$). Это, однако, является весьма существенным для оптимизации условий регистрации поляризационных изменений пробной волны при прохождении через среду со светоиндуцированной анизотропией [8,9].

Далее в нашем анализе предположим, что условие $\mathbf{B} \equiv 0$ в работе [7] было выполнено. Тогда получаем

$$\ln T_1/\ln T_2 = \lambda_+/\lambda_- = 1 + C_1 + C_2, \quad (13)$$

что позволяет на основе экспериментальных результатов [7] определить параметр $C = C_1 + C_2$. При выполнении соотношений Клейнмана ($\chi_{1221} = \chi_{1212} = \chi_{1122}$) $C = 2$.

На рисунке приведены экспериментальные [7] результаты и их теоретическая аппроксимация методом наименьших квадратов в соответствии с уравнениями (11), (12). Оцененное таким образом значение C с точностью до двух значащих цифр составило 0.30. Мы также выполнили проверку адекватности теоретической модели в соответствии с F -критерием Фишера: рассчитанные $\hat{F} = 7.5$ и 8.0 (для верхней и нижней кривой на рис. 1 соответственно) позволяют сделать вывод, что полученные уравнения статистически высокосignificantly описывают

результаты экспериментов (уровень значимости $p = 1\%$). Таким образом, можно говорить о значительном нарушении симметрии Клейнмана для компонент $\hat{\chi}^{(3)}$ в исследуемом веществе. Определение наиболее существенной причины, приводящей к такому нарушению, находится вне основной цели данной публикации. Тем не менее в данном случае при отсутствии вращательной подвижности молекул красителя и значительной линейной анизотропии дипольного момента перехода между основным и первым возбужденным синглетными состояниями, а также в условиях совпадения частот взаимодействующих волн наиболее вероятной причиной нарушения клейнмановской симметрии представляется влияние рассеяния на тепловых решетках, наведенных взаимодействующими волнами в образце. С другой стороны, мы не исключаем и влияния переходов между возбужденными синглетными состояниями, которыми, на наш взгляд, не вполне обоснованно пренебрегалось при теоретическом анализе в работе [7]. Хотя даже при относительно низком уровне возбуждения поглощение из первого возбужденного синглетного состояния может заметным образом влиять на пропускание пробного пучка средой со светоиндуцированной анизотропией [10].

В заключение особо подчеркнем отмеченное ранее Накаямой [11] весьма хорошее соответствие экспериментальных результатов теоретической модели, построенной в рамках формализма тензора нелинейной восприимчивости третьего порядка, даже для интенсивности возбуждающего излучения, в несколько раз (и даже более чем на порядок) превышающей соответствующую интенсивность насыщения. Этот факт, на наш взгляд, делает еще более привлекательным использование формализма тензора кубической восприимчивости при теоретическом анализе нелинейно-оптических явлений.

Список литературы

- [1] Азманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 544 с.
- [2] Song J.J., Lee J.H., Levenson M.D. // Phys. Rev. A. 1978. Vol. 17. N 4. P. 1439-1447.
- [3] Saikan S., Sei J. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. N 9. P. 4146-4153.
- [4] Saikan S. // Jap. J. Appl. Phys. 1984. Vol. 23. N 9. P. L718-719.
- [5] Коротеев Н.И., Терновская М.Ф. // Квантовая электрон. 1982. Т. 9. № 10. С. 1967-1976.
- [6] Ганчеренок И.И. Канд. дис. Минск, 1987. 140 с.
- [7] Montecchi M., Settembre M., Romagnoli M. // J. Opt. Soc. Am. B. 1988. Vol. 5. N 11. P. 2357-2362.
- [8] Gancheryonok I.I. // Rev. Laser Eng. (Japan). 1992. Vol. 20. N 10. P. 813-822.
- [9] Gancheryonok I.I., Saikan S., Kushida T. // Thin Solid Films. 1993. Vol. 234. P. 380-384.
- [10] Reiser D., Laubereau A. // Appl. Phys. B. 1982. Vol. 27. P. 115-122.
- [11] Nakayama S. // Rev. Laser Eng. (Japan). 1986. Vol. 14. N 2. P. 129-135.