

КОГЕРЕНТНАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*С.А.Ахманов, А.Ф.Бункин, С.Г.Иванов,
Н.И.Коротеев*

Предложен и реализован новый метод когерентной четырехфотонной спектроскопии, основанный на регистрации дисперсии параметров эллиптической поляризации антистоксова сигнала на частоте $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ при сканировании $\omega_1 - \omega_2$. Получаемые при этом данные о дисперсии $\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ отличаются чрезвычайно высокой точностью, обусловленной тем, что флуктуации регистрируемых величин не связаны с флуктуациями интенсивностей волн накачки ω_1, ω_2 , а определяются только флуктуациями поляризаций последних, которые весьма малы. Зарегистрирована тонкая структура неоднородноуширенной линии КР HNO_3 ; обнаружена заметная дисперсия нерезонансной составляющей $\chi^{(3)}$ в ряде жидкостей.

1. Предметом настоящей статьи является описание нового метода нелинейной поляризационной спектроскопии комбинационно-активных переходов в изотропной среде. Метод заключается в измерении дисперсии параметров эллиптической поляризации антистоксова сигнала на частоте $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ при сканировании разности частот накачки $\omega_1 - \omega_2$ вблизи частоты Ω избранного перехода. Использование такого метода позволяет производить измерение дисперсии кубической восприимчивости среды $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ с точностью вплоть до $10^{-3} \div 10^{-4}$ от абсолютной величины, что недоступно для других методов, а также разрешать неоднородную структуру полос, образованных линиями разной симметрии, и измерять с высокой точностью степень деполаризации линий комбинационного рассеяния (КР). Ниже дана теория метода и описаны эксперименты, подтверждающие его возможность.

2. Одним из наиболее перспективных методов нелинейной молекулярной спектроскопии является нелинейная четырехфотонная спектроскопия, которая применительно к переходам, проявляющимся в КР, получила название активной спектроскопией КР (АСКР) [1] (используются и другие термины: CARS, либо спектроскопия трех- или четырехволнового смещения [2 - 5]). Однако во всех работах, опубликованных до сих пор на эту тему, регистрируется дисперсия интенсивности антистоксова сигнала. Несмотря на значительное превосходство в уровне сигнала над спектроскопией спонтанного КР, возможности такой "амплитудной" спектроскопии оказываются ограниченными (сильные флуктуации и наличие высокого недиспергирующего пьедестала затрудняют измерение слабых линий и тонкой структуры [1, 3, 4, 6]). Описанный ниже поляризационный метод, названный когерентной эллипсометрией КР, позволяет полностью преодолеть недостатки "амплитудного" варианта АСКР при сохранении высокого уровня регистрируемого сигнала.

3. Предлагаемый метод основан на том, что из-за различия требований, предъявляемых молекулярной и макроскопической симметрией к компонентам тензоров $\chi_{ijkl}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ и $\chi_{ijkl}^{(3)NR}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ (они отвечают резонансному комбинационному и нерезонансному электронному вкладу в суммарную нелинейность среды, соответственно: $\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)R} + \chi_{ijkl}^{(3)NR}$), вообще говоря, различны и состояния поляризации резонансной P_R и нерезонансной P_{NR} составляющих нелинейного источника $P_i^{(3)}(\omega_a) = 3\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) \times E_j^{(1)} E_k^{(1)} E_l^{(2)*}$. Именно этим, в частности, объясняется эффект дисперсии плоскости поляризации сигнала АСКР [2].

В случае изотропной среды можно записать (см., например, [6]):

$$P^{(3)}(\omega_a) = (\chi_{1111}^{(3)NR} P_{NR} + \chi_{1111}^{(3)R} (\Delta)P_R)(E^{(1)})^2 E^{(2)*}.$$

(1)

Здесь $E^{(1,2)} = e_{1,2} E^{(1,2)}$ - амплитуды линейно-поляризованных волн накачки; $(e_1, e_1) = (e_2, e_2) = 1$,

$$P_{NR} = 3[(2\chi_{1122}^{(3)NR} / \chi_{1111}^{(3)NR}) e_1(e_1, e_2) + (\chi_{1221}^{(3)NR} / \chi_{1111}^{(3)NR}) e_2],$$

(2)

$$\mathbf{P}_R = 3(1 - \rho)\mathbf{e}_1(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) + 3\rho\mathbf{e}_2 \quad (3)$$

$\rho = \overline{\chi}_{1221}^{(3)R} / \overline{\chi}_{1111}^{(3)R}$ — степень деполаризации изучаемой линии КР;

$$\chi_{1111}^{(3)R}(\Delta) = \chi_{1111}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) \approx \overline{\chi}_{1111}^{(3)R} / (-i - \Delta);$$

$$\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega) / \Gamma;$$

Γ — полуширина линии КР (см. рис. 1, а).

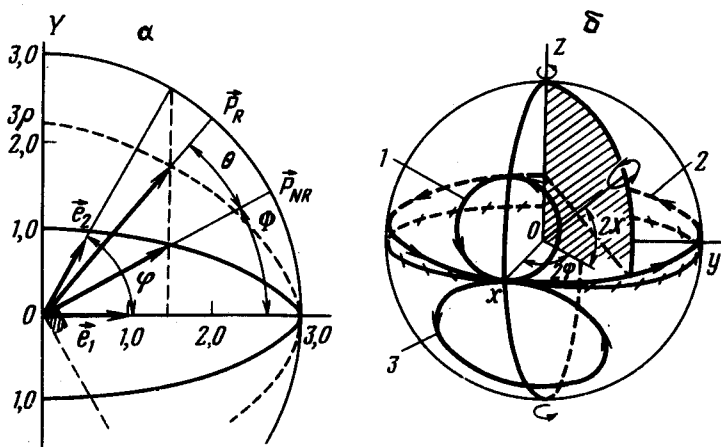


Рис. 1. а — Взаимное расположение ортов поляризации волн накачки ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$), резонансной комбинационной (\mathbf{P}_R) и нерезонансной (\mathbf{P}_{NR}) составляющих нелинейного источника $P^{(3)}(\omega_a)$. Все вектора лежат в плоскости, перпендикулярной направлению коллинеарного распространения волн накачки. Резонансная составляющая \mathbf{P}_R соответствует полностью деполаризованной линии КР ($\rho = 3/4$); б — геометрическое представление с помощью сферы Пуанкаре состояния поляризации когерентного антистоксова сигнала: 1 — $a \sin \theta = 0,3$; 2 — $a \sin \theta = 10$; 3 — $a \sin \theta = -0,6$. В случае выполнения условий Клейнмана $a \sin \theta = (3\chi_{1111}^{(3)R} / 2\chi_{1111}^{(3)NR})[(3\rho - 1) \times \sin 2\phi / (8\cos^2 \phi + 1)]$. Стрелками показано направление изменения состояния поляризации при увеличении $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega) / \Gamma$ от $-\infty$ до $+\infty$

Сразу же отметим, что из (1) — (3) следует независимость поляризации нелинейного источника $P^{(3)}(\omega_a)$ от амплитуд волн накачки. При $\rho \neq \chi_{1221}^{(3)NR} / \chi_{1111}^{(3)NR}$, $\phi \neq 0, \pi/2$, угол θ между \mathbf{P}_R и \mathbf{P}_{NR} (рис.1, а) отличен от нуля, и волна антистоксова сигнала эллиптически поляризована. Введем обозначения: b и a — соответственно, малая и большая полуоси эллипса поляризации, ψ — угол наклона большой полуоси эллипса, отсчитываемый от направления, образующего угол $\Phi = \arctg(\frac{1}{3}\text{tg} \phi)$ с направлением \mathbf{e}_1 — именно такой угол образует вектор \mathbf{P}_{NR} с \mathbf{e}_1 , ес-

ли для компонент $\chi_{ij}^{(3)NR}$ точно выполняются условия Клейнмана [7]:
 $\chi_{1221}^{(3)NR} = \chi_{1122}^{(3)NR} = \frac{1}{3}\chi_{1111}^{(3)NR}$ (в противном случае угол Φ' между \mathbf{P}_{NR} и \mathbf{e}_1 можно вычислить по формуле: $\Phi' = \arctg[(\chi_{1221}^{(3)NR} / \chi_{1111}^{(3)NR}) \operatorname{tg} \phi]$ (ср. также [2]), $\chi = \arctg(b/a)$). В случае уединенной линии КР имеют место следующие соотношения, получаемые с помощью (1) – (3):

$$\operatorname{tg} 2\psi = -2a \sin \theta (\Delta - a \cos \theta) / [(\Delta - a \cos \theta)^2 + 1 - a^2 \sin^2 \theta], \quad (4)$$

$$\sin 2\chi = 2a \sin \theta / [(\Delta - a \cos \theta)^2 + 1 + a^2 \sin^2 \theta]. \quad (5)$$

Здесь

$$a = (\bar{\chi}_{1111}^{(3)R} / \chi_{1111}^{(3)NR}) | \mathbf{P}_R | / | \mathbf{P}_{NR} |$$

Эллиптически-поляризованные волны удобно представлять, используя сферу Пуанкаре [8] (см. рис. 1,б). Уравнения (4), (5) определяют на этой сфере окружность с центром в точке с "широтой" $2\chi_0 = \arcsin[a \sin \theta / \sqrt{1 + a^2 \sin^2 \theta}]$ и "долготой" $2\psi_0 = 0$. Значения $\chi < 0$ приписываются эллипсу с левым вращением. Из (4), (5) видно в частности, что при $\operatorname{Max}[\chi_{1111}^{(3)R}(\Delta)] \ll |\chi_{1111}^{(3)NR}|$, ψ и χ малы, причем $\psi \sim \operatorname{Re} \chi_{1111}^{(3)R}(\Delta)$; $\chi \sim \operatorname{Im} \chi_{1111}^{(3)R}(\Delta)$.

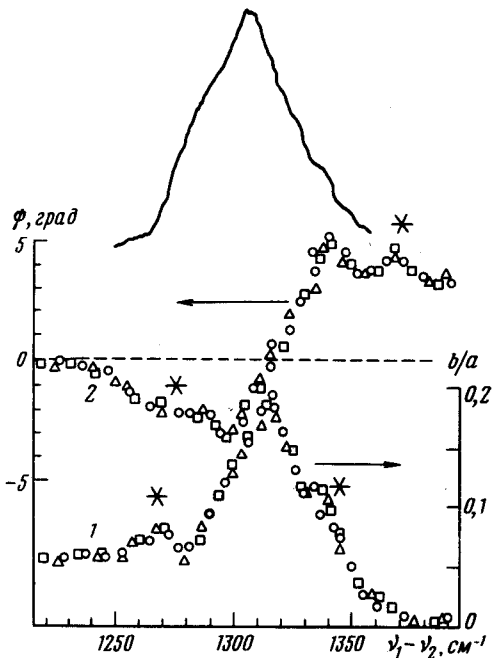


Рис. 2. Дисперсия параметров эллиптической поляризации антистоксова сигнала из концентрированной азотной кислоты. Значками \circ , Δ , \square , отмечены экспериментальные точки, полученные в разных сериях измерений. Верхняя кривая – спектр спонтанного КР, снятый на спектрометре ДФС-24 с возбуждением линией 5145\AA аргонового лазера; $\phi = 70^\circ$

4. Результаты экспериментов, выполненных по методу когерентной эллипсометрии КР, представлены на рис. 2, 3. В качестве пары волн накачки использовались излучения второй гармоники лазера на Nd:YAG и перестраиваемого лазера на растворе родамина-6G в этаноле; мощности обеих линий составляли 30 – 50 мвт, ширины линий – менее

$0,5 \text{ см}^{-1}$. Эллиптически — поляризованный свет анализировался с помощью кальцитового поворотного компенсатора.

Особенно наглядно возможности метода иллюстрируют результаты эксперимента по разрешению линии КР в концентрированной азотной кислоте (HNO_3) с центральной частотой $\Omega/2\pi\text{с} = 1304 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Напомним, что речь идет об очень широкой линии ($2\Gamma/2\pi\text{с} \approx 57 \text{ см}^{-1}$), дающей малый вклад в $\chi^{(3)}$.

Несмотря на последнее обстоятельство, удается промерить контуры $\psi(\omega_1 - \omega_2)$ и $b/a(\omega_1 - \omega_2)$ с большой степенью повторяемости. Полученные результаты позволили определить интегральные параметры этой линии: $\rho = 0,08$ (эта величина, насколько нам известно, не определялась в спонтанном КР) и $\chi_{1111}^{(3)R} / \chi_{1111}^{(3)NR} = 0,32$ (параметр, недоступный СКР). Отчетливо наблюдается (помечена звездочками) тонкая структура поляризационного спектра. Поскольку в спонтанном спектре эта структура отсутствует, можно говорить о разрешении наложившихся друг на друга линий разной симметрии. (Здесь имеется качественное соответствие с экспериментальными данными по ВКР [9]).

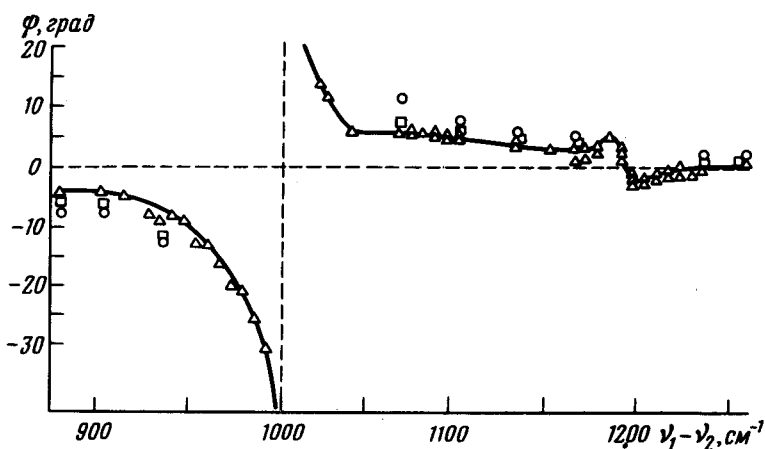


Рис. 3. Дисперсия угла наклона ψ большой оси эллипса поляризации антистоксова сигнала из бензола; Δ — экспериментальные точки, полученные при $\phi = 45^\circ$ (см. рис. 1, а); \square — то же при $\phi = 60^\circ$, \circ — при $\phi = 70^\circ$. При $(\omega_1 - \omega_2)/2\pi\text{с} > 1000 \text{ см}^{-1}$ отложены значения угла $\psi + 180^\circ$

Измерения, проделанные по описанной методике в бензоле (рис. 3), позволили найти новые особенности дисперсии $\chi^{(3)}$, не отмечавшиеся ранее. Из положения крыла кривой дисперсии $\psi(\omega_1 - \omega_2)$ слева от линии 992 см^{-1} мы определили, что $\chi_{1111}^{(3)NR} / \chi_{1221}^{(3)NR} = 2,7 \pm 0,1$ (это практически совпадает с данными [2]). Однако из положения высокочастотного крыла этой же кривой ($(\omega_1 - \omega_2) / 2\pi\text{с} \geq 1250 \text{ см}^{-1}$) видно, что соотношение между компонентами изменяется: $\chi_{1111}^{(3)NR} / \chi_{1221}^{(3)NR} = 3,3 \pm 0,1$. Величина "ступени" между крыльями максимальна при $\phi = 70^\circ$ и равна $\sim 8,5^\circ$.

5. Измерения, сделанные по этой же методике в мезитиле, обнаружили наличие аналогичной "ступени" между крыльями $\psi(\omega_1 - \omega_2)$ по разные стороны от полносимметричной линии с частотой $\Omega/2\pi c = 999 \text{ см}^{-1}$. Однако максимальная величина ее была меньше $\sim 3^\circ$. Пока нельзя с определенностью сказать, обусловлен ли этот эффект только нерезонансным ионным вкладом в $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ или здесь существенны резонансные двухквантовые электронные переходы.

Отметим, что в рамках когерентной эллисометрии КР имеется возможность управлять величиной вклада той или иной линии КР в ход дисперсии параметров эллиптичности сигнала за счет изменения угла ϕ .

6. Особенно перспективным представляется применение когерентной эллисометрии в случае АСКР в поле лазеров непрерывного действия [10], где в полной мере можно использовать хорошо разработанные методы традиционной эллисометрии, отличающиеся чрезвычайно высокой точностью (см. [11]). Весьма интересным является возможность, открываемая когерентной эллисометрией, совершенно по-новому подойти к измерению времени релаксации КР активных колебаний на основании регистрации изменения состояния поляризации когерентно-рассеянного сигнала при изменении длительности импульсов на частотах ω_1, ω_2 . Авторы выражают благодарность И.А.Яковлеву за предоставление компенсатора и обсуждение методов эллисометрии.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
7 апреля 1977 г.

Литература

- [1] С.А.Ахманов, Н.И.Коротеев. ЖЭТФ, 67, 1306, 1974.
- [2] M.D.Levenson, N.Bloembergen. Phys. Rev., B10, 4447, 1974.
- [3] Tunable lasers and Applications. Eds. A.Mooradjan, T.Jaeger, P.Stokseth, Springer, N.-Y., 1976.
- [4] J.J.Song, G.L.Eesley, M.D.Levenson. Appl. Phys. Lett., 29, 567, 1976.
- [5] R.T.Lynch, H.Lotem. Phys. Rev. Lett., 37, 334, 1976.
- [6] А.Ф.Бункин, С.Г.Иванов, Н.И.Коротеев. ДАН СССР, 233, №3, 82, 1977.
- [7] R.T.Lynch, N.Bloembergen, M.D.Levenson. Phys. Lett., A50, 61, 1974.
- [8] М.Борн, Э.Вольф. Основы оптики. М., изд. Наука, 1970, стр. 56.
- [9] И.И.Кондиленко, П.А.Коротков, В.И.Малый. Оптика и спектроскопия., 36, 486, 1974.
- [10] С.А.Ахманов, Н.И.Коротеев, Р.Ю.Орлов, И.Л.Шумай. Письма в ЖЭТФ, 23, 276, 1976; R.L.Byer, L.A.Kulevskii, M.A.Henessian, R.L.Herbst. Opt. Comm., 18, 225, 1976.
- [11] Ellipsometry in measurement of surfaces and thin films. Symp. Proc. Ed. by E.Passaglia, Washington, US, 1964.