

РАЗРЕШЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛОСЫ ОДНОФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ МЕТОДОМ КОГЕРЕНТНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ РЕЗОНАНСОВ

Л. С. Асланян, А. Ф. Бункин, С. М. Гладков
и С. Г. Иванов

Впервые сообщается о разрешении структуры контура однофотонного поглощения методом нелинейной когерентной эллисометрии электронных резонансов и об определении указанным методом спектроскопических параметров линий, образующих неоднородно уширенный контур. Эксперименты, проведенные в водном растворе $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, позволили определить ширины наложившихся линий и компоненты тензора кубической восприимчивости $\bar{\chi}_{1111}^E/\chi_{1111}^{NR}$ для каждой из наблюдаемых линий, образующих неоднородно уширенный контур, где χ_{1111}^{NR} — недиспергирующая часть тензора нелинейной восприимчивости растворителя, а $\bar{\chi}_{1111}^E$ — резонансная кубическая восприимчивость поглощающей компоненты.

1. В настоящей работе мы сообщаем о применении нового метода нелинейной спектроскопии — когерентной эллисометрии (КЭ) поглощающих сред [1] для разрешения структуры контура однофотонного поглощения. Метод основан на измерении параметров эллиптической поляризации антисигналов сигнала с частотой $\omega_s = 2\omega_1 - \omega_2$ при сканировании ω_2 внутри полосы поглощения водного раствора $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. Такие поляризационные измерения можно проводить с высокой степенью точности и повторяемости результатов.

В работе также проводится экспериментальное сравнение КЭ со спектроскопией внутрирезонаторного поглощения.

2. В последнее время в связи с увеличением областей применения лазеров, в том числе и жидкостных, растет необходимость изучения спектров поглощения активных элементов. В частности, в качестве активного элемента жидкостных лазеров часто используются неорганические растворители, активированные Nd^{3+} [2, 3]. Однако изучение структуры спектров поглощения растворов нитрата неодима проведено недостаточно полно. Спектры поглощения [2] и люминесценции [4] указывают число штарковских компонент, примерные центры линий, но не дают данных о форме и ширине отдельных компонент.

Методы нелинейной оптики позволяют получать дополнительную спектроскопическую информацию о линиях поглощения. Так, в работах [5-7] показано, что амплитудная спектроскопия четырехволнового смещения позволяет определять время поперечной и продольной релаксации неоднородно уширенной полосы поглощения красителей, если все взаимодействующие волны лежат внутри контура однофотонного резонанса.

Здесь мы покажем, что применение когерентной эллисометрии электронных резонансов позволяет не только разрешить внутреннюю структуру полосы поглощения, но и определять величины резонансных нелинейных восприимчивостей χ^E , связанных с отдельными компонентами. Метод

также позволяет измерять ширины компонент разрешаемого спектра и тем самым определять время T_2 для отдельных линий. Выражение для $\chi^3(\omega_a)$; $\omega_1, \omega_1, -\omega_2$) в том случае, когда частота ω_2 сканируется через уединенный однофотонный резонанс, в двухуровневом приближении имеет вид [6]

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = N_1 \langle \gamma_{ijkl}^{NR} \rangle + N_2 \langle \gamma_{ijkl}^E \rangle = (\chi_{ijkl}^{NR} + \bar{\chi}_{ijkl}^E) / (-i + \Delta), \quad (1)$$

где $\langle \gamma_{ijkl}^{NR} \rangle$ — нерезонансная гиперполяризуемость молекул растворителя, $\langle \gamma_{ijkl}^E \rangle$ — электронная гиперполяризуемость, $\Delta = (\omega_2 - \Omega_E) T_2$, N_1, N_2 — число молекул растворителя и поглощающего вещества. Соотношения симметрии для тензора $\bar{\chi}_{ijkl}^E$ в случае электронного резонанса такие же, как для тензора $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ в случае комбинационного резонанса в [6]. Из-за комплексности (1) вблизи резонанса поляризация волны, когерентно рассеянной в антистоксову область, является эллиптической. Используя выражение (1) и соотношения симметрии, для канонических параметров эллипса поляризации (эллиптичности $b/a = \text{tg } \chi$ и поворота большой полуоси ψ) находим

$$\text{tg } 2\psi = \frac{2\alpha \sin \theta (\Delta + \alpha \cos \theta)}{[(\Delta + \alpha \cos \theta)^2 + 1 - \alpha^2 \sin^2 \theta]}, \quad (2)$$

$$\sin 2\chi = \frac{2\alpha \sin \theta}{[(\Delta + \alpha \cos \theta)^2 + 1 + \alpha^2 \sin^2 \theta]}, \quad (3)$$

где

$$\alpha = (\bar{\chi}_{1111}^E / \chi_{1111}^{NR}) (|\mathbf{P}_E| / |\mathbf{P}_{NR}|),$$

а угол $\theta = (\mathbf{P}_{NR} \hat{\mathbf{P}}_E)$ определяется следующим соотношением:

$$\text{tg } \theta = \frac{[(3\bar{\chi}_{1221}^E / \bar{\chi}_{1111}^E) - 1] \text{tg } \varphi}{3 + (\bar{\chi}_{1221}^E / \bar{\chi}_{1111}^E) \text{tg}^2 \varphi}. \quad (4)$$

Здесь φ — угол между векторами поляризаций волн накачки. Из (2), (3) видно, что при $|\alpha \sin \theta| \ll 1$ углы ψ и χ малы, причем формы резонансных кривых совпадают в этом случае с мнимой и действительной частью кубической восприимчивости, однако центры кривых, задаваемых выражениями (2) и (3), смещены относительно центра линии поглощения на величину $\alpha \cos \theta$. Это дает возможность аналогично случаю комбинационного резонанса [10] проводить разрешение структуры полос поглощения методом когерентной эллипсометрии при условии различия параметров отдельных компонент полосы. Следует отметить, что в соответствии с (2)—(4) метод КЭ с линейной поляризацией волн накачки осуществим лишь при $\bar{\chi}_{1221}^E / \bar{\chi}_{1111}^E \neq 1/3$, так как при невыполнении последнего требования $\theta = 0$. Однако в общем случае величина $\bar{\chi}_{1221}^E / \bar{\chi}_{1111}^E$ может изменяться в широких пределах, поэтому метод КЭ однофотонных резонансов применим к достаточно большому числу линий.

3. Эксперимент проводился на установке, описанной в [9]. Одной волной накачки с фиксированной частотой служило изучение второй гармоники задающего генератора на кристалле Nd^{3+} -YAG. Второй волной накачки служило излучение перестраиваемого лазера на красителе родамин 6Ж.

Исследовалась полоса поглощения водного раствора $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 0.1 моль/л. Частота ω_2 лазера на красителе перестраивалась внутри полосы поглощения в пределах 5700 ÷ 5800 Å. На рис. 1 приводятся экспериментальные результаты. Сверху показан спектр поглощения,

$\lambda, \text{Å}$	Ширина линии $\Delta\nu, \text{Å}$	$T_2 \cdot 10^{-12}, \text{с}$	$\bar{\chi}_{1111}^E / \chi_{1111}^{NR}$
5722	16	0.22	1 ± 0.1
5752	20	0.17	2 ± 0.2
5780	9	0.4	1 ± 0.1

снятый нами на спектрографе СТЭ-1. Внизу показаны характерные картины дисперсии эллиптичности (b/a) и азимута (ψ) эллипса поляризации антистоксовой волны при сканировании частоты ω_2 в полосе поглощения.

Исходя из экспериментальных результатов, мы оценили спектроскопические параметры всех наблюдаемых линий.

Этот же раствор мы изучили с помощью спектроскопии внутрирезонаторного поглощения. Экспериментальная установка состояла из накачиваемого второй гармоникой лазера на Nd^{3+} -YAG широкополосного лазера на красителе родамин 6Ж. Спектры генерации лазера на красителе с уста-

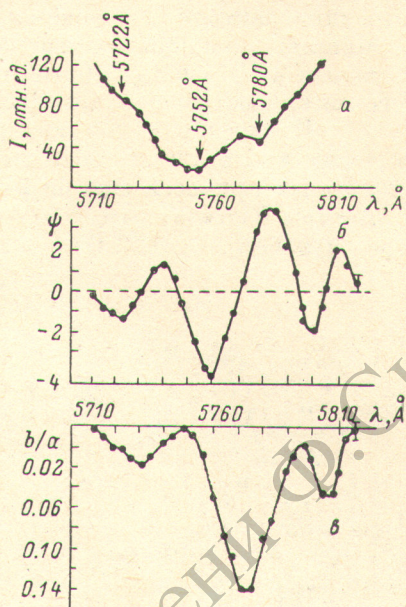


Рис. 1. Дисперсия параметров эллиптической поляризации когерентно рассеянного сигнала при сканировании частоты внутри полосы поглощения при концентрации 0.1 моль/л.

a — спектр поглощения, полученный фотографированием на спектрографе СТЭ-1 излучения лампы накаливания после прохождения через кювету с раствором $Nd(NO_3)_3$ длиной 2 см; *b* — дисперсия угла поворота большой полуоси эллипса поляризации сигнала АСКР, *в* — дисперсия эллиптичности сигнала.

новленной внутри резонатора кюветой с водным раствором $Nd(NO_3)_3$ регистрировались фотографически на спектрографе СТЭ-1 с последующим фотометрированием. Результаты эксперимента приведены на рис. 2. Из сравнения рис. 2 и 1, *a* (см. также [11]) видно, что спектры внутрире-

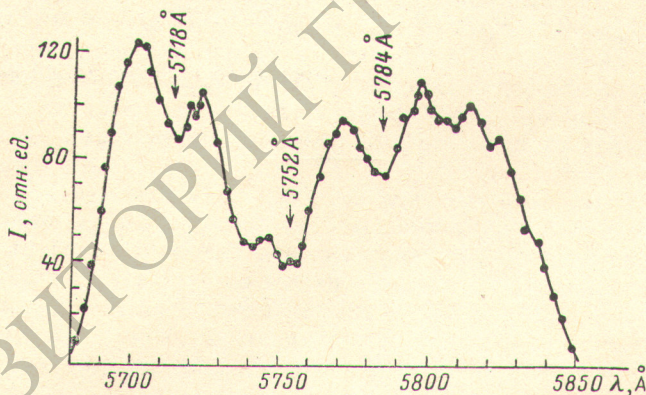


Рис. 2. Спектр генерации лазера на растворе смеси родаминов 6Ж и Б, возбуждаемого второй гармоникой лазера на алюмо-иттриевом гранате с неодимом.

Внутри резонатора помещена кювета с водным раствором $Nd(NO_3)_3$ при концентрации 0.1 моль/л.

зонаторного поглощения обладают большей контрастностью, что позволяет их использовать для более точного определения центров линий поглощения. Вопрос о форме линии поглощения и ее ширина в настоящее время исследован только для узких линий, что относится к газовым средам [12].

4. Тот факт, что электронная восприимчивость в резонансных условиях может достигать аномально большой величины [13], позволяет использовать метод когерентной эллипсометрии электронных резонансов для обнаружения малых примесей в растворах.

Метод особенно эффективен, когда все частоты ω_a , ω_1 , ω_2 лежат внутри полос поглощения обнаруживаемой примеси. Экспериментальную проверку чувствительности КЭ электронных резонансов по обнаружению примесей мы проводили в водном растворе витамина B_{12} , обладающего широким спектром поглощения в диапазоне $5000\text{--}6000 \text{ \AA}$ [14].

Минимальная обнаруживаемая относительная концентрация B_{12} в воде составила $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Отметим, что в наших экспериментах предельная чувствительность ограничивалась точностью определения угла ψ на уровне $\pm 0.5^\circ$. Измерение углов поворота эллипса поляризации с точностью 10^{-8} рад. [15] позволит повысить чувствительность метода по обнаружению малых примесей еще на 2—3 порядка величины.

Авторы благодарны С. А. Ахманову за постоянную поддержку и интерес к работе.

Литература

- [1] Л. С. Аслаян, А. Ф. Бункин, Н. И. Коротеев. Письма ЖТФ, 4, 1177, 1977.
- [2] A. Heller. Appl. Phys. Lett., 9, 106, 1966.
- [3] A. Heller. Appl. Phys. Lett., 9, 108, 1966.
- [4] Е. М. Горяева, А. В. Шаблия, А. Г. Серов. Ж. прикл. спектр., 28, 75, 1978.
- [5] J. J. Song, J. H. Lee, M. D. Levenson. Phys. Rev., A17, 1439, 1978.
- [6] T. Yajima, H. Souma. Phys. Rev. A17, 304, 1978.
- [7] T. Yajima, H. Souma. Phys. Rev., A17, 324, 1978.
- [8] С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев. Усп. физ. наук, 123, вып. 3, 1977.
- [9] С. А. Ахманов, А. Ф. Бункин, С. Г. Иванов, Н. И. Коротеев. ЖЭТФ, 74, 1272, 1978.
- [10] Л. С. Аслаян, А. Ф. Бункин, Н. И. Коротеев. Опт. и спектр., 46, 164, 1979.
- [11] M. Jean-Louis, L. Couture. J. Chem. Phys., 33, 385, 1978.
- [12] Э. А. Свириденков, М. П. Фролов. Квант. электрон., 4, 1028, 1977.
- [13] Им Тхек-де, О. П. Подавалова, А. К. Попов, Г. Х. Тартаковский. Письма ЖЭТФ, 21, 421, 1975.
- [14] J. Nestor, T. Spiro, G. Klauminzer. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 73, 3329, 1976.
- [15] D. C. Soreida, D. E. Roberts, E. G. Hortson. Phys. Rev. Lett., 36, 352, 1976.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1979 г.