

Л. С. АСЛАНЯН, В. Ф. КАМАЛОВ, Н. И. КОРОТЕЕВ (СССР),
Н. Г. ХАДЖИЙСКИ (Болгария)

КОГЕРЕНТНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Введение. Нелинейная четырехфотонная спектроскопия возникла сравнительно недавно. Однако богатство и разнообразие получаемой с ее помощью информации способствует ее быстрому развитию. В настоящее время наиболее перспективным и хорошо изученным вариантом четырехфотонной спектроскопии является активная спектроскопия комбинационного рассеяния (АСКР) [1, 2]. В АСКР изучается дисперсия нелинейной кубической восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)}$, описывающей генерацию излучения частоты $\omega_a = \omega \pm (\omega_1 - \omega_2)$ (здесь ω_1, ω_2 — частоты бигармонической накачки, ω — частота пробной волны) в случае, когда $\omega_1 - \omega_2$ близко к частоте молекулярных колебаний. Логично рассмотреть такой же процесс смещения трех волн, когда $\omega_1 + \omega_2$ попадает в резонанс с электронным переходом изучаемой среды — случай резонанса, связанного с двухфотонным поглощением (ДФП). Такая четырехфотонная схема, предложенная впервые в [3], может быть использована для определения параметров ДФП [4, 5]. Использование для этих целей когерентного четырехфотонного процесса вместо обычно применяемых методов, основанных на регистрации реального процесса поглощения [6], позволяет преодолеть ряд трудностей, возникающих в последнем случае вследствие пространственно-временной неоднородности излучения, наличия конкурирующих каскадных процессов первого порядка и т. п. [1]. В самой четырехфотонной спектроскопии, как было недавно показано на примере АСКР [7—9], наиболее удобной и обладающей одновременно повышенной точностью является схема поляризационной четырехфотонной спектроскопии, имеющая дело с дисперсией поляризации сигнала на частоте $\omega_a = \omega \pm (\omega_1 - \omega_2)$ при сканировании одной или двух частот накачки.

В настоящей работе рассматривается схема поляризационной четырехфотонной спектроскопии применительно к изучению резонансов двухфотонного поглощения. Показано, что волна с частотой ω_a , линейно-поляризованная вдали от резонанса ДФП (излучения с ω_1, ω_2 и ω линейно поляризованы), вблизи резонанса ДФП становится эллиптически-поляризованной. Исследование параметров поляризации показывает, что дисперсия эллиптичности (частотная зависимость отношения полуосей эллипса поляризации) однозначно определяется дисперсией мнимой части кубической восприимчивости и, следовательно, непосредственно связана с сечением ДФП. Дисперсия ориентации большой оси эллипса поляризации определяется дисперсией действительной составляющей этой же кубической восприимчивости.

§ 1. Нелинейная поляризация среды

1. Тензор кубической восприимчивости при ДФП. Индуцированная нелинейная поляризация среды может быть представлена в виде

$$P_i^{(3)}(\omega_a) = \mathcal{E} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) E_j E_k^{(1)} E_l^{(2)*}, \quad (1)$$

где E , $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ — взаимодействующие поля; $\mathcal{D} = 6$, если частотное вырождение отсутствует, и $\mathcal{D} = 3$, если $\omega = \omega_1$. Определим коэффициент нелинейной связи четырехволнового взаимодействия λ с помощью соотношения

$$\lambda(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) e_{ai}^* e_j e_{1k} e_{2l}^* = \frac{\rho^{(3)}(\omega_a) e_a^*}{\mathcal{D} E E^{(1)} E^{(2)*}} \quad (2)$$

Рассматривая резонанс двухфотонного поглощения ($\omega + \omega_1 \approx \approx \Omega_E^*$, где Ω_E — частота электронного перехода в среде), представим λ в виде суммы резонансной и нерезонансной частей

$$\lambda = \lambda_R + \lambda_{NR}. \quad (3)$$

В аналогичном виде представляется тензор кубической восприимчивости:

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)R} + \chi_{ijkl}^{(3)NR}. \quad (4)$$

Для нахождения λ_R воспользуемся результатом [11], полученным по теории возмущений в дипольном приближении:

$$\lambda_R = \frac{NL^4}{24\hbar^3} \frac{1}{\Omega_{ln} - \omega - \omega_1 + i\Gamma_E} \times \sum_{\text{выр. } n, l} \rho_{nn}^{(0)} \sum_{m, k} \left\{ \frac{(\rho_{mn} e_a^*) (\rho_{ml} e_2^*) (\rho_{lk} e) (\rho_{kn} e_1)}{(\Omega_{mn} - \omega_a) (\Omega_{kn} - \omega_2)} + \frac{(\rho_{mn} e_a^*) (\rho_{ml} e_2^*) (\rho_{lk} e) (\rho_{kn} e_1)}{(\Omega_{mn} - \omega_2) (\Omega_{kn} - \omega_1)} + \frac{(\rho_{ml} e_a^*) (\rho_{mn} e_2^*) (\rho_{lk} e) (\rho_{kn} e_1)}{(\Omega_{mn} - \omega_2) (\Omega_{kn} - \omega_1)} + \frac{(\rho_{ml} e_a^*) (\rho_{mn} e_2^*) (\rho_{lk} e_1) (\rho_{nn} e)}{(\Omega_{mn} - \omega_2) (\Omega_{kn} - \omega_1)} \right\}. \quad (5)$$

Здесь $\rho_{mn} = \langle m | \mathbf{p} | n \rangle$ — матричный элемент дипольного момента, Ω_{mn} — частота перехода между состояниями m и n , $\Omega_{ln} = \Omega_E$, суммирование проводится по промежуточным виртуальным состояниям, Γ_E — полуширина линии поглощения, L — фактор Лоренца. Удобно ввести тензор ДФП α согласно следующей формуле:

$$\alpha_{ij}(\omega, \omega_1) = \frac{1}{\hbar} \sum_b \left[\frac{(\rho_{in} e_b) (\rho_{jb} e)}{\Omega_{mn} - \omega} + \frac{(\rho_{jn} e_b) (\rho_{ib} e)}{\Omega_{mn} - \omega_1} \right]. \quad (6)$$

Это позволяет представить λ_R в виде

$$\lambda_R = \frac{N_n L^4}{24\hbar} \sum_{\text{выр. } n, l} \frac{\alpha_{ij}(\omega, \omega_1) \alpha_{jk}(\omega_2, \omega_a)}{\Omega_{nl} - \omega - \omega_1 + i\Gamma_E} e_{ai}^* e_{2l}^* e_j e_{1k}. \quad (7)$$

Здесь $N_n = N \rho_{nn}^{(0)}$.

* Если одновременно $\omega_1 - \omega_2$ близко к частоте молекулярных колебаний, то в нелинейную поляризацию на частоте $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$ может давать вклад аналогичный процесс когерентного антистоксова комбинационного рассеяния. Более того, возможна интерференция между двумя процессами [10]. Здесь, однако, мы будем интересоваться только резонансами двухфотонного поглощения; поляризационные характеристики когерентного антистоксова комбинационного рассеяния изучены в [7—9].

2. Изотропные среды. Усреднения по ориентации молекул. Для изотропных сред суммирование в (7) проделаем, применив алгебру Рака [12, 13]. Для этого необходимо тензор α_{ij} записать в неприводимом представлении. По аналогии со случаем АСКР [14, 15] в результате усреднения получаем:

$$\lambda_R = \frac{N_n L^4}{24 \hbar} \frac{1}{\Omega_{I_n} - \omega - \omega_1 + i\Gamma_E} \sum_{M_l M_n} \sum_{\substack{KQ \\ K'Q'}} [(-1)^{Q+Q'} \begin{pmatrix} M_n & K & J_l \\ J_n & Q & M_l \end{pmatrix} \times \\ \times \tilde{\alpha}^{(K')*}(\mathbf{e}_a^* \times \mathbf{e}_2^*)_{-Q}^{(K)} \begin{pmatrix} M_l & K' & J_n \\ J_l & Q' & M_n \end{pmatrix} \alpha^{(K)}(\mathbf{e} \times \mathbf{e}_1)_{-Q'}^{(K)}, \quad (8) \\ \bar{n} = (n v_n J_n),$$

где n — квантовое число, нумерующее электронные состояния; v_n, J_n — колебательное и вращательное квантовые числа.

Нетрудно убедиться в справедливости следующего выражения:

$$\sum_{M_l M_n} \begin{pmatrix} M_n & K & J_l \\ J_n & Q & M_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_l & K' & J_n \\ J_l & Q' & M_n \end{pmatrix} = \frac{1}{[K^2]} \delta_{QQ'} \delta_{KK'} (-1)^{K-Q}; [K^2] = 2K + 1. \quad (9)$$

С его помощью для λ_R получаем:

$$\lambda_R = \frac{N_n L^4}{24 \hbar} \frac{1}{\Omega_{I_n} - \omega - \omega_1 + i\Gamma_E} \sum_K \frac{\tilde{\alpha}^{(K)*} \alpha^{(K)}}{[K^2]} \theta^{(K)}, \quad (10)$$

где

$$\theta^{(K)} = (-1)^K (\mathbf{e}_a^* \times \mathbf{e}_2^*)^{(K)} (\mathbf{e} \times \mathbf{e}_1)^{(K)}. \quad (11)$$

Раскрывая тензорные множества в (11) и переходя от циркулярных компонент e_q ($q=0, \pm 1$) векторов поляризации к декартовым e_k ($k=x, y, z$), найдем поляризационную зависимость коэффициента нелинейной связи в явной форме:

$$\theta^{(0)} = \frac{1}{3} (\mathbf{e}_a^* \mathbf{e}_2^*) (\mathbf{e} \mathbf{e}_1); \quad (12)$$

$$\theta^{(1)} = \frac{1}{2} [(\mathbf{e}_a^* \mathbf{e}_1) (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}) - (\mathbf{e}_a^* \mathbf{e}) (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1)]; \quad (13)$$

$$\theta^{(2)} = -\frac{1}{3} (\mathbf{e}_a^* \mathbf{e}_2^*) (\mathbf{e} \mathbf{e}_2) + \frac{1}{2} (\mathbf{e}_a^* \mathbf{e}) (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1) + \frac{1}{2} (\mathbf{e}_a^* \mathbf{e}_1) (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}). \quad (14)$$

Здесь $(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_k) = (e_i)_x (e_k)_x + (e_i)_y (e_k)_y + (e_i)_z (e_k)_z$ обычное скалярное произведение векторов \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_k .

С помощью (12)–(14) уравнение (2) можно представить в виде:

$$\frac{P_R^{(3)}(\omega_a)}{E E^{(1)} E^{(2)*}} = \gamma_0 P_{is} + \gamma_1 P_{ant} + \gamma_2 P_{anis}, \quad (15)$$

где

$$\gamma_k = \tilde{\alpha}^{(K)*} \alpha^{(K)};$$

$$P_{is} = \frac{2}{3} \mathbf{e}_2^* (\mathbf{e} \mathbf{e}_1); \quad (16)$$

$$P_{\text{ant}} = \frac{\mathcal{D}}{2} [e_1 (e_2^* e) - e (e_2^* e_1)]; \quad (17)$$

$$P_{\text{anis}} = -\frac{\mathcal{D}}{3} e_2^* (e e_1) + \frac{\mathcal{D}}{2} e (e_2^* e_1) + \frac{\mathcal{D}}{2} e_1 (e_2^* e). \quad (18)$$

Как известно, в изотропной среде из 81 компоненты тензора нелинейной восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)}$ вследствие требований симметрии не равна нулю только 21 компонента, и лишь компоненты $\chi_{1212}^{(3)}$, $\chi_{1221}^{(3)}$, $\chi_{1122}^{(3)}$ независимы. Для них находим с помощью (10) — (15):

$$\chi_{1221}^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = \frac{N_n L^4}{24 \hbar} \frac{1}{\Omega - \omega - \omega_1 + i\Gamma_E} \left(\frac{1}{3} \gamma_0 - \frac{1}{3} \gamma_2 \right); \quad (19)$$

$$\chi_{1212}^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = \frac{N_n L^4}{24 \hbar} \frac{1}{\Omega - \omega - \omega_1 + i\Gamma_E} \left(\frac{1}{2} \gamma_1 + \frac{1}{2} \gamma_2 \right); \quad (20)$$

$$\chi_{1122}^{(3)R}(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2) = \frac{N_n L^4}{24 \hbar} \frac{1}{\Omega - \omega - \omega_1 + i\Gamma_E} \left(-\frac{1}{2} \gamma_1 + \frac{1}{2} \gamma_2 \right). \quad (21)$$

При этом

$$\chi_{1221}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)}. \quad (22)$$

Заметим, что в случае частотного вырождения ($\omega = \omega_1$) $\gamma_1 = 0$ и резонансный процесс характеризуется только двумя инвариантами: γ_0 и γ_2 .

Определим параметры ρ_1 , ρ_2 :

$$\rho_1 = \frac{\chi_{1122}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)R}}, \quad \rho_2 = \frac{\chi_{1212}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)R}}. \quad (23)$$

С их помощью вектор нелинейной поляризации представим в виде:

$$\frac{P^{(3)}(\omega_a)}{E E^{(1)} E^{(2)*}} = \chi_{1111}^{(3)NR} P_{NR} + \chi_{1111}^{(3)R} P_R, \quad (24)$$

где

$$P_{NR} = \frac{\mathcal{D}}{3} [e (e_1 e_2^*) + e_1 (e e_2^*) + e_2^* (e e_1)], \quad (25)$$

$$P_R = \mathcal{D} (1 - \rho_1 - \rho_2) e_2^* (e e_1) + \mathcal{D} \rho_1 e (e_1 e_2^*) + \mathcal{D} \rho_2 e_1 (e e_2^*). \quad (26)$$

Выражения (19) — (21) дают возможность найти связь между поляризационным параметром ρ_1 и молекулярными инвариантами γ_0 , γ_2 изотропной среды:

$$\rho_1 = \frac{\chi_{1122}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)R}} = \frac{3\gamma_2}{2\gamma_0 + 4\gamma_2}.$$

Максимальное значение параметра $\rho_1 = 3/4$ достигается при $\gamma_0 = 0$, а минимальное $\rho_1 = 0$ при $\gamma_2 = 0$. Мы видим, таким образом, что введенный в (23) параметр ρ_1 играет такую же роль в описании когерентного четырехфотонного процесса $\omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2$ вблизи резонанса ДФП, как степень деполяризации ρ линии комбинационного рассеяния при описании аналогичного четырехфотонного процесса вблизи комбинационного резонанса [1].

Формулы (10), (12)–(14), (19)–(21), (24) полностью описывают состояние поляризации и частотную зависимость нелинейного источника $\mathbf{P}^{(3)}(\omega_a)$ вблизи уединенного резонанса двухфотонного поглощения в изотропной среде.

3. Кристаллы кубической симметрии. Дисперсия поляризации сигнала. Кристаллы кубической системы, имеющие ось симметрии четвертого порядка (классы $43m$, 432 , $m\bar{3}m$), отличаются от изотропных сред только тем, что в них не выполняется условие изотропности (22). Введем дополнительно параметр

$$\rho_3 = \frac{\chi_{1221}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)R}}. \quad (27)$$

Тогда уравнения (25) и (26) можно модифицировать применительно к кристаллу кубической симметрии:

$$\mathbf{P}_{NR} = \mathcal{D} [(1 - 3\tau) (\mathbf{e} \times \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2^*) + \tau (\mathbf{e} (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*) + \mathbf{e}_1 (\mathbf{e} \mathbf{e}_2^*) + \mathbf{e}_2^* (\mathbf{e} \mathbf{e}_1))]^*; \quad (28)$$

$$\mathbf{P}_R = \mathcal{D} [(1 - \rho_1 - \rho_2 - \rho_3) (\mathbf{e} \times \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2^*) + \rho_1 \mathbf{e} (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*) + \rho_2 \mathbf{e}_1 (\mathbf{e} \mathbf{e}_2^*) + \rho_3 \mathbf{e}_2^* (\mathbf{e} \mathbf{e}_1)], \quad (29)$$

где

$$\tau = \frac{\chi_{1122}^{(3)NR}}{\chi_{1111}^{(3)NR}}. \quad (30)$$

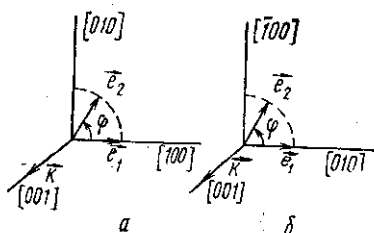


Рис. 1. Взаимное расположение векторов поляризаций взаимодействующих волн в случае коллинеарного распространения в кристалле вдоль оси $[001]$: a — вектор \mathbf{e}_1 ориентирован вдоль оси $[100]$; b — вектор \mathbf{e}_1 ориентирован вдоль оси $[010]$

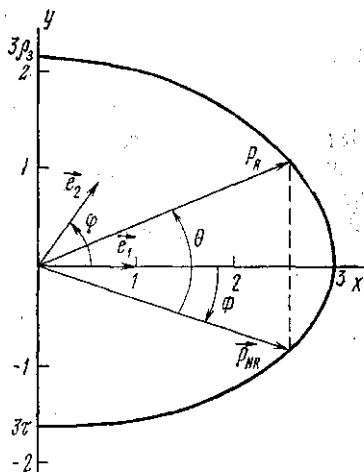


Рис. 2. Ориентации \mathbf{P}_R и \mathbf{P}_{NR} — составляющих вектора поляризации нелинейного источника $\mathbf{P}^{(3)}(\omega_a)$

Легко убедиться, что вклад различных компонент тензора нелинейной восприимчивости в нелинейный источник (2) существенно зависит от направления распространения волн в среде и от ориентации векторов поляризации. Это обстоятельство можно использовать для определения знаков и величин отдельных компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$. Для примера рассмотрим два случая, представленные на рис. 1 при коллинеарном распространении всех волн, вырождении частот ($\omega = \omega_1$) и при $\varphi = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$.

$$* (\mathbf{e} \times \mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2^*) = (e_x e_{1x} e_{2y}^* - e_y e_{1y} e_{2x}^*, e_z e_{1z} e_{2z}^*).$$

1. Распространение вдоль оси [001], вектор \mathbf{e}_1 вдоль оси [100]. Вклад в регистрируемый сигнал дают $\chi_{1111}^{(3)NR}$, $\chi_{1122}^{(3)NR}$, $\chi_{1111}^{(3)R}$, $\chi_{1221}^{(3)R}$.

Используя (28) и (29), можно легко получить зависимость углов:

$\Phi = (\hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{p}}_{NR})$ и $\theta = (\hat{\mathbf{p}}_{NR}, \hat{\mathbf{p}}_R)$ от параметров деполяризации, τ и угла между векторами поляризации волн накачки:

$$\operatorname{tg} \Phi = \tau \operatorname{tg} \varphi; \quad (31)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{(\rho_3 - \tau) \operatorname{tg} \varphi}{1 + \rho_3 \tau \operatorname{tg}^2 \varphi}. \quad (32)$$

Взаимное расположение векторов \mathbf{p}_{NR} и \mathbf{p}_R в этом случае представлено графически на рис. 2 для $\varphi = 45^\circ$, $\tau = -1/2$, $\rho_3 = 3/4$. Из рисунка видно, что при $\rho_3 \neq \tau$ угол θ отличен от нуля и сигнал становится эллиптически-поляризованным. Заметим, что здесь появляется новая особенность по сравнению с отмеченной в [7]. При $\tau < 0$ вектор \mathbf{p}_{NR} переходит в IV квадрант. Аналогичная возможность существует и для вектора \mathbf{p}_R при подходящем соотношении между параметрами ρ_3 , τ и φ . Как видно из рис. 2 и уравнения (32), при $\rho_3 \tau \operatorname{tg}^2 \varphi = -1$ угол θ между векторами \mathbf{p}_{NR} и \mathbf{p}_R равен $\pi/2$ и эллиптичность сигнала на частоте ω_a максимальна. Как уже указывалось во введении, параметры поляризации сигнала — угол наклона большой полуоси эллипса ψ и эллиптичность χ ($\operatorname{tg} \chi = b/a$, b — малая, a — большая полуось) — испытывают дисперсию при сканировании частоты $2\omega_1$ в области двухфотонного поглощения. Аналогично [8, 9] получаются выражения для углов ψ и χ в случае точного двухфотонного резонанса ($2\omega_1 = \Omega_E$):

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{\sigma^2 [1 + (\rho_3 \operatorname{tg} \varphi)^2] \sin 2\theta}{[1 + (\tau \operatorname{tg} \varphi)^2] + \sigma^2 [1 + (\rho_3 \operatorname{tg} \varphi)^2] \cos 2\theta}, \quad (33)$$

$$\sin 2\chi = \frac{2\sigma \sqrt{[1 + (\tau \operatorname{tg} \varphi)^2] [1 + (\rho_3 \operatorname{tg} \varphi)^2]} \sin \theta}{[1 + (\tau \operatorname{tg} \varphi)^2] + \sigma^2 [1 + (\rho_3 \operatorname{tg} \varphi)^2]}, \quad (34)$$

где

$$\sigma = \frac{\chi_{1111}^{(3)R}}{\chi_{1111}^{(3)NR}}.$$

Экспериментальное измерение углов ψ и χ при заданном φ позволяет определить два из трех параметров ρ_3 , σ , τ .

2. Распространение вдоль оси [001], вектор \mathbf{e}_1 вдоль оси [010]. Вклад в нелинейный источник дают только компоненты

$$\chi_{1122}^{(3)NR}, \chi_{1122}^{(3)R}, \chi_{1221}^{(3)R}.$$

Для углов Φ и θ имеем:

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{1}{3} \operatorname{tg} \varphi; \quad (35)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2(\rho_3 - \rho_1) \operatorname{tg} \varphi}{3(2\rho_1 + \rho_3) + \rho_3 \operatorname{tg}^2 \varphi}. \quad (36)$$

Угол наклона большой полуоси эллипса поляризации и эллиптичность в случае точного резонанса задаются формулами:

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{\alpha^2 \sin 2\theta}{1 + \alpha^2 \cos 2\theta}; \quad (37)$$

$$\sin 2\chi = \frac{2\alpha \sin \theta}{1 + \alpha^2} \quad (38)$$

где

$$\alpha = \frac{\sigma}{\tau} \sqrt{\frac{(\rho_3 \operatorname{tg} \varphi)^2 + (2\rho_1 + \rho_3)^2}{\operatorname{tg}^2 \varphi + 9}} \quad (39)$$

При использовании известных из эксперимента φ , ψ , χ можно получить значения $\rho_1\sigma/\tau$ и $\rho_3\sigma/\tau$, т. е.

$$\chi_{122}^{(3)R}/\chi_{122}^{(3)NR} \text{ и } \chi_{121}^{(3)R}/\chi_{121}^{(3)NR}$$

Естественно, что все сказанное в этом пункте по отношению к кубическим кристаллам непосредственно переносится на случай изотропных сред, если для компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ записать соотношение изотропности (22) и в соответствии с ним положить

$$\rho_3 = 1 - (\rho_1 + \rho_2), \quad \tau = 1/3.$$

§2. Сечение двухфотонного поглощения в терминах тензора кубической восприимчивости

Сечение двухфотонного поглощения δ пропорционально мнимой части кубической восприимчивости (см., например, [1]). С учетом поляризационной зависимости обычного ДФП при полном частотном вырождении ($\omega = \omega_1 = \omega_2$) эта связь в нашем случае принимает вид:

$$\delta(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_1) = \frac{2\hbar \omega_1^2}{Nc^2 n^2} \operatorname{Im} \lambda_R(\omega_1; \omega_1, \omega_1, -\omega_1). \quad (40)$$

Мнимая часть коэффициента нелинейной связи в невырожденном случае определяется сразу двумя сечениями ДФП.

$$\delta(\mathbf{e}, \mathbf{e}_1) \delta(\mathbf{e}_2^*, \mathbf{e}_a^*) = \frac{16\hbar^2 \omega_1 \omega_2 \omega_a}{N^2 c^4 n n_1 n_2 n_a} (\operatorname{Im} \lambda_R(\omega_a; \omega, \omega_1, -\omega_2))^2. \quad (41)$$

Из (40), (41) следует, что измерение компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ дает исчерпывающую информацию о ДФП. В частности, для изотропных сред с помощью компонент этого тензора можно выразить часто используемый поляризационный параметр Ω . Согласно [6] $\Omega = \delta(1)/\delta(0)$, где $\delta(1)$ — сечение ДФП в случае циркулярно-поляризованных волн накачки, $\delta(0)$ — это же сечение в случае линейной поляризации (рассматривается вырожденный по частотам случай). Тогда согласно (40) $\Omega = \operatorname{Im} \lambda_R(1)/\operatorname{Im} \lambda_R(0)$, аргументы 1 и 0 имеют тот же смысл, что и для δ . Воспользовавшись (24) и (26), нетрудно получить для мнимой части коэффициента нелинейной связи

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \lambda_R(\omega_1; \omega_1, \omega_1, -\omega_1) &= \operatorname{Im} (\chi_{1111}^{(3)R}(\omega_1; \omega_1, \omega_1, -\omega_1)) \times \\ &\times [2\rho_1 (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1^*) (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1^*) + (1 - 2\rho_1) (\mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_1^*) (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1)]. \end{aligned} \quad (42)$$

Для поляризации типа 0 $(\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1) = 1$, а для поляризации типа 1 $(\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1) = 0$, $(\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1^*) = 1$. Окончательно с помощью (42) получаем:

$$\Omega = 2\rho_1. \quad (43)$$

§3. Численные оценки и эксперимент

Применимость описанной выше экспериментальной процедуры для снятия спектров ДФП определяется главным образом тем, како-

ва точность измерения параметров эллиптической поляризации. В частности, эта схема будет непригодна в том случае, когда порог чувствительности эллипсометрической системы превышает максимальную эллиптичность регистрируемого сигнала. Последняя, в свою очередь, согласно (36)—(39) определяется для изотропной среды произведением $(\chi_{111}^{(3)R}/\chi_{111}^{(3)NR}) (1-3\rho_3)$, так что неблагоприятная для измерения ситуация может сложиться как при $\chi_{111}^{(3)R}/\chi_{111}^{(3)NR} \ll 1$, так и при $3\rho_3 \simeq 1$.

1. Изотропные среды. Мы провели оценки эллиптичности сигнала на частоте ω_a для растворов родамина 6G и родамина B в этаноле (концентрация $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при $2\omega_1 \simeq 18\,800$ см $^{-1}$ (переход между состояниями A_1 и B_2 , $\rho_3 = -1/2$) и при $2\omega_1 \simeq 28\,800$ см $^{-1}$ (переход $A_1 \rightarrow A_1$, $\rho_3 = 1/3$). При этом мы воспользовались соотношениями (37)—(38) и экспериментальными данными [16].

Проверенные оценки показали, что для переходов $A_1 \rightarrow B_2$ двухфотонная восприимчивость мала, поэтому сигнал поляризован практически линейно. Для переходов $A_1 \rightarrow A_1$ восприимчивость на порядок больше, однако $\rho_3 = 1/3$, так что и этот переход практически не проявляется в поляризационном спектре.

Большой электронной и двухфотонной восприимчивостью обладает трансстильбен. По данным [4,17] $\chi_{111}^{(3)NR} = 1,3 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ и $\chi_{111}^{(3)R} = 10 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ, т. е. $\sigma = 7,7$. Для $\rho_3 = 1/2$ и $\varphi = 70^\circ$ имеем: $\psi \simeq 7^\circ$, $b/a = 0,10$.

2. Кубические кристаллы. Оценки для кристаллов кубической симметрии проделаны для геометрии взаимодействия, показанной на рис. 1, б.

Как можно видеть из (36)—(39), эллиптичность сигнала в этом случае зависит только от двух параметров:

$$\frac{\rho_1 \sigma}{\tau} = \frac{\chi_{112}^{(3)R}}{\chi_{112}^{(3)NR}} \quad \text{и} \quad \frac{\rho_3 \sigma}{\tau} = \frac{\chi_{122}^{(3)R}}{\chi_{112}^{(3)NR}}. \quad (44)$$

Величину $\rho_1 \sigma / \tau$ можно оценить, например, по методу кулоновского ангармонизма [18]. Кроме того, для $\chi_{112}^{(3)R}$ имеются надежные экспериментальные данные [19, 20]. Параметр $\rho_3 \sigma / \tau$ по косвенным оценкам можно положить равным единице. Результаты для кристаллов GaP, ZnSe, полученные при $\lambda = 0,69$ мкм, сведены в табл. 1. Видно, что в этих кристаллах состояние поляризации сигнала существенно изменяется при наличии двухфотонного поглощения.

Таблица 1

Кристалл	$\chi_{112}^{(3)R}/\chi_{112}^{(3)NR}$	$\chi_{122}^{(3)R}/\chi_{112}^{(3)NR}$	θ	ψ	b/a
GaP	5*	1	-32°	-28°	0,17
ZnSe	2**	1	-14°	9°	0,11

* $\chi_{112}^{(3)NR} = 3 \cdot 10^{-10}$ см 3 /эрг; $\chi_{112}^{(3)R} = 1,6 \cdot 10^{-9}$ см 3 /эрг — расчет по методу кулоновского ангармонизма [18]. $\chi_{112}^{(3)R} = 2 \cdot 10^{-9}$ см 3 /эрг; эксперимент [19].

** $\chi_{112}^{(3)NR} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ см 3 /эрг; $\chi_{112}^{(3)R} = 2,8 \cdot 10^{-10}$ см 3 /эрг — расчет по методу кулоновского ангармонизма [18]. $\chi_{112}^{(3)R} = 2 \cdot 10^{-10}$ см 3 /эрг — эксперимент [20].

3. Эксперимент. Мы провели эксперименты по когерентной поляризационной спектроскопии двухфотонного поглощения для ряда изотропных жидкостей.

Таблица 2

Вещество	λ_1^* , мкм	λ_2^* , мкм	$\varphi = e_1/e_2$, град	Ф, град		$\chi_{1122}^{(3)}/\chi_{1221}^{(3)***}$
				теория**	эксперимент	
Толуол	0,532	0,565—0,579	45	18,4	18	1,0
Хлорбензол	0,532	0,565—0,579	70	42,5	44	0,9
Бензол	0,532	0,569—0,577	69	41	45	0,8
Бензол	0,572—0,577	0,532	69,5	41,7	40	1,1
Фенантрен	0,532	0,567	70	42,5	42,7	1,0
(жидкая фаза)						
Нафталин	0,532	0,567	69	41	39	1,1
(жидкая фаза)						

* $\lambda_{1,2} = 2\pi c/\omega_{1,2}$; $\omega_2 = 2\omega_1 - \omega_3$.

** По формуле (35).

*** В случае выполнения соотношений Клейнмана $\chi_{1122}^{(3)}/\chi_{1221}^{(3)} = 1$.

Схема экспериментальной установки аналогична приведенной на рис. 3 работы [9]. Полученные результаты сведены в табл. 2. Основным результатом является обнаружение невыполнения соотношений Клейнмана для таких веществ, как бензол, хлорбензол и нафталин (в жидкой фазе). Для толуола и фенантрена (в жидкой фазе) отклонений от соотношений Клейнмана нами не наблюдалось. Так как частоты излучений накачки ω_1 , ω_2 находятся далеко от резонансов однофотонного поглощения, отклонение от соотношений Клейнмана можно объяснить только двухквантовыми резонансами — комбинационным (на частоте $\omega_1 - \omega_2$) и двухфотонным (на частоте $2\omega_1$). Эксперименты проводились в области больших отстроек $\omega_1 - \omega_2$ от молекулярных колебаний. Верхняя оценка колебательного вклада в $\Phi_{\text{экспер}}$ для бензола не превышает $1,5^\circ$; для всех остальных жидкостей она существенно меньше $0,5^\circ$.

Это позволяет сделать вывод, что невыполнение соотношений Клейнмана обусловлено наличием двухфотонного поглощения.

Для бензола, где сравнительно большой вклад в $\Phi_{\text{экспер}}$ дает комбинационный резонанс, мы получили соотношения, связывающие нерезонансную восприимчивость $\chi_{1111}^{(3)NR}$ и компоненты $\chi_{1221}^{(3)R}$, $\chi_{1111}^{(3)R}$ ответственные за двухфотонное поглощение:

$$\chi_{1221}^{(3)R} - 0,38 \chi_{1111}^{(3)R} = 0,028 \chi_{1111}^{(3)NR} \text{ при } 2\omega_1 \simeq 37\,600 \text{ см}^{-1},$$

$$\chi_{1221}^{(3)R} - 0,32 \chi_{1111}^{(3)R} = 0,035 \chi_{1111}^{(3)NR} \text{ при } 2\omega_1 \simeq 34\,800 \text{ см}^{-1}.$$

При измерении углов φ и χ нетрудно достигнуть точности $\pm 1^\circ$. Это приводит к ошибке измерения $\pm 15\%$ для

$$\chi_{1122}^{(3)R}/\chi_{1111}^{(3)NR} \text{ и } \pm 25\% \text{ для } \chi_{1221}^{(3)R}/\chi_{1111}^{(3)NR}.$$

Кратко суммируем результаты работы. Предложена и рассчитана новая поляризационная схема четырехфотонной спектроскопии двухквантовых переходов в изотропных средах и кристаллах кубической симметрии. Как и в случае когерентной эллипсометрии КР, предложенная схема нечувствительна к флуктуациям интенсивности возбуждающих волн и к неоднородностям в их поперечном распределении. Это обстоятельство принципиально отличает ее от обычно используемых в спектроскопии ДФП методов, связанных с регистрацией реальных двухквантовых переходов [21, 22, 23].

Проведенные оценки показывают, что наиболее перспективно применение описанной поляризационной схемы для измерения спектров ДФП прозрачных полупроводников. Проведенный эксперимент по поляризационной когерентной спектроскопии показал наличие двухфотонного поглощения в ряде органических жидкостей и позволил определить отношение соответствующих компонент тензора кубической восприимчивости. Большой интерес может представить также изучение с ее помощью спектров ДФП локализованных состояний в твердом теле, включая центры окраски, электронные состояния атомов и ионов примесей, экситонные состояния и др., особенно при низких температурах в условиях резкого сужения соответствующих резонансов.

Авторы признательны С. А. Ахманову и Н. А. Безъязычному за интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Успехи физ. наук, 1977, **123**, 350.
2. Maier M. Appl. Phys., 1976, **11**, 209; Tolles W. M., Nibler J. W., McDonald J. R., Harvey A. B. Appl. Spectr., 1977, **31**, N 4, 253.
3. Levenson M., D., Bloembergen N. Phys. Rev., 1974, **B10**, 4447.
4. Anderson R. J. M., Holton G. R., McClain W. M. J. Chem. Phys., 1977, **66**, 3832.
5. Lynch R. T. (Jr.), Lotem H. J. Chem. Phys., 1977, **66**, 1905.
6. Бредихин В. И., Галанин М. Д., Генкин В. Н. Успехи физ. наук, 1973, **110**, 3.
7. Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. ДАН СССР, 1977, **233**, 333.
8. Ахманов С. А., Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. Письма в ЖЭТФ, 1977, **25**, 444.
9. Ахманов С. А., Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. ЖЭТФ, 1978, **74**, 1272.
10. Lynch R. T. (Jr.), Kramer S. D., Lotem H., Bloembergen N. Opt. Comm., 1976, **16**, 372.
11. Armstrong J. A., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S., Phys. Rev., 1962, **127**, 1918.
12. Edmonds A. Angular Momentum in Quantum Mechanics. N. Y., 1959.
13. Fano U., Racah G. Irreducible Tensorial Sets. Acad. Press. N. Y., 1956.
14. Yuratic M. A., Hanna D. C. J. Phys., 1976, **B9**, 729; Opt. Comm., 1976, **18**, 134; Mol., Phys., 1977, **33**, 671.
15. Асламян Л. С., Коротеев Н. И. Квантовая электроника, 1979, **6**, 942.
16. Hermann J. P., Ducuing J. Opt. Comm., 1972, **6**, 101.
17. Oudar J. L. J. Chem. Phys., 1977, **67**, 446.
18. Мейснер Л. Б., Хаджийски Н. Г. Квантовая электроника, 1979, **6**, 345.
19. Catalano I. M., Cingolani A., Minafra A. Solid St. Comm., 1975, **16**, 417.
20. Арсеньев В. В., Днепровский В. С., Клышко Д. Н., Пенин А. Н. ЖЭТФ, 1969, **56**, 760.
21. Monson P. R., McClain W. M. J. Chem. Phys., 1970, **53**, 29.
22. McClain W. M. J. Chem. Phys., 1971, **55**, 2789.
23. Bösl V., Neusser H. T., Schlag F. W. J. Chem. Phys., 1976, **15**, 167.

Поступила в редакцию
21.04.78