

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.016

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ВОЛНЫ С ЧАСТОТОЙ $3\omega_1 - \omega_2$ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ИЗОТРОПНОЙ ГИРОТРОПНОЙ СРЕДЫ

С. Н. Волков, С. М. Донской, А. В. Засимова, Н. И. Коротеев, В. А. Макаров

(кафедра общей физики и волновых процессов; Международный лазерный центр МГУ)

Исследована генерация отраженной волны на частоте $3\omega_1 - \omega_2$ при наклонном падении двух плоских эллиптически поляризованных волн с частотами ω_1 и ω_2 на поверхность изотропной гиротропной среды. Показано, что генерация происходит наиболее эффективно при скольльзящем отражении волны на частоте $3\omega_1 - \omega_2$. Обнаружено, что существуют такие области значений углов падения, для которых отраженная волна становится неоднородной и ее амплитуда экспоненциально убывает при удалении от границы среды.

Последнее десятилетие в развитии нелинейной оптики отмечено ростом интереса к новым схемам лазерной спектроскопии, чувствительным к хиральности (т. е. к зеркальной асимметрии) исследуемых веществ [1–3]. Эти спектроскопические методы основаны на запрещенных в изотропных centrosymmetric средах эффектах преобразования частоты лазерного излучения на нелинейных восприимчивостях четных порядков. Создание таких экспериментальных методик исследования вещества стимулируется многообещающими перспективами их применения для изучения хиральности молекул жизненно важных органических соединений. Растворы последних чаще всего являются изотропными гиротропными (т. е. неcentrosymmetric) средами, и поэтому излучение на сигнальной частоте, несущее информацию о породивших его хиральных молекулах, почти не имеет фоновой составляющей, создаваемой нехиральным растворителем [1, 2]. Новые спектроскопические возможности открывает исследование сложных органических молекул не в объеме раствора, а на его поверхности или в тонкой пленке, нанесенной на подложку, так как относительно низкая симметрия поверхности увеличивает число «разрешенных» нелинейнооптических явлений [4–7].

В настоящей работе представлены результаты феноменологического исследования процесса пятиволнового смешения $\omega_b = \omega_1 + \omega_1 + \omega_1 - \omega_2$, происходящего на поверхности изотропной гиротропной среды. Этот процесс положен в основу спектроскопической схемы биоКАРС [2, 3], особо привлекательной для спектроскопического исследования хиральных биологически важных молекул.

Пусть из вакуума на поверхность поглощающей изотропной гиротропной среды (симметрия среды $\infty\infty$, симметрия поверхности ∞) падают две монохроматические волны с частотами $\omega_{1,2}$. Их волновые векторы лежат в одной плоскости и образуют углы $\theta_{1,2}$ с нормалью к границе раздела. Искомые величинами являются амплитудные и поляризационные характеристики отраженной волны на частоте

ω_b (эту волну мы будем называть сигнальной). Они определяются не только свойствами объема нелинейной среды, но также свойствами тонкого переходного слоя, всегда существующего на ее границе. Внутри этого слоя все характеристики вещества, а следовательно, и характеристики электромагнитного поля меняются непрерывно, хотя и достаточно быстро.

Чтобы корректно учесть влияние такой приповерхностной неоднородности, мы использовали подход [8, 9], основанный на введении модифицированных граничных условий для электрического и магнитного полей. В эти граничные условия входит поверхностная плотность тока связанных зарядов \mathbf{i} , являющаяся источником электромагнитных волн, дополнительным к поляризации объема вещества \mathbf{P} . Как показано в работах [8, 9], в первом приближении по малому параметру d_0/λ (d_0 — характерная толщина переходного слоя, λ — длина световой волны) вектор \mathbf{i} можно представить в виде степенного разложения по электрическому полю световой волны в вакууме на поверхности нелинейной среды. В приближении постоянной накачки в разложении вектора \mathbf{i} можно ограничиться только следующим нелинейным членом, ответственным за исследуемый процесс пятиволнового смешения:

$$i_j^{\text{NL}}(\omega_b) = \chi_{jklmn}^{(4)}(\omega_b; \omega_1, \omega_1, \omega_1, -\omega_2) E_{1,k}^v E_{1,l}^v E_{1,m}^v E_{2,n}^{v*}. \quad (1)$$

Здесь $\hat{\chi}^{(4)}$ — поверхностная оптическая восприимчивость четвертого порядка, \mathbf{E}_1^v и \mathbf{E}_2^v — комплексные амплитуды электрического поля на частотах ω_1 и ω_2 в вакууме на поверхности исследуемой среды. Звездочкой отмечены комплексно-сопряженные величины.

Уравнения Максвелла для электромагнитного поля следует дополнить материальным уравнением для нелинейной поляризации вещества \mathbf{P}^{NL} на частоте ω_b :

$$P_i^{NL}(\omega_b) = \chi_{ijklm}^{(4)}(\omega_b; \omega_1, \omega_1, \omega_1, -\omega_2) E_{1,j} E_{1,k} E_{1,l} E_{2,m}^* +$$

$$+ \gamma_{ijklmn}^{(4)1}(\omega_b; \omega_1, \omega_1, \omega_1, -\omega_2) \frac{\partial E_{1,k}}{\partial x_j} E_{1,l} E_{1,m} E_{2,n}^* +$$

$$+ \gamma_{ijklmn}^{(4)2}(\omega_b; \omega_1, \omega_1, \omega_1, -\omega_2) E_{1,k} E_{1,l} E_{1,m} \frac{\partial E_{2,n}^*}{\partial x_j}, \quad (2)$$

где \mathbf{E}_1 и \mathbf{E}_2 — комплексные амплитуды электрических полей преломленных волн с частотами ω_1 и ω_2 , а $\hat{\chi}^{(4)}$, $\hat{\gamma}^{(4)1}$ и $\hat{\gamma}^{(4)2}$ — тензоры локальной и нелокальных объемных оптических восприимчивостей четвертого порядка.

Дальнейший расчет амплитудных и поляризационных характеристик отраженной волны на частоте ω_b проводился нами по схеме, подробно описанной в работе [10], где исследовалась генерация волны суммарной частоты на поверхности изотропной гиротропной среды при падении на нее двух плоских волн основного излучения. Полученное аналитическое выражение для электрического поля на частоте ω_b содержит единственную независимую декартову компоненту локальной оптической восприимчивости $\hat{\chi}^{(4)}$, пять независимых компонент тензоров нелокальных восприимчивостей $\hat{\gamma}^{(4)1}$ и $\hat{\gamma}^{(4)2}$ и шестнадцать независимых компонент тензора поверхностной оптической восприимчивости четвертого порядка $\hat{\varkappa}^{(4)}$. Ниже мы ограничимся изложением выводов, сделанных на основе анализа аналитического выражения для электрического поля сигнальной волны. Сами полученные нами формулы имеют достаточно громоздкий вид, и рамки настоящей статьи не позволяют привести их полностью.

Угол отражения θ_b волны с частотой ω_b задается следующим уравнением:

$$\sin \theta_b = (3\omega_1 \sin \theta_1 - \omega_2 \sin \theta_2) / \omega_b. \quad (3)$$

Оно легко выводится из граничных условий для электрического и магнитного полей и справедливо в том случае, если его правая часть меньше единицы по абсолютной величине. Когда последнее условие нарушается, отраженная сигнальная волна становится неоднородной и ее амплитуда убывает по экспоненциальному закону по мере удаления от границы среды, практически обращаясь в нуль на расстоянии порядка нескольких λ . Если в отсутствие линейного поглощения правая часть уравнения (3) превышает по модулю линейный показатель преломления n_b на частоте ω_b , то преломленная сигнальная также становится неоднородной^{*}. Данный эффект имеет свой аналог для процесса генерации разностной частоты [11]. На рис. 1 в координатах углов падения $\theta_{1,2}$ построены границы областей существования отраженной и преломленной волн на частоте ω_b . Отраженная (преломленная) волна отсутствует вне области, лежащей между сплошными (штриховыми) кривыми, отвечающими определенному отношению ω_2/ω_1 . Кривые построены для непоглощающей

^{*} Такое явление имеет место и для поглощающей среды, однако условие его возникновения имеет более сложный вид.

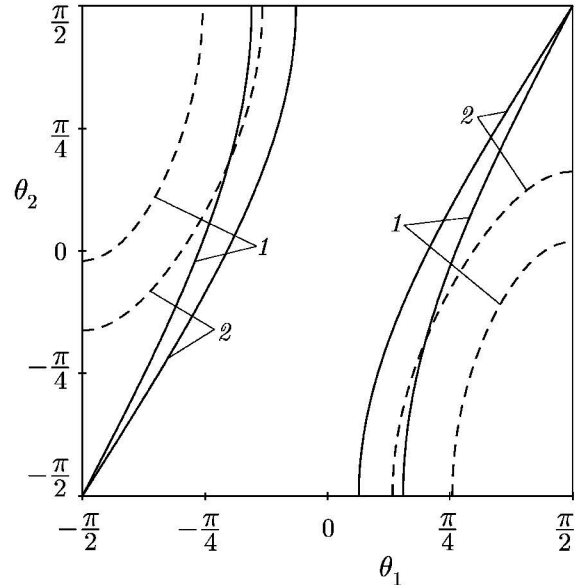


Рис. 1. Границы областей существования отраженной (сплошные кривые) и преломленной (штриховые) волн на частоте ω_b в случае непоглощающей изотропной гиротропной среды при $\omega_2/\omega_1 = 0,8$ (кривые 1) и $\omega_2/\omega_1 = 1,2$ (кривые 2)

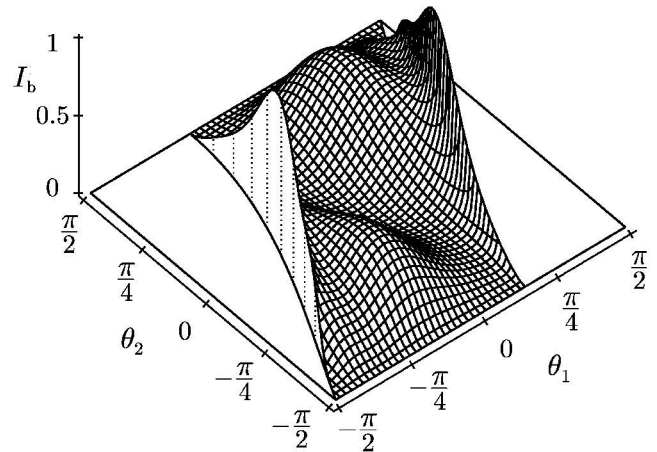


Рис. 2. Зависимость интенсивности I_b отраженной волны на частоте ω_b от углов падения волн основного излучения $\theta_{1,2}$ в случае, когда слой хиральных молекул нанесен на непоглощающую изотропную centrosymmetric подложку

среды с $n_b = 1,3$ при двух отношениях частот волн основного излучения.

На рис. 2 представлена типичная зависимость нормированной (на свое максимальное значение) интенсивности отраженной сигнальной волны I_b от углов падения $\theta_{1,2}$ в случае, когда на изотропную подложку (симметрия среды $\infty\infty m$) нанесен слой хиральных молекул (симметрия поверхности ∞). Тензор $\hat{\chi}^{(4)}$ при этом исчезает вследствие инверсионной симметрии, поверхностная оптическая восприимчивость $\hat{\varkappa}^{(4)}$ отвечает за «полезный» сигнал, а тензоры $\hat{\gamma}^{(4)1}$ и $\hat{\gamma}^{(4)2}$ описывают «фоновое» излучение от подложки. При построении графика отношение ω_2/ω_1 было взято равным 0,8, $\epsilon(\omega_1) = \epsilon(\omega_2) = 1,5$ (частотная дисперсия считалась слабой), $\epsilon(\omega_b) = 1,8$, падающие волны считались линейно поляризованными, а углы поворота их плоскостей поляризации φ_1 и φ_2 —

равными $\pi/6$ и $\pi/3$ соответственно. Углы $\varphi_{1,2}$ отсчитывались в положительном направлении от ортов, лежащих в плоскости падения и перпендикулярных соответствующим волновым векторам (положительным считалось направление, отвечающее вращению по часовой стрелке, если смотреть вдоль волнового вектора). График построен внутри той области на рис. 1, где не происходит отмеченного выше экспоненциального убывания амплитуды отраженной волны, при следующих соотношениях между компонентами материальных тензоров: $\chi_{zzzzz}^{(4)} = \chi_{xzzzx}^{(4)} = 6\chi$, $\chi_{xzzzy}^{(4)} = 3\chi$, $\chi_{xxxxx}^{(4)} = \chi_{zxxxx}^{(4)} = \chi_{xxxxx}^{(4)} = \chi_{xyyyz}^{(4)} = \chi_{zyyyx}^{(4)} = \chi_{xyzyz}^{(4)} = 1,5\chi$, $\chi_{xxyyz}^{(4)} = \chi$, $\chi_{xxxxz}^{(4)} = \chi_{zxxxx}^{(4)} = 0,75\chi$, $\chi_{zxxxz}^{(4)} = 0,5\chi$, $\chi_{xyzzz}^{(4)} = \chi_{zyzzz}^{(4)} = 0,25\chi$, $\gamma_{xyyyz}^{(4)1} = 0,8\gamma_{xyyyz}^{(4)2} = -1,5i\chi/\omega_1$, $\gamma_{xyyyz}^{(4)1} = 0,8\gamma_{xyyyz}^{(4)2} = 0,8\gamma_{xxxxxy}^{(4)2} = -0,75i\chi/\omega_1$, где $\chi = \chi_{xxyzy}$.

Как видно из рис. 2, интенсивность I_b быстро возрастает вблизи границы области существования сигнальной волны. Причиной тому является особая зависимость θ_b от углов падения волн на основных частотах (см. уравнение (3)): при значениях угла отражения сигнальной волны, близких к 90° , малое изменение θ_1 и θ_2 приводит к значительному увеличению θ_b . Другой характерной особенностью рассматриваемого процесса пятиволнового смешения является отсутствие отраженной сигнальной волны при нормальном падении волн основного излучения на поверхность нелинейной среды. Векторы $\mathbf{P}^{NL}(\omega_b)$ и $\mathbf{i}^{NL}(\omega_b)$ не имеют в этом случае компонент, параллельных поверхности среды, и поэтому неспособны породить поперечное электромагнитное поле, которое может распространяться в вакууме.

Для непоглощающей среды при линейной поляризации падающих волн отраженная волна с частотой ω_b также линейно поляризована. Линейное поглощение в объеме раствора или подложки делает поляризацию сигнальной волны эллиптической. Бо-

лее того, если одна из частот $\omega_{1,2,b}$ попадает в однофотонный резонанс молекул раствора или вещества подложки, то для некоторых ориентаций плоскостей линейной поляризации полей падающих волн поляризация сигнальной волны может оказаться почти круговой.

К сожалению, вопрос об ожидаемой интенсивности сигнала на частоте ω_b пока остается открытым из-за отсутствия экспериментальных данных о величинах некоторых из нелинейных восприимчивостей, используемых в настоящей работе. Однако можно надеяться, что предсказанное возрастание интенсивности отраженной волны на частоте ω_b вблизи границы области ее существования стимулирует проведение дальнейших экспериментов.

Литература

1. Koroteev N.I. // Frontiers in Nonlinear Optics. The Sergei Akhmanov Memorial Volume. / Eds. H. Walther, N. Koroteev, M. Scully. Bristol and Philadelphia (Inst. of Phys. Publishing), 1993. P. 228.
2. Коротеев Н.И. // ЖЭТФ. 1994. **106**, № 5. С. 1260.
3. Koroteev N.I. // Biospectroscopy. 1995. **1**, No. 5. P. 341.
4. Byers J.D., Yee H.I., Hicks J.M. // J. Chem. Phys. 1994. **101**, No. 7. P. 6233.
5. Byers J.D., Yee H.I., Petralli-Mallow T., Hicks J.M. // Phys. Rev. 1994. **B49**, No. 20. P. 14643.
6. Kauranen M., Verbiest T., Maki J.J., Persoons A. // J. Chem. Phys. 1994. **101**, No. 9. P. 8193.
7. Maki J.J., Kauranen M., Persoons A. // Phys. Rev. 1995. **B51**, No. 3. P. 1425.
8. Голубков А.А., Макаров В.А. // УФН. 1995. **165**, № 3. С. 339.
9. Голубков А.А., Макаров В.А. // Изв. РАН, сер. физ. 1995. **59**, № 12. С. 93.
10. Koroteev N.I., Makarov V.A., Volkov S.N. // Nonlinear Opt. 1997. **17**, No. 4. P. 247.
11. Бломберген Н. Нелинейная оптика. М.: Мир, 1964.

Поступила в редакцию
25.12.98