

НАВЕДЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

The amplitude and phase anisotropy of the glycerol solution of Rhodamine 6G induced by intense (laser) linearly polarized radiation has been investigated by the light probing method. It is shown that the dye solution excited by the polarized radiation is a one-axial negative crystal type, whose optical axis coincides with the electric field intensity vector of the exciting light wave. With the help of the Stokes parameters of the polarization ellipse of the amplified probing radiation are received (orientation, axes ratio and direction of rotation). From the obtained parameters of the ellipse the change in the refractive index $\Delta n = 10^{-5}$ of the excited dye solution has been calculated.

Оптическая анизотропия элементов лазерных систем (резонаторы и активная среда) в значительной мере определяет энергетические, частотные, временные и поляризационные характеристики излучения. Влияние анизотропии резонаторов на эти характеристики подробно изучены в работах [1-4]. Анизотропия активной среды главным образом влияет на поляризационные характеристики излучения лазеров (см., например [5,6]).

Молекулярные системы на растворах органических соединений, применяемые в качестве усилителей и активных лазерных сред, обладают анизотропными свойствами, если возбуждение осуществляется поляризованным лазерным излучением. Процессы поглощения и излучения света сложными органическими молекулами наиболее часто описываются осцилляторной моделью, сущность которой заключается в рассмотрении молекулы как одного или нескольких несвязанных линейных осцилляторов [7,8]. Не менее перспективным подходом является моделирование молекул не набором несвязанных линейных осцилляторов, а рассмотрением их как системы зарядов, способной поляризоваться при наложении внешнего электрического поля световой волны. В этом случае оптическая анизотропия молекулярной системы определяется анизотропией оптических свойств сложных молекул и их ориентационной упорядоченностью, возникающей под действием линейно поляризованного возбуждающего излучения [9-11]. Действительно, оптическая анизотропия сложной молекулы определяется комплексным тензором поляризуемости $\hat{\alpha}(\omega) = \hat{\alpha}'(\omega) + i\hat{\alpha}''(\omega)$. Описание оптической анизотропии активной среды в этом случае проводится с использованием тензора восприимчивости раствора $\hat{\chi}(\omega) = \hat{\chi}'(\omega) + i\hat{\chi}''(\omega)$, действительная часть которого определяет величину показателя преломления, а мнимая - поглощение или вынужденное испускание (в зависимости от знака). Определе-

ациям молекул. Если \hat{T}_Ω матрица преобразования системы координат, связанной с молекулой системой в лабораторную, то тензор поляризуемости молекулы, имеющей ориентацию Ω в лабораторной системе координат, будет иметь вид $\hat{\alpha}^{lab} = \hat{T}_\Omega \hat{\alpha}^m \hat{T}_\Omega^{-1}$, где Ω - совокупность углов Эйлера, задающих ориентацию молекулы, т.е. ориентацию осей молекулярной системы координат относительно лабораторной, \hat{T}_Ω^{-1} - обратная матрица. Введя функцию распределения молекул по ориентациям $N_s(\Omega)$ и суммируя вклады различно ориентированных молекул, тензор восприимчивости в лабораторной системе координат можем представить следующим выражением:

$$\hat{\chi} = \chi_0 \hat{u} + \sum_s \int_{\Omega} \hat{T}_\Omega \hat{\alpha}^m \hat{T}_\Omega^{-1} N_s(\Omega) d\Omega \quad (1)$$

где $\chi_0 \hat{u}$ - вклад изотропного растворителя, индекс s фиксирует основное и возбужденное состояния ($s = 1, 2$) молекул, поляризуемость которых различна. Выражение (1) справедливо лишь в определенном диапазоне концентраций растворенных молекул. Его верхняя граница определяется взаимодействием активных молекул. Независимость поляризуемости в (1) от концентрации означает пренебрежение такими взаимодействиями. Только в этом случае восприимчивость среды является аддитивной величиной. Нижняя граница указанного диапазона концентраций красителя определяется возможностью перехода от суммирования по различно ориентированным молекулам к интегрированию по Ω . Такой переход физически оправдан, если в объеме порядка λ^3 (λ - длина световой волны) содержится достаточно большое число молекул данного сорта. В растворах, используемых в усилителях и лазерах на красителях, концентрации молекул как в основном, так и в первом синглетно возбужденном состояниях, как правило, не выходят за указанные границы. Действительно, при типичных концентрациях примерно 10^{-3} моль/л в объеме λ^3 содержится порядка 10^5 молекул в основном состоянии и от 10^3 до 10^4 - в возбужденном. С другой стороны, при таких концентрациях миграция энергии возбуждения и другие виды взаимодействия растворенных молекул еще не проявляются.

Если ось x лабораторной системы координат выбрать по направлению усиливаемого излучения, а ось y - по направлению излучения накачки (см. рис. 1б), то из симметрии по отношению к отражению в плоскости xz следует, что при произвольной поляризации возбуждающего света тензор восприимчивости имеет вид

$$\hat{\chi} = \begin{Bmatrix} \chi_{11} & 0 & \chi_{13} \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ \chi_{31} & 0 & \chi_{33} \end{Bmatrix}. \quad (2)$$

Тогда коэффициенты усиления k_m и показатели преломления n_m даются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} n_y &= \sqrt{1 + \chi'_{22}}, & k_y &= -\omega_0 \chi''_{22} / cn_0, \\ n_z &= \sqrt{1 + \chi'_{33}}, & k_z &= -\omega_0 \chi''_{33} / cn_0, \end{aligned} \quad (3)$$

где $n_0 = \sqrt{1 + \chi_0}$ - показатель преломления растворителя, χ_0 - вещественная величина (пренебрегая поглощением растворителя).

Для модели линейного осциллятора коэффициенты усиления определяются следующим выражением:

$$k_m = 3\sigma_e \int N_2(\Omega) \cos^2(m, \vec{d}) d\Omega, \quad m = y, z, \quad (4)$$

где $\sigma_e = -\omega_0 \alpha''_{22} / 3cn_0$ - усредненное по ориентациям сечение вынужденного испускания. Таким образом, свойства возбужденных активных систем необходимо описывать подобно кристаллу, используя тензорный характер восприимчивости раствора. Особенностью такого кристалла является то, что он обладает свойством усиливать свет.

Возбуждение раствора красителя достаточно интенсивным линейно поляризованным излучением приводит к значительному изменению населенностей основного и возбужденного состояний молекул и их анизотропному ориентационному распределению [12,13]. Поэтому возникающая в целом амплитудная и фазовая анизотропия определяется ориентационной упорядоченностью молекул в основном и возбужденном состояниях, исследовать которые в отдельности можно, зондируя раствор излучением соответствующих длин волн. Так, в работе [14] обнаружено и исследовано двулучепреломление растворов красителей, возникающее при облучении линейно поляризованным излучением и обусловленное анизотропией распределения молекул в основном состоянии. В работах [11,15] длина волны зондирующего излучения специально выбиралась в области полосы флуоресценции, и поэтому естественно изменение состояния поляризации зондирующего луча обусловлено анизотропией распределения возбужденных молекул. В качестве зондирующего луча наиболее удобно использовать линейно поляризованное излучение. Тогда изменение состояния поляризации зондирующего излучения на выходе из исследуемого раствора дает полную информацию о его оптической анизотропии.

Прохождение света в направлении x через слой толщиной l возбужденно-раствора при реализации геометрии опыта, представленного на рис. 16, можно записать в следующей матричной форме:

$$\begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\beta} & 0 \\ 0 & e^{i\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y & 0 \\ z & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^k & 0 \\ 0 & e^k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y^{1/2} \\ z^{1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0y} \\ E_{0z} \end{pmatrix} \quad (5)$$

где E_{0m} и E_m - составляющие электрического поля световой волны на входе и выходе из раствора, k_m - коэффициенты усиления составляющих компонент, а $\beta = \omega_0 n_m l / c$ - некоторые сдвиги фаз ($m = z, y$). Изменение поляризации света в процессе распространения его по раствору, описываемое соотношением (5), обусловлено двумя качественно различными причинами. Левая матрица дает изменение поляризации, обусловленное фазовой анизотропией, т.е. различием показателей преломления, приводящей к возрастающей с l разности фаз z - и y -составляющих поля. Правая матрица в соотношении (5) описывает изменение поляризации за счет амплитудной анизотропии (различие коэффициентов усиления поляризационных компонент). Последний эффект определяется мнимой частью тензора восприимчивости активной среды, т.е. процессами вынужденного испускания света совокупностью возбужденных молекул. Таким образом, поляризация усиленного света не совпадает с поляризацией усиливаемого, и одной из причин этого является анизотропия вынужденного испускания.

В экспериментальных исследованиях [11,15], посвященных данному вопросу, надежно фиксировалось изменение состояния поляризации усиленного излучения за счет амплитудной анизотропии возбужденного раствора. Наблюдаемый при этом поворот плоскости поляризации зондирующего излучения зависит от разности коэффициентов усиления по выбранным z - и y -направлениям и длины пути, пройденном зондирующим лучом в усиливающем растворе, от плотности мощности возбуждения, ориентации плоскости поляризации зондирующего излучения на входе в усилитель, а также длины волны зондирующего излучения. В цитируемых работах отмечается, что утверждение о линейной поляризации выходного луча не является абсолютно строгим. Точность эксперимента позволяла утверждать, что степень деполяризации или возможная эллиптичность выходного луча во всяком случае не превышала 10%. В пределах этой точности первые попытки обнаружить проявление фазовой анизотропии усиливающей среды (которая, исходя из соотношений Крамерса-Кронига, должна иметь место) не дали надежных положительных результатов.

Настоящая работа посвящена выявлению фазовой анизотропии в системе возбужденных молекул по возможному проявлению эллиптичности световой волны, взаимодействующей с данной средой. Изучаемый вопрос имеет важное

значение для дальнейшего углубления теории поляризации излучения лазеров на растворах красителей.

Наиболее полная информация о состоянии поляризации света в выбранной системе координат может быть представлена эллипсом с параметрами a , b и φ (см. рис. 16). Кроме названных параметров, существенным является направление вращения электрического вектора световой волны. Это вращение определяется знаком фазового сдвига между компонентами E_z и E_y (при $\delta = \beta_z - \beta_y < 0$ - правое, $\delta = \beta_z - \beta_y > 0$ - левое вращение). Экспериментальное определение состояния поляризации наиболее удобно и полно осуществляется при помощи параметров Стокса S_0, S_1, S_2, S_3 [16], которые, кроме амплитудных значений компонент излучения, определяют и фазовые соотношения между ними. Указанные параметры экспериментально определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} S_0 &= I(0^\circ, 0) + I(90^\circ, 0), \\ S_1 &= I(0^\circ, 0) - I(90^\circ, 0), \\ S_2 &= I(45^\circ, 0) - I(135^\circ, 0), \\ S_3 &= I(45^\circ, \pi/2) - I(135^\circ, \pi/2), \end{aligned} \quad (6)$$

где $I(\theta, \varepsilon)$ - интенсивность световых колебаний в направлении, образующим угол θ с осью z при опережении z -компоненты на величину ε по отношению к y -компоненте. Экспериментально определенные параметры Стокса S_0, S_1, S_2, S_3 позволяют определить параметры a, b и φ , а также направление вращения эллипса поляризации из следующих соотношений [17]:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\psi &= S_2 / S_1, \\ \sin 2\chi &= \frac{S_3}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}, \\ \operatorname{tg} \chi &= \pm b / a. \end{aligned} \quad (7)$$

Тогда модуль сдвига фаз δ между z - и y -компонентами определяется выражением:

$$\cos^2 \delta = \frac{\operatorname{tg}^2 2\psi (1 - \sin^2 2\chi)}{\operatorname{tg}^2 2\psi + \sin^2 2\chi}. \quad (8)$$

Значение $\operatorname{tg} \chi$ определяет величину отношения осей эллипса поляризации, а знак при χ характеризует направление вращения эллипса. Для $\chi > 0$ получаем правое вращение (в этом случае $\delta < 0$, а для $\chi < 0$ - левое вращение (в этом случае $\delta > 0$)).

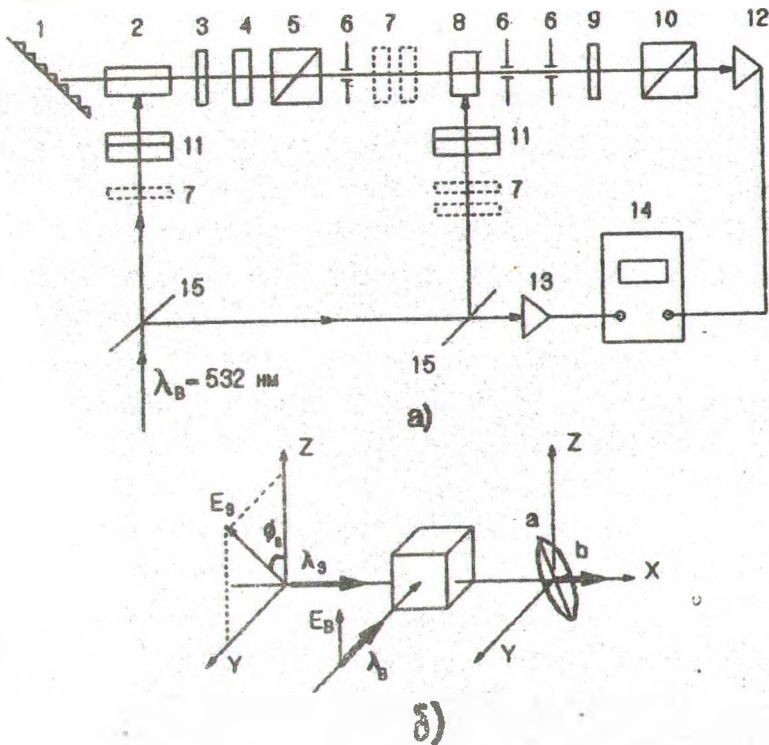


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Принципиальная схема и геометрия экспериментальной установки, на которой проводились эксперименты, представлена на рис. 1. Излучение второй гармоники лазера на АИГ: Nd^{3+} , работавшего в частотном режиме с усилителем (энергия импульса 33 мДж, длительность 15 нс, частота повторения 3 Гц), при помощи делительной пластинки 15 расщеплялось на два пучка. При необходимости ослабление излучения осуществлялось нейтральными светофильтрами 7. Один из пучков служил для возбуждения лазера на красителе 1, 2, 3, импульсы излучения которого являлись зондирующими для исследуемого раствора. Лазер на красителе работал вблизи порога генерации, что позволяло получить короткий по времени импульс излучения (по сравнению с импульсом возбуждения) вблизи максимума импульса накачки. Плавная перестройка длины волны зондирующего излучения в широком спектральном диапазоне осуществлялась заменой красителя и использованием в качестве одного из зеркал резонатора дифракционной решетки 1 с периодом 1200 шт/мм. Дифрагмирование зондирующего излучения позволяло (диаметр диафрагмы - 0,7 мм) уменьшить неоднородность усиления, а также исключить вредное влияние шумов усилителя. Необходимая ориентация плоскости поляризации зондирующего луча достигалась при помощи фазовой пластинки 4 и призмы Глана 5.

Другая часть излучения второй гармоники лазера на АИГ: Nd^{3+} фокусировалась при помощи цилиндрической линзы 11 на кювету 8 с исследуемым раствором, создавая в нем пространственную область анизотропного распределения возбужденных молекул красителя размерами 5×1 мм и 2-3 мм в глубину. В качестве исследуемого объекта использовался раствор родамина 6Ж в глицерине с концентрацией 10^{-3} моль/л. Выбор данного растворителя связан с тем обстоятельством, что время броуновской вращательной диффузии молекул активной среды намного превосходит время их жизни в возбужденном состоянии, что позволяет моделировать данную среду системой жестко закрепленных и анизотропно распределенных молекул при их возбуждении. Торцы кюветы 8 предварительно проверялись на отсутствие двулучепреломления. Анализ поляризации зондирующего излучения, прошедшего через усиливающий раствор красителя, проводился на основании соотношений (6)-(8). Интенсивности световых колебаний $I(\theta, \varepsilon)$ измерялись при помощи фазовой пластинки $\lambda/4$ 9, оптическая ось которой ориентирована вдоль оси z , и призмы Глана 10, ориентированной определенным образом согласно выражениям (6). Вся методика была проверена на источниках света с известной поляризацией излучения.

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты (см. рис.2, 3). Во-первых, отметим, что если поляризация зондирующего луча на входе в усиливающий раствор ориентирована по оси z ($\varphi_0 = 0^\circ$) или y ($\varphi_0 = 90^\circ$), то поляризация усиленного излучения остается неизменной. Этот экспериментальный факт повторяет результаты работ [9, 10] и находится в точном соответствии с выражением (5), так как $E_y = 0$ при $E_{0y} = 0$ и $E_z = 0$ при $E_{0z} = 0$. Во-вторых, если плоскость поляризации зондирующего луча составляет с осью z некоторый угол φ_0 , то поляризация усиленного луча заметным образом отличается от поляризации входящего в усилитель. Рассмотрим вначале результаты исследования изменения состояния поляризации зондирующего луча с длиной волны $\lambda_3 = 567$ нм при постоянной интенсивности возбуждения, представленные на рис.2 (кривая 1). Как видно из рисунка, усиленное излучение становится эллиптически поляризованным и степень эллиптичности b/a (отношение малой оси b эллипса поляризации к большой оси a) зависит от ориентации плоскости поляризации зондирующего излучения на входе в усиливающий раствор. Величина степени эллиптичности b/a зондирующего луча на выходе из усиливающей среды определяется двумя факторами: фазовой и амплитудной анизотропией возбужденного раствора, которые в свою очередь определяются показателями преломления n_z и n_y и коэффициентами усиления k_z и k_y усиливающей среды для z - и y -компонент зондирующего излучения. Совместное действие этих факторов обуславливает максимальную степень эллиптичности зондирующего луча (при

плотности мощности возбуждающего излучения примерно равной 10 МВт/см^2) для ориентации плоскости поляризации зондирующего излучения на входе к оси Z в интервале $60-70^\circ$. Кроме того, проведенные исследования показали, что имеет место левое вращение эллипса поляризации усиленного излучения. Этот вывод следует из того факта, что $\text{tg}\chi < 0$. В этом случае $\delta = \beta_z - \beta_y > 0$, т.е. z -компонента зондирующего излучения опережает по фазе y -компоненту.

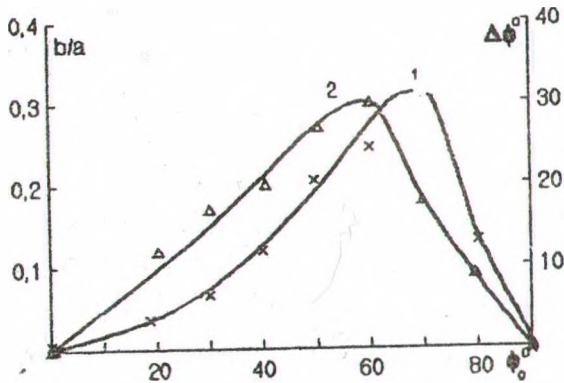


Рис.2. Зависимость степени эллиптичности b/a усиленного излучения (1) и $\Delta\phi$ (2) от ориентации плоскости поляризации зондирующего излучения на входе в усиливающий раствор при $W = 10 \text{ МВт/см}^2$.

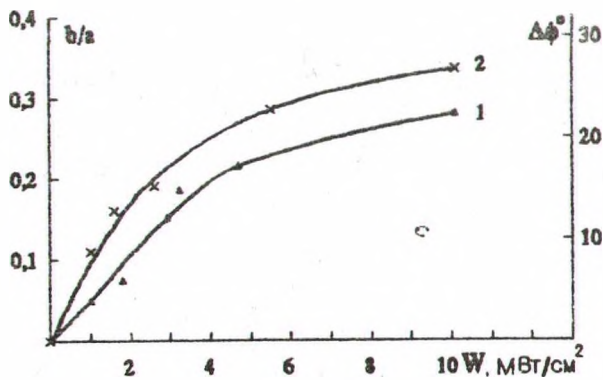


Рис.3. Зависимость степени эллиптичности b/a (1) усиленного луча и $\Delta\phi$ (2) от плотности мощности возбуждающего излучения при $\phi_0 = 60^\circ$.

Таким образом, проведенные в настоящей работе исследования изменения состояния поляризации излучения, прошедшего через анизотропно возбужденный раствор, впервые экспериментально выявили не только проявление амплитудной, но и, что главное, фазовой анизотропии возбужденного раствора. Раствор сложных органических соединений, возбужденный линейно поляризованным излучением в длинноволновой полосе поглощения красителя, в общем случае приобретает оптические свойства одноосного отрицательного кристалла, оптическая ось которого направлена по оси Z , т.е. совпадает с направлением

электрического вектора световой волны возбуждающего излучения. Для систем, когда $k_z > k_y$, большая ось эллипса поляризации составляет с осью z меньший угол, чем угол, который составляет плоскость поляризации зондирующего луча с этой осью на входе в раствор. Количественной характеристикой этого различия может служить $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi$ (см. рис.1б). На рис.2 (кривая 2) представлена зависимость $\Delta\varphi$ от ориентации плоскости поляризации зондирующего луча на входе в усилитель, которая характеризуется четко выраженным максимумом. Величина $\Delta\varphi$ практически такая же, как наблюдаемая ранее [11,15] величина поворота плоскости поляризации света при усилении зондирующего луча.

Степень оптической анизотропии растворов органических соединений, естественно, зависит от плотности мощности возбуждающего излучения. На рис.3 представлена зависимость степени эллиптичности b/a и угла $\Delta\varphi$ усиленного луча от плотности мощности возбуждения. Обе эти характеристики степени анизотропии возбужденного раствора возрастают с увеличением интенсивности возбуждения, что связано с увеличением общего числа анизотропно возбужденных молекул, приводящим к увеличению разности показателей преломления n_z и n_y , т.е. к увеличению степени анизотропии оптической системы при ее возбуждении. При максимально возможной в эксперименте плотности мощности возбуждающего излучения 10 МВт/см^2 разность $n_z - n_y$ составила 10^{-5} .

Рассмотренные выше зависимости $b/a = f(\varphi_0)$ и $\Delta\varphi = f(\varphi_0)$ были получены для $\lambda = 567 \text{ нм}$, близкой к максимуму полосы флуоресценции. Естественно, возникает вопрос о спектральной зависимости b/a и $\Delta\varphi$. Можно предположить, что для всех длин волн, больших или меньших длины волны максимума флуоресценции, амплитуда кривых, представленных на рис.2, будет меньшей. Действительно для этих длин волн интенсивности в спектре флуоресценции слабее, что связано с меньшей долей молекул, участвующих в этом переходе, т.е., условно говоря, "наведенная кристалличность системы" при ее световом зондировании соответствующими длинами волн слабее. Предварительные результаты при $\lambda_3 = 600 \text{ нм}$ для зависимости $b/a = f(\varphi_0)$ подтвердили это предположение. Окончательные выводы покажут дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войтович А.П., Павлюшик А.А., Пантелеев С.В. Фазово-поляризационные методы управления спектром генерируемого излучения // Квант. электроника. - 1977. - Т.4, N1. - С.42-48.
2. Новиков В.П., Новиков М.А. Применение метода внутривибрационной спектроскопии для исследования фазовой и амплитудной анизотропии // ЖПС. - 1979. - Т.31, вып.5. - С.894-900.

3. Войтович А.П., Калинов В.С., Смирнов А.Я. Управление характеристиками излучения кольцевых лазеров на красителях с помощью резонаторных фазово-поляризационных методов // Квант. электроника. - 1984. - Т.11, N7. - С.1492-1495.
4. Войтович А.П., Севериков В.Н. Лазеры с анизотропными резонаторами. - Мн.: Наука и техника, 1988.
5. Борисевич Н.А., Толкачев В.А. Генерация излучения сложными молекулами в газовой вазе // УФН. - 1982. - Т.138, N4. - С.545-572.
6. Пикулик Л.Г., Чернявский В.А., Рудик К.И. Временной сдвиг между поляризационными модами излучения лазера на красителе // ДАН СССР. - 1990. - Т.312, N6. - С.1374-1378.
7. Саржевский А.М., Севченко А.Н. Анизотропия поглощения и испускания света молекулами. - Мн., 1971.
8. Гайсенюк В.А., Саржевский А.М. Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. - Мн.: Университетское, 1986.
9. Рудик К.И., Ярошенко О.И. Осцилляторная модель сложной молекулы в анизотропной теории усилителей и лазеров на красителях // Acta Phys. Polon. - 1978 - V.A54, N6. - P.879-888.
10. Ярошенко О.И., Рудик К.И. Тензорное описание анизотропии усиления света растворами красителей // Квант. электроника. - 1981. - Т.8, N3. - С.584-589.
11. Рудик К.И., Пикулик Л.Г., Чернявский В.А. Оптическая анизотропия растворов сложных органических соединений, создаваемая возбуждающим светом // ЖПС - 1986. - Т.45, N2. - С.283-288.
12. Lessing H.E., von Jena A., Reichert M. Orientational aspect of transient absorption in solution // Chem. Phys. Lett. - 1975. - V.36, N4. - P.517-522.
13. Lessing H.E., von Jena A. Separation of rotational diffusion and level kinetics in transient absorption spectroscopy // Chem. Phys. Lett. - 1976. - V.42, N2. - P.213-217.
14. Бонч-Бруевич А.М., Разумова Т.К., Старобогатов И.О. Наведенное двулучепреломление раствора красителя вследствие дихроизма просветления // Опт. и спектр. - 1978. - Т.44, вып.5. - С.957-961.
15. Рудик К.И., Ярошенко О.И., Пикулик Л.Г. Поляризующее действие флуоресцирующего анизотропного возбужденного раствора // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1978. - Т.42, N3. - С.631-634.
16. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. - Мн.: Наука и техника, 1976.
17. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. - М.: Наука, 1973.