

Генерация третьей гармоники и суммарной частоты в квадратично-нелинейном полимерном материале упорядоченными последовательностями сверхкоротких лазерных импульсов

С. О. Коноров⁺, А. А. Иванов*, Д. А. Акимов⁺, А. В. Якиманский[□], М. В. Алфимов*, А. М. Желтиков^{+△1)}

⁺ Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

* Центр фотохимии РАН, 117421 Москва, Россия

□ Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Россия

△ Международный лазерный центр, МГУ им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 июня 2004 г.

Экспериментально исследованы процессы генерации третьей гармоники и суммарной частоты фемтосекундных импульсов лазера на хром-форстерите в квадратично-нелинейных азополимерных пленках. Разработанная и реализованная в настоящей работе методика, основанная на неколлинеарных схемах генерации суммарной частоты и третьей гармоники, позволяет экспериментально наблюдать влияние временной упорядоченности сверхкоротких световых импульсов на нелинейно-оптические взаимодействия. Переход молекул азополимера в электронно-возбужденное состояние и формирование колебательных волновых пакетов под действием фемтосекундных лазерных импульсов приводят к асимметрии зависимости эффективности квадратичных и кубичных по полю нелинейно-оптических процессов от времени задержки между импульсами накачки.

PACS: 42.65.–k

Генерация оптических гармоник – одно из ключевых явлений нелинейной оптики. Впервые генерация второй оптической гармоники наблюдалась в 1961 г. в экспериментах Франкена [1], исследовавшего прохождение излучения рубинового лазера через кристаллический кварц. Последующие исследования продемонстрировали возможность использования явления генерации оптических гармоник в нелинейных кристаллах для высокоэффективного преобразования частоты лазерного излучения [2, 3]. Появление лазерных систем, способных генерировать сверхсильные световые поля, привело к открытию явления генерации гармоник высокого порядка [4, 5]. Эксперименты, выполненные в середине 90-х годов, продемонстрировали возможность генерации рекордно широкого спектра оптических гармоник, простирающегося вплоть до длин волн порядка нескольких нанометров [6]. Одно из наиболее ярких приложений этого явления связано с генерацией аттосекундных лазерных импульсов [7, 8].

В наиболее распространенных режимах генерации оптических гармоник фотоны накачки физически не-

различимы, так как их источником является общее поле лазерного излучения. В настоящей работе реализована методика, позволяющая экспериментально наблюдать влияние временной упорядоченности сверхкоротких световых импульсов на процессы генерации гармоник и оптического смешения частоты. Предложенная экспериментальная методика позволяет использовать технику когерентного контроля [9, 10] для управления нелинейно-оптическим откликом квантовых систем в конденсированной фазе на фемтосекундной временной шкале и может быть использована для исследования динамики колебательных волновых пакетов [10–12] в органических нелинейных материалах и создания на основе таких материалов быстродействующих переключателей и логических элементов.

Для анализа влияния упорядочения сверхкоротких световых импульсов накачки на процессы генерации суммарной частоты и оптических гармоник воспользуемся общим формализмом, основанным на использовании зависящей от времени нелинейно-оптической восприимчивости среды. В рамках этого подхода выражение для нелинейной поляризации среды третьего порядка, ответственной за генерацию

¹⁾ e-mail: zheltikov@top.phys.msu.su

третьей гармоники $3\omega = \omega + \omega + \omega$, записывается в следующем виде [3]:

$$P^{(3)} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(3)}(t_1, t_2, t_3) \times \\ \times E_1(t - t_1) E_2(t - t_2) E_3(t - t_3) dt_1 dt_2 dt_3, \quad (1)$$

где $\chi^{(3)}(t_1, t_2, t_3)$ – нелинейно-оптическая восприимчивость среды третьего порядка, $E_i(t)$ – огибающие полей накачки.

В условиях двухфотонного резонанса на частоте 2ω , обеспечиваемого совпадением суммы частот двух из трех полей накачки с частотой перехода в нелинейной квантовой системе, нелинейно-оптическая восприимчивость третьего порядка имеет вид [13, 14]

$$\chi^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = \chi_{\text{TH}}(t_1) \delta(t_1 - t_2) \delta(t_3). \quad (2)$$

В спектральном представлении нелинейно-оптическая восприимчивость (2) зависит только от частоты 2ω , что соответствует условию двухфотонного резонанса. Подставляя формулу (2) в выражение для нелинейной поляризации (1) и предполагая, что источником двухфотонно-резонансного возбуждения служит одно из полей, $E_1(t) = E_2(t)$, получаем

$$P^{(3)}(t) = E_3(t) \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{\text{TH}}(t_1) E_1^2(t - t_1) dt_1. \quad (3)$$

Мощность сигнала третьей гармоники определяется следующим выражением:

$$W_{\text{TH}}(\tau_3) \propto \int_0^{\infty} E_3^2(t - \tau_3) |Q(t)|^2 dt, \quad (4)$$

где τ_3 – время задержки третьего импульса,

$$Q(t) = \int_0^{\infty} \chi_{\text{TH}}(t_1) E_1^2(t - t_1) dt_1. \quad (5)$$

В режиме резонансного возбуждения предельно короткими световыми импульсами, $E_i(t) = E_i \delta(t - \tau_i)$, $i = 1, 2, 3$, получаем

$$W_{\text{TH}} \propto \begin{cases} |\chi_{\text{TH}}(\tau)|^2 E_1^4 E_2^2, & \tau = \tau_3 - \tau_1 > 0, \\ 0, & \tau < 0. \end{cases} \quad (6a)$$

$$(6b)$$

Аналогичная процедура для процесса генерации суммарной частоты $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ на квадратичной нелинейности

$$\chi^{(2)}(t_1, t_2) = \chi_{\text{SF}}(t_1) \delta(t_2) \quad (7)$$

с резонансом на частоте ω_2 предельно короткими импульсами накачки, $E_{1,2}(t) = E_{1,2} \delta(t - \tau_{1,2})$, приводит к следующему выражению для мощности сигнала суммарной частоты [14]:

$$W_{\text{SF}} \propto \begin{cases} |\chi_{\text{SF}}(\tau)|^2 E_1^2 E_2^2, & \tau = \tau_2 - \tau_1 > 0, \\ 0, & \tau < 0. \end{cases} \quad (8a)$$

$$(8b)$$

Как следует из выражений (6), (8), резонансно усиленный нелинейный сигнал наблюдается лишь при условии $\tau > 0$. Резонансное возбуждение, таким образом, создает асимметрию нестационарного нелинейно-оптического отклика относительно момента приложения резонансного поля. Этот эффект может быть проиллюстрирован с помощью упрощенных диаграмм Фейнмана [15, 16], адаптированных для процессов генерации суммарной частоты и третьей гармоники. Диаграммы, представленные на рис.1a,b, соответствуют слагаемому в квантовомеханическом выражении для нелинейной

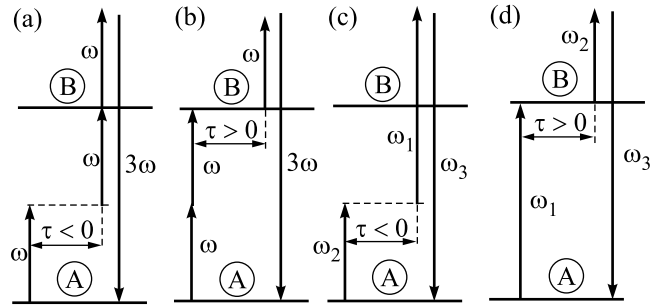


Рис.1. Диаграммы нелинейно-оптических процессов с упорядоченной во времени накачкой: (a), (b) генерация третьей гармоники $3\omega = \omega + \omega + \omega$ в условиях двухфотонного резонанса на частоте 2ω перехода между состояниями А и В, (c), (d) генерация суммарной частоты $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ в условиях однофотонного резонанса. Один из сверхкоротких импульсов накачки задержан на время τ относительно резонансного возбуждения: (a), (c) $\tau < 0$, (b), (d) $\tau > 0$

поляризации среды, описывающему процесс генерации третьей гармоники в условиях двухфотонного резонанса на частоте 2ω перехода между состояниями А и В для случаев $\tau < 0$ и $\tau > 0$, соответственно. При $\tau < 0$ (рис.1a) вклад рассматриваемой диаграммы в полную нелинейную поляризацию среды пренебрежимо мал (формула (6б)), так как частота ω далека от частот переходов квантовой системы. В случае $\tau > 0$ (рис.1b) состояния А и В оказываются резонансно связанными лазерным полем. Рассеяние третьего поля с частотой ω на наведенной в среде когерентности приводит к резонансной ге-

нерации сигнала третьей гармоники (формула (6a)). Для квадратичного по полю процесса смещения частоты, $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, резонансная связь состояний А и В возникает в момент приложения поля с частотой ω_1 . Соответствующее слагаемое нелинейной поляризации среды (рис.1c,d) приводит к резонансному увеличению нелинейно-оптического отклика при $\tau > 0$ (см. выражение (8a)).

Формулы (6) и (8) описывают лишь один тип слагаемых в соответствующих полных квантовомеханических выражениях для нелинейно-оптических восприимчивостей. В наиболее распространенном, коллинеарном режиме генерации третьей гармоники (рис.2a), три фотона накачки, приводящие к возникновению сигнала утроенной частоты, физически

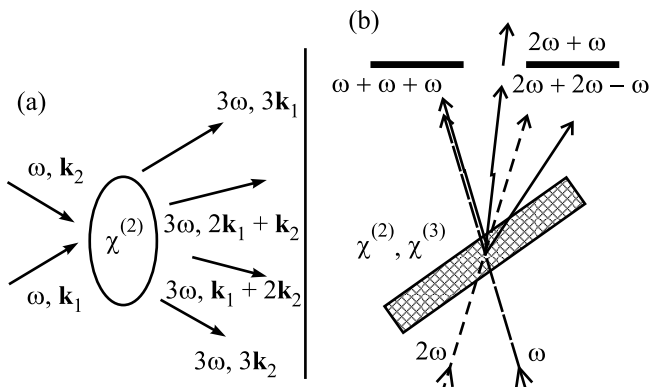


Рис.2. Диаграммы коллинеарной и неколлинеарной схем (a) генерации третьей гармоники (третья гармоника генерируется в направлении волновых векторов полей накачки \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 в коллинеарном режиме и в направлении векторов $2\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ и $\mathbf{k}_1 + 2\mathbf{k}_2$ в неколлинеарном режиме) и (b) генерации суммарной частоты $3\omega = 2\omega + \omega$ на квадратичной нелинейности

неразличимы. Введение временной задержки между импульсами накачки в этой схеме приводит к интерференции нескольких резонансных составляющих нелинейной поляризации среды, описываемых различными диаграммами Фейнмана. Для выделения вклада составляющей нелинейной поляризации среды, соответствующей диаграмме, представленной на рис.1b, нами использована схема неколлинеарной генерации третьей гармоники в поле двух пересекающихся пучков с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 (рис.2a). Различные резонансные каналы генерации третьей гармоники при этом оказываются пространственно разделенными. Регистрация сигнала третьей гармоники, излучаемого в этой схеме в направлении $2\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ (рис.2a), позволяет выделить составляющую сигнала третьей гармоники, соответствующую диаграмме, показанной на рис.1b.

Неколлинеарная схема нелинейно-оптического взаимодействия позволяет также использовать методы пространственной фильтрации для отделения нелинейного сигнала, возникающего в результате генерации суммарной частоты $3\omega = 2\omega + \omega$ на квадратичной нелинейности среды, от сигнала, излучаемого на той же частоте 3ω в результате прямых и каскадных процессов генерации третьей гармоники на кубичной и квадратичной нелинейностях, соответственно. В неколлинеарной схеме сигналы суммарной частоты и третьей гармоники генерируются в различных направлениях, определяемых условиями согласования волновых векторов для каждого из процессов (рис.2b).

Лазерная система, использовавшаяся в наших экспериментах (рис.3), состояла из задающего лазера на кристалле Cr^{4+} : форстерит, стретчера, узла оптической развязки, регенеративного усилителя, компрессора и кристалла для удвоения частоты. Для накачки задающего лазера использовался волоконный иттербиевый лазер. Задающий лазер генерировал импульсы с характерной длительностью 30–50 фс и частотой повторения 120 МГц. Центральная длина волны этих импульсов составляла 1250 нм. Средняя мощность излучения лазера составляла около 180 мВт. Усиление фемтосекундных импульсов, формируемых задающим генератором, производилось при помощи регенеративного усилителя, накачиваемого излучением Nd:YLF-лазера. Усиленные импульсы с энергией до 100 мкДж поступали на решеточный компрессор, где происходило сжатие импульсов до длительности 50–100 фс с потерей примерно половины энергии. Удвоение частоты излучения хром-форстеритового лазера осуществлялось с помощью кристалла LBO. Более подробное описание фемтосекундной лазерной системы на основе хром-форстеритового лазера содержится в обзоре [17].

В качестве образцов нелинейного материала в наших экспериментах использовались тонкие пленки молекул азополимера (вставка на рис.4), ориентированных постоянным внешним полем (техника полинга [18]). В терминах операций симметрии ориентация молекулярных диполей приводит к возникновению полярной оси, снимающей центр инверсии и устраняющей запрет на квадратичные по полю нелинейно-оптические взаимодействия. Возникающая при этом сильная квадратичная нелинейность оптического отклика системы связана с наличием в молекулах азополимера протяженных сопряженных π -связей, обуславливающих делокализацию образующих эти связи π -электронов и приводящих к возникновению больших дипольных

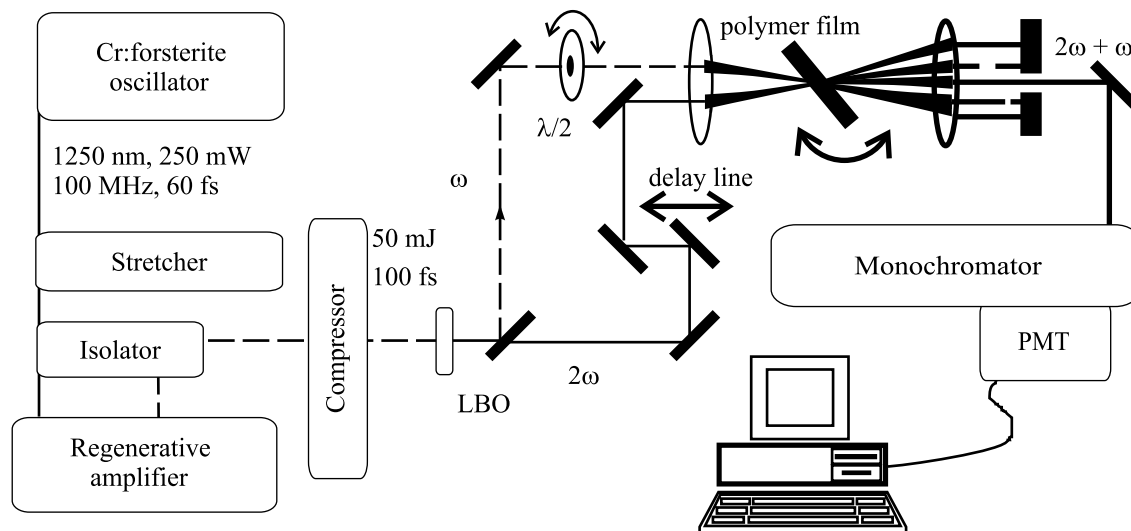


Рис.3. Схема экспериментальной установки для исследования генерации третьей гармоники и оптического смешения частот в азополимерных пленках с упорядоченной во времени накачкой

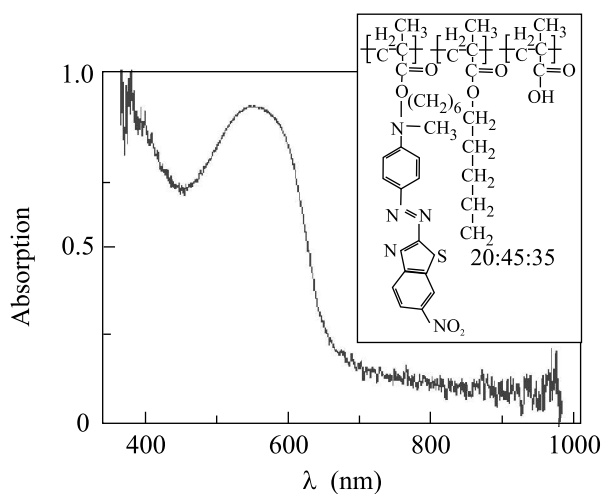


Рис.4. Спектр поглощения пленки молекул азополимера, ориентированных внешним полем. На вставке представлена химическая формула молекул азополимера

моментов. Толщина нелинейных пленок, использовавшихся в наших экспериментах, составляла примерно 1 мкм. Для ориентации молекулярных диполей азополимерная пленка вносилась в промежутки между парой электродов, на которые подавалось постоянное напряжение порядка нескольких киловольт.

Фемтосекундные импульсы основного излучения хром-форстеритового лазера с центральной длиной волны 1.25 мкм и импульсы излучения второй гармоники с длиной волны 625 нм использовались в качестве полей накачки ω и 2ω в нелинейно-оптических процессах генерации третьей гармоники, $3\omega = \omega + \omega + \omega$,

и генерации суммарной частоты $3\omega = 2\omega + \omega$. Вторая гармоника излучения хром-форстеритового лазера лежит в области полосы поглощения молекул азополимера (рис.4). Это обстоятельство позволяет достигать увеличения эффективности нелинейно-оптических взаимодействий за счет однофотонного резонанса с частотой электронного перехода молекул азополимера в случае генерации суммарной частоты и двухфотонного резонанса в случае генерации второй гармоники.

Результаты экспериментов по генерации третьей гармоники и суммарной частоты упорядоченными во времени импульсами накачки представлены на рис.5. За начало отсчета на обоих графиках принят момент времени, соответствующий максимуму интенсивности резонансного поля накачки, связывающего основное и электронно-возбужденное состояния молекул азополимера. Зависимости интенсивности сигналов суммарной частоты (рис.5а) и третьей гармоники (рис.5б) от времени задержки τ между резонансным возбуждением и зондирующим импульсом в обоих случаях имеет асимметричный относительно $\tau = 0$ характер. Спектральная ширина фемтосекундных импульсов резонансной накачки достаточна для возбуждения целой группы колебательных состояний электронно-возбужденного состояния молекул азополимера. Формирование и эволюция подобных колебательных волновых пакетов в конденсированной фазе исследовались ранее методом нестационарного когерентного четырехволнового взаимодействия [12]. В наших экспериментах динамика формируемых при $\tau > 0$ колебательных волновых пакетов проявляется

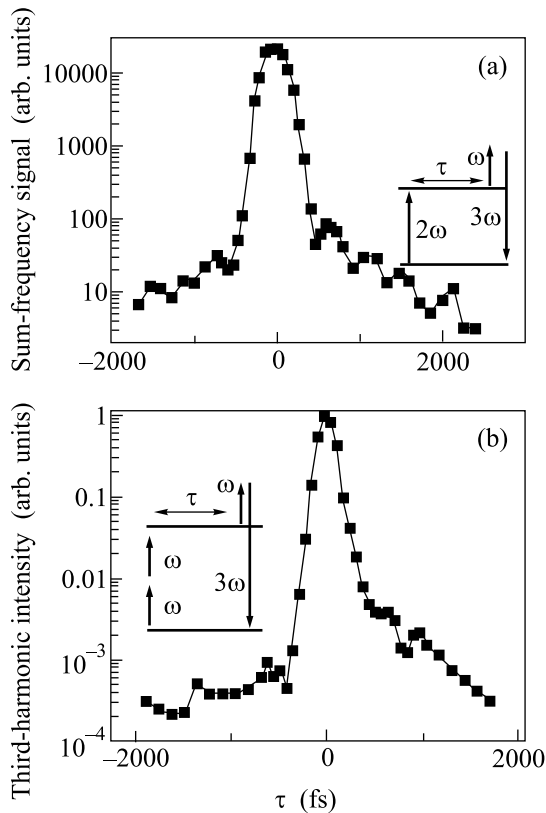


Рис. 5. Зависимость интенсивности сигналов суммарной частоты (а) и третьей гармоники (б) от времени задержки τ между резонансным возбуждением и зондирующим импульсом. На вставках показаны диаграммы нелинейно-оптических взаимодействий

в осцилляциях зависимости сигнала третьей гармоники от времени задержки τ (рис.5б).

Выполненные эксперименты показывают, что порядок следования сверхкоротких импульсов накачки существенно влияет на эффективность генерации оптических гармоник и суммарной частоты в нестационарном резонансном режиме нелинейно-оптического взаимодействия. Разработанная и реализованная в настоящей работе методика, основанная на неколлинеарных схемах генерации суммарной частоты и третьей гармоники, позволяет экспериментально наблюдать влияние временной упорядоченности сверхкоротких световых импульсов на нелинейно-оптические взаимодействия. Нами исследованы процессы смещения частоты на квадратичной нелинейности и генерации третьей гармоники в пленках с квадратичной нелинейностью, определяющейся ориентированными внешним полем молекулами азополимеров. Переход молекул азополимера в электронно-возбужденное состояние, индуцируемый фемтосекундными импульсами лазера на хромфорстерите, и формирование колебательных волновых пакетов приводят к асимметрии зависимости

эффективности квадратичных и кубических по полю нелинейно-оптических процессов от времени задержки между импульсами накачки. Данное явление позволяет осуществить управление нелинейно-оптическим откликом квантовых систем в конденсированной фазе на фемтосекундной временной шкале и может быть использовано для исследования динамики колебательных волновых пакетов в органических нелинейных материалах и создания на основе таких материалов быстродействующих переключателей и логических элементов.

Авторы признательны Н. Н. Смирнову, В. Н. Ивановой, В. В. Кудрявцеву, И. М. Соколовой за помощь в приготовлении образцов

Работа выполнена при поддержке гранта МД # 42.2003.02 Президента Российской Федерации, грантов Российского фонда фундаментальных исследований # 02-02-17098 и # 03-02-16929, грантов ИНТАС # 03-51-5037 и # 03-51-5288, а также грантов Американского фонда гражданских исследований и разработок (CRDF, проект RP2-2558) и Европейского офиса научных исследований (проект 62558-03-M-0033).

1. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
2. В. Г. Дмитриев, Л. В. Тарасов, *Прикладная нелинейная оптика*, М.: Радио, 1982.
3. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, New York, Wiley, 1984.
4. J. J. Macklin, J. D. Kmetec, and C. L. Gordon III, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 766 (1993).
5. A. Paul, R. A. Bartels, R. Tobey et al., *Nature* **421**, 51 (2003).
6. Ch. Spielmann, N. H. Burnett, S. Sartania et al., *Science* **278**, 661 (1997).
7. P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger et al., *Science* **292**, 1689 (2001).
8. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger et al., *Science* **291**, 1923 (2001).
9. D. J. Tannor and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985).
10. W. S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh, *Science* **259**, 1581 (1993).
11. *Femtosecond Coherent Raman Spectroscopy*, Special Issue of the *Journal of Raman Spectroscopy* **31**, no. 1/2 (2000), Ed. W. Kiefer.
12. D. Zeidler, S. Frey, W. Wohlleben et al., *J. Chem. Phys.* **116**, 5231 (2002).
13. A. N. Naumov and A. M. Zheltikov, *Appl. Phys.* **B77**, 369 (2003).
14. A. M. Zheltikov, *Laser Phys.* (in press).

15. D. Lee and A. C. Albrecht, in *Advances in Chemical Physics*, Eds. I. Prigogine and S. A. Rice, Chichester, Wiley, 1993, vol. **83**, p. 43.
16. T. Chen, V. Engel, M. Heid et al., *Vibrational Spectrosc.* **19**, 23 (1999).
17. А. А. Иванов, М. В. Алфимов, А. М. Желтиков, УФН **174**, №7 (2004).
18. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Eds. D. S. Chemla and J. Zyss, Orlando, Academic, 1987.