

**СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВОЗБУЖДЕНИЯ  
"ЗАПРЕЩЕННОЙ" ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В  
ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ПУРПУРНЫХ МЕМБРАН  
ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В  
УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОННОГО РЕЗОНАНСА**

А.В.Балакин, Д.Буше\*, Н.И.Коротеев, П.Масселин\*, А.В.Пакулев, Э.Фертейн\*,  
А.П.Шкуринов

Международный лазерный центр и Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова  
119899 Москва, Россия

\*Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphere, Universite du Littoral  
59140 Dunkerque, France

Поступила в редакцию 8 января 1998 г.

Экспериментально исследованы спектральная зависимость эффективности генерации запрещенной (в электродипольном приближении) второй гармоники (ЗВГ) и ее энергии от энергии импульсов возбуждения в объеме мелкодисперсной суспензии пурпурных мембран, содержащих бактериородопсин (БР), при возбуждении фемтосекундным лазерным излучением в полосу однофотонного поглощения БР. Представленные экспериментальные данные при резонансном возбуждении свидетельствуют об интерференционном характере взаимодействия оптических нелинейностей различных порядков в процессе формирования сигнала ЗВГ.

PACS: 42.65.-k, 78.20.-e

1. Предметом настоящего письма является изложение результатов экспериментов по исследованию происхождения и свойств феномена генерации "запрещенной" второй гармоники (ЗВГ) в мелкодисперсной суспензии пурпурных мембран, содержащих бактериородопсин (БР). В экспериментах использованы импульсы лазерного излучения фемтосекундной длительности, средняя длина волны которых перестраивалась в области полосы однофотонного поглощения БР. Одновременно частота второй гармоники (ВГ) попадала в другую полосу однофотонного поглощения БР. Проведенные измерения, как нам представляется, дают новые важные данные, позволяющие приблизиться к раскрытию механизма ЗВГ. Все эксперименты по генерации ЗВГ в суспензиях, содержащих БР, проводились до сих пор в условиях, когда частоты возбуждающих импульсов и импульсов ВГ были фиксированы и лежали в полосе прозрачности БР.

Здесь мы представляем и анализируем частотную зависимость эффективности преобразования во ВГ и зависимость энергии ЗВГ от энергии импульсов возбуждения при резонансном возбуждении процесса.

2. Методы нелинейно-оптической диагностики среды, основанные на измерении частотных и временных (в фемтосекундном масштабе времен) характеристик когерентных нелинейных оптических процессов, дают уникальную информацию о структуре и динамике образующих среду атомов и молекул [1]. Нелинейно-оптические процессы низшего (второго) порядка (такие, как генерация второй оптической гармоники (ВГ), суммарной и разностной частот (СЧ и РЧ)) широко используются для анализа структуры и динамики процессов в молекулах, кристаллах [2], тонких пленках, на поверхностях и границах раздела материалов [3,4]. Эти процессы, равно как и все другие нелинейные оптические процессы четных порядков, запрещены в электро-дипольном приближении в объеме изотропных сред, обладающих центром

инверсии. Однако, несмотря на такой "запрет", недавно была обнаружена вторая гармоника, генерируемая в изотропной водной суспензии пурпурных мембран [5–7] при возбуждении последней с помощью импульсного излучения лазера на Nd:YAG пикосекундной и наносекундной длительности. С тех пор природа происхождения и механизм запрещенной в объеме изотропной среды ВГ являются предметом интенсивного исследования. Некоторые авторы приписывают факт возникновения данного сигнала некогерентному механизму гиперрэлеевского рассеяния (ГРР) света [6], возникающему за счет флуктуаций неоднородностей среды. Данные других работ [5,7] свидетельствуют о том, что сигнал ЗВГ, по крайней мере частично, когерентен, и, следовательно, существует один или несколько механизмов генерации ЗВГ за счет макроскопических нелинейных оптических восприимчивостей среды. Действительно, ввиду большой протяженности молекулы БР и своеобразной упаковки молекул в мембране [8] имеется возможность генерации ВГ за счет "нелокальных", то есть магнито-дипольных и электро-квадрольных восприимчивостей второго порядка. Кроме того, результаты наших экспериментальных исследований по генерации ЗВГ фемтосекундными лазерными импульсами [9–11] продемонстрировали необходимость учета хиральных свойств молекулы БР, приводящих к макроскопической нецентросимметричности суспензии, в результате чего снимается запрет на возможность протекания в ней когерентных нелинейных процессов на электродипольных восприимчивостях четного порядка [12,13] (см. также [14]).

3. Объект исследования – суспензия пурпурных мембран, содержащих молекулы БР, был приготовлен согласно методике, описанной нами ранее [10]. Подчеркнем лишь, что средний размер фрагментов мембран не превышал 50 нм, следовательно, суспензия была близка по свойствам к коллоидному раствору. Кислотность раствора составляла 7.35. Ее оптическая плотность равнялась 0.12 на длине волны 570 нм, спектр поглощения образца приведен в [9].

В экспериментах для исследования резонансных и энергетических свойств процесса генерации оптического поля на частоте ВГ было использовано импульсное лазерное излучение, перестраиваемое в диапазоне длин волн от 530 нм до 670 нм; длительность импульсов составляла около 200 фс, частота следования импульсов – 200 кГц, энергия изменялась от 0 до 40 нДж/имп. В наших экспериментах применялось лазерное излучение, поляризованное линейно и эллиптически (в последнем случае соотношение полуосей эллипса было 1:2). Неколлинеарность взаимодействия обеспечивалась фокусировкой возбуждающего излучения в кювету с исследуемым образцом с помощью линзы с фокусным расстоянием 20 см (угол схождения лучей в фокусе составлял приблизительно  $1^\circ$ ). Схема экспериментальной установки описана в предыдущей работе [9]. Отличие настоящих экспериментов состояло в том, что перед входом в систему регистрации не производилась селекция вертикальной составляющей поляризации сигнала ВГ.

4. Мы исследовали спектральную зависимость эффективности преобразования во ВГ и зависимость энергии ЗВГ от энергии импульсов возбуждения. Кроме этого, был проанализирован спектр ЗВГ. В работе [9] мы обнаружили, что существенные отличия в поляризованной зависимости ЗВГ наблюдаются для линейно и циркулярно или эллиптически поляризационных света. В связи с этим мы провели эксперименты для двух поляризационных состояний: линейно и эллиптически поляризованное излучение на входе в исследуемый образец.

Зависимость эффективности генерации ЗВГ от длины волны возбуждающего излучения приведена на рис.1 (возбуждение образца производилось эллиптически по-

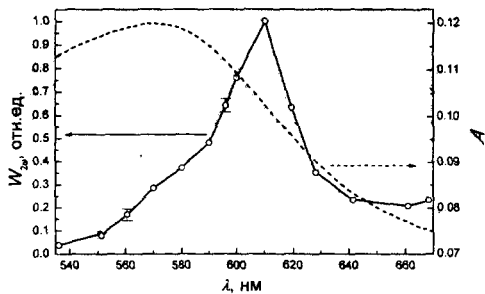


Рис.1. Зависимость энергии генерации сигнала ЗВГ от длины волны возбуждающего излучения и спектр линейного поглощения суспензии пурпурных мембран, содержащих БР. Левая ось ординат:  $W_{2\omega}$  – энергия генерируемой ВГ,  $\circ$  – экспериментальные точки; правая ось ординат:  $A$  – оптическая плотность, штриховая кривая – спектр поглощения суспензии,  $\lambda_{\omega}$  – длина волны основной частоты

ляризованным излучением), откуда видно, что зависимость носит резонансный характер. В случае возбуждения линейно поляризованным излучением, характерные тенденции в поведении кривой не изменяются: кривые подобны в районе максимума и совпадают на коротковолновой и длинноволновой границах представленного спектрального диапазона. Максимальная эффективность преобразования входного излучения в сигнал ВГ наблюдается для длины волны возбуждения  $\lambda_{\omega} = 610$  нм. Резонансная кривая возбуждения ЗВГ существенно уже полосы поглощения БР и ее форма не симметрична относительно точки экстремума: более пологое "коротковолновое крыло" опускается почти до нуля при  $\lambda_{\omega} = 538$  нм, в то время как более крутое ее "длинноволновое крыло" стремится к некоторому стационарному значению. Отношение эффективности преобразования в максимуме к "стационарной" эффективности при возбуждении излучением с эллиптической поляризацией 5 (3.5 при использовании линейно поляризованного излучения на входе в образец). При наших экспериментальных условиях возбуждения и чувствительности системы регистрации излучения ВГ уже при  $\lambda_{\omega} = 538$  нм эффективность генерации ЗВГ близка к нулю.

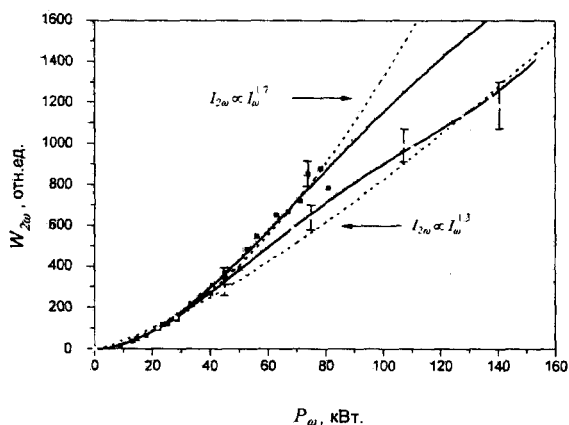


Рис.2. Экспериментальные точки ( $\blacksquare$  и  $\circ$ ) соответствуют возбуждению образца эллиптически и линейно поляризованным излучением. Штриховые кривые – аппроксимация экспериментальных данных зависимостью вида  $y = ax^b$  ( $b = 1.7$  и  $1.3$  для случаев соответственно эллиптически и линейно поляризованного входного излучения на входе в образец). Сплошные кривые – аппроксимация экспериментальных данных зависимостью вида  $y = a^2(x^2 + 2 \cos(\alpha)bx^3 + b^2x^4)$ , где  $\alpha = 151^\circ$

На рис.2 приведена зависимость энергии сигнала ЗВГ от пиковой мощности излучения возбуждения при резонансных условиях возбуждения образца ( $\lambda_{\omega} = 598$  нм,  $\lambda_{2\omega} = 299$  нм). Как и в наших предыдущих работах по генерации нерезонансной ЗВГ [10, 11], зависимость имеет сложный характер, отличный от простого квадратичного закона.

На рис.3 представлены спектры сигналов основной частоты и сигнала ЗВГ. Из представленных данных видно, что отношение ширины спектра ВГ к ширине спектра входящего в образец излучения составляет 1.8–1.9. Такое же соотношение ( $\Delta\nu_{SH}/\Delta\nu_F \leq 2$ ) приблизительно выполняется для всех экспериментальных точек кривой на рис.1.

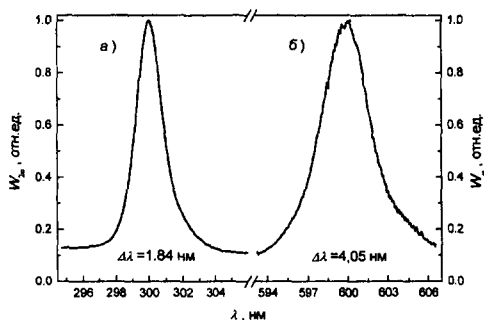


Рис.3. Спектры фемтосекундных импульсов ЗВГ (а) и основной частоты (б). Спектр сигнала ВГ приведен для случая возбуждения образца эллиптически поляризованным излучением основной частоты

5. В работе [9] было высказано и обосновано предположение, что в условиях резонансного возбуждения суспензии БР в сигнале на частоте ВГ проявляются, в первую очередь, вклады, обусловленные электро-дипольными нелинейностями второго (генерация СЧ) и четвертого (генерация ВГ) порядков по возбуждающему полю. Энергетическая зависимость ЗВГ на рис.2 подтверждает данное предположение, проявляя характер интерференционной связи процессов второго и высшего (четвертого) порядков. Аппроксимация экспериментальных точек с помощью степенной функции  $y = a \cdot x^b$  (штриховые линии на рис.2) показывает, что степень нелинейного процесса генерации ЗВГ в условиях резонансного возбуждения составляет 1.7 для эллиптически поляризованной волны на входе и 1.3 для волны, поляризованной линейно. Таким образом, видно, что результирующий сигнал на частоте ВГ порождается деструктивной интерференцией нелинейных процессов второго и высших порядков. Экспериментальные зависимости могут быть удовлетворительно аппроксимированы полиномом 4-й степени  $Y = X^2 + 2b \cos \alpha X^3 + b^2 X^4$  (где  $Y \approx I_{SH}$ ,  $X \approx I_F$ ,  $b \approx |\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}|$ ,  $\alpha$  – фазовый сдвиг между нелинейностями 2-го ( $\chi^{(2)}$ ) и 4-го ( $\chi^{(4)}$ ) порядков (см. [10, 11]). Соответствующие кривые приведены на рис.2 сплошными линиями.

Наличие интерференции нелинейных процессов различных порядков также подтверждается тем, что уширение спектра импульса при генерации ЗВГ больше, чем следовало бы ожидать при чисто квадратичном процессе (отношение  $\Delta\nu_{SH}/\Delta\nu_F = \sqrt{2}$ ), и слегка меньше, чем в процессе 4-го порядка (отношение  $\Delta\nu_{SH}/\Delta\nu_F = 2$ ). Таким образом, интерференция наблюдается также и на спектральном уровне. Отметим, что дополнительное уширение спектра ВГ в квадратичном процессе генерации ВГ, возникающее при ГВГ фазовомодулированного импульса с отрицательным "чирпом", в нашем случае не могло иметь место, поскольку импульс накачки был близок к спектрально ограниченному.

Основываясь на приведенных выше экспериментальных фактах, следует сделать вывод, что поведение частотной зависимости эффективности процесса генерации ЗВГ (рис.1) описывается в терминах деструктивной интерференции когерентных нелинейных процессов различных порядков, что вполне соответствует предложенной нами ранее в [10,11] картине взаимодействия. Несмотря на то, что уровень интенсивности импульсов возбуждения, примененных при получении зависимости, приведенной на рис.1, лежал в области сравнительно низких значений, сигнал на час-

тоте ВГ все же нельзя рассматривать как результат когерентного процесса только второго порядка. Это подтверждается также смещением максимума эффективности преобразования ЗВГ в сторону длинных волн относительно максимума полосы поглощения БР ( $\lambda = 570$  нм). В случае процесса второго порядка эта частотная зависимость могла бы иметь экстремумы лишь на длинах волн, соответствующих резонансу на основной частоте и частоте ВГ.

Спектральная зависимость ГВГ не может быть объяснена дисперсией когерентной длины нелинейного взаимодействия, так как концентрация молекул БР в исследованной нами суспензии была мала и показатель преломления суспензии полностью определялся показателем преломления воды.

6. Таким образом, в представленном письме сообщается об исследовании процесса генерации "запрещенной" второй оптической гармоники в мелкодисперсной суспензии пурпурных мембран, содержащих молекулы БР, при возбуждении импульсным лазерным излучением фемтосекундной длительности в полосе поглощения БР в видимой области.

Процесс генерации ЗВГ в условиях резонансного возбуждения, так же как и при нерезонансном возбуждении, носит характер интерференции процессов второго и четвертого порядков по приложенному световому полю. Об интерференционном характере взаимодействия свидетельствуют измеренные частотная зависимость эффективности процесса генерации ВГ, зависимость энергии ЗВГ от энергии импульсов возбуждения, а также преобразование ширины спектра излучения накачки.

Работа была выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96.02.16596, 96.03.34067). Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphere является членом Centre d'Etude et de Recherche des Lasers et Application. А.В.Б., А.В.П., А.П.Ш. благодарят Universite du Littoral, Dunkerque за предоставление приглашенных позиций на период проведения экспериментов. А.В.Б. также признателен компании *Samsung Electronics* за частичную поддержку участия в совместном эксперименте.

- 
1. Н.И.Коротеев, Вестн. Моск. Ун-та, сер.3, физика, астрономия **6**, 6 (1996).
  2. И.Р.Шен, *Принципы нелинейной оптики*, М.: Наука, 1989. [Y.R.Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1984].
  3. G.A.Reider and T.F.Heins, *Second-order nonlinear optical effects at surfaces: recent advances*, in: Photonic probes of surfaces, Ed. P.Halevi, Elsevier Science, Amsterdam 1995, p.415.
  4. S.A.Akhmanov, N.I.Koroteev, and I.L.Shumay, *Nonlinear optical diagnostics of laser-excited semiconductor surfaces*, Eds. V.S.Letokhov, C.V.Shank, Y.R.Shen, and H.Walther, Harwood Academic Publishers, London, 1989.
  5. Q.Song, C.Wan, and C.K.Johnson, *J. Phys. Chem.* **98**, 1999 (1994).
  6. P.K.Schmidt and G.W.Rayfield, *Applied Optics* **33**, 4286 (1994).
  7. P.Allcock, D.L.Andews, S.R.Meech, and A.J.Wigman, *Phys. Rev.* **A53**, 2788 (1996).
  8. T.A.Ceska and R.Henderson, *J. Mol. Biol.* **213**, 539 (1990).
  9. А.В.Балакин, Д.Буше, Н.И.Коротеев и др., *ЖЭТФ* **112**, 97 (1997). [*JETP* **85**, 52 (1997)].
  10. А.В.Балакин, D.Boucher, E.Fertein et al., *Opt. Comm.* **141**, 343 (1997).
  11. А.В.Балакин, Д.Душе, Н.И.Коротеев и др., *Письма в ЖЭТФ* **64**, 668 (1996). [*JETP Lett.* **64**, 718 (1996)].
  12. N.I.Koroteev, *Frontiers in Nonlinear Optics*, The Sergei Akhmanov memorial volume, Eds. H.Walther, N.Koroteev, and M.Sculy, Inst. of Phys. Publishing, Bristol 1993, p.228.
  13. Н.И.Коротеев, *ЖЭТФ* **106**, 1260 (1994), [*JETP* **79**, 681 (1994)].
  14. P.Allcock and D.L.Andrews, *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 3731 (1997).