Письма в ЖЭТФ, том 83, вып. 10, с. 513 – 518 © 2006 г. 25 мая

Фемтосекундная дефазировка когерентного возбуждения и сверхбыстрое переключение резонансной оптической нелинейности молекулярных агрегатов

А. А. Иванов[+*], *М. В. Алфимов*[*], *А. М. Желтиков*[+△]

[+]*Международный лазерный центр, МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия*

[*]*Центр фотохимии РАН, 117421 Москва, Россия*

[△]*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 апреля 2006 г.

Реализована экспериментальная методика, основанная на использовании нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких лазерных импульсов с однофотонными и двухфотонными резонансами, позволяющая выполнить прямые измерения времени дефазировки когерентного возбуждения и исследовать сверхбыструю динамику населенностей молекулярных агрегатов. Разработанная техника использована для регистрации сверхбыстрого процесса дефазировки когерентного возбуждения молекулярных агрегатов с характерным временем релаксации фазы около 120 фс. Экспериментально продемонстрировано явление сверхбыстрого переключения оптической нелинейности молекулярных агрегатов с характерным временем переключения около 450 фс.

PACS: 42.65.Wi, 42.81.Qb

Молекулярные агрегаты [1] открывают возможности создания новых перспективных материалов для оптических технологий и являются интересными объектами физического исследования. Изучение молекулярных агрегатов позволяет глубже понять свойства широкого класса надмолекулярных структур, связанные с коллективными состояниями электронов, делокализованных вдоль протяженных цепочек связанных в единый агрегат атомов [2, 3]. Коллективный характер оптического отклика молекулярных агрегатов приводит к существенному увеличению оптической нелинейности агрегата по сравнению с образующими агрегат молекулами [4].

Особый интерес для оптических технологий и разработки новых устройств оптики сверхкоротких импульсов представляют быстропротекающие процессы возбуждения и релаксации экситонных состояний молекулярных агрегатов [5 – 9]. Для исследования таких процессов, как правило, используются методы время-разрешенной спектроскопии наведенного поглощения и вырожденного четырехволнового взаимодействия с использованием фемтосекундных импульсов [1, 5 – 7, 10]. Выполненные к настоящему времени эксперименты свидетельствуют о наличии субпикосекундных переходных процессов передачи возбуждения между экситонными состояниями молекулярных агрегатов [1]. Нелинейно-оптические материалы с такими свойствами открывают широкие возможности для создания быстродействующих затворов, модуляторов, демультиплексоров и других высокопроизводительных элементов оптической обработки сигналов и информации.

В настоящей работе разработана и реализована экспериментальная техника, позволяющая выполнить прямые измерения времени дефазировки когерентного возбуждения молекулярных агрегатов. Предложенная методика основана на использовании процесса генерации суммарной частоты (ГСЧ) $\omega_{\mathrm{sf}} = 2\omega_1 + \omega_2$ (ω_1, ω_2 – несущие частоты коротких световых импульсов) в условиях двухфотонного резонанса на частоте $\omega_1 + \omega_2$ с задержанным по времени пробным импульсом. Измерение интенсивности сигнала суммарной частоты от времени задержки между резонансным двухчастотным возбуждением и зондирующим импульсом позволяет регистрировать сверхбыстрые процессы дефазировки когерентного возбуждения молекулярных агрегатов. Характерное время таких процессов, как показывают прямые экспериментальные измерения с использованием методов ГСЧ и наведенного поглощения, оказывается в условиях наших экспериментов существенно короче времени релаксации населенности возбужденного экситонного состояния агрегата.

Лазерная система, использовавшаяся в наших экспериментах, состояла из задающего лазера на кристалле Cr^{4+}: форстерит, стретчера, узла оптической развязки, регенеративного усилителя, компрессора и кристалла для удвоения частоты [9]. 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 и центральной длиной волны 1.24 мкм (спектр интенсивности этих импульсов показан кривой *1* на рис.1) поступали на решеточный компрессор,

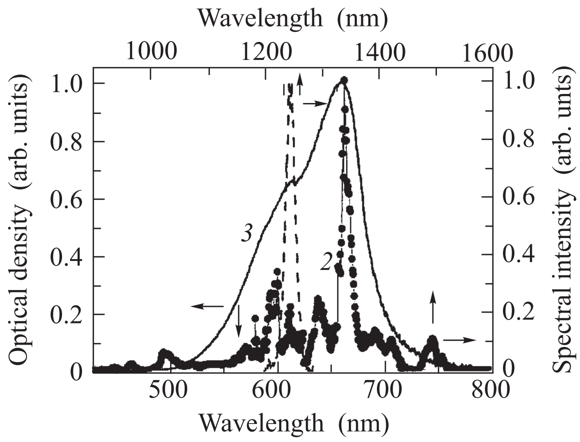

Рис.1. Спектр излучения основной частоты усиленного излучения хром-форстеритового лазера (*1*), спектр смещенного по частоте солитона, формируемого в микроструктурированном волокне (*2*) и спектр поглощения тонкой пленки молекулярных агрегатов (*3*). Левая ось ординат и нижняя шкала длин волн относятся к спектру поглощения пленки молекулярных агрегатов. Правая ось ординат и верхняя шкала длин волн относятся к спектру лазерного излучения и спектру смещенного по частоте солитона

где происходило сжатие импульсов до длительности 70–120 фс с потерей примерно половины энергии.

Формирование возбуждающего и зондирующего импульсов для ГСЧ и спектроскопии наведенного поглощения производилось в четырех каналах. На выходе первого канала формировалось излучение на основной длине волны хром-форстеритового лазера (1.24 мкм) с длительностью импульса 100 фс и энергией в импульсе до 50 мкДж. Это излучение использовалось в качестве поля с частотой ω_1 в схеме ГСЧ (см. вставку на рис.2). Второй канал использовался для формирования импульсов зондирующего излучения (поле с частотой ω_3 в схеме ГСЧ), задержанных по времени относительно импульсов, поступающих на выход первого канала. В качестве зондирующего поля использовались неусиленные импульсы излучения основной частоты хром-форстеритового лазера с центральной длиной волны 1.24 мкм, длительностью импульса около 30 фс и энергией до 5 нДж.

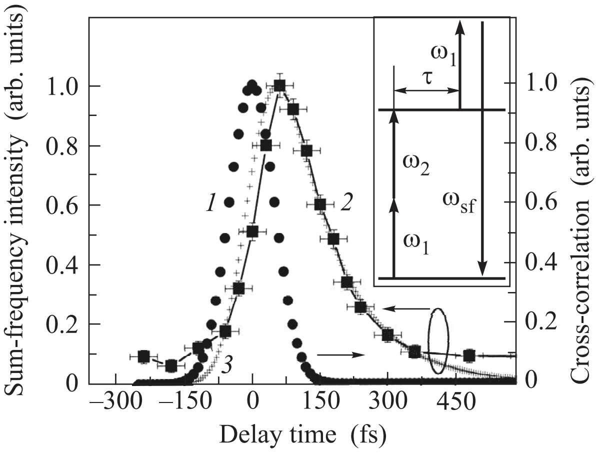

Рис.2. Линией *1* (кружки) показана зависимость интенсивности сигнала суммарной частоты, генерируемого в кварцевой пластине усиленными импульсами хром-форстеритового лазера, смещенными по частоте импульсами, формируемыми в МС волокне, и задержанным по времени неусиленным импульсом хром-форстеритового лазера, измеренная как функция времени задержки между импульсами (кросс-корреляционная функция). Линией *2* (квадраты) представлена зависимость мощности сигнала суммарной частоты P_{sf} из пленки молекулярных агрегатов от времени задержки τ. Линией *3* (крестики) представлен результат аппроксимации экспериментальных данных по формуле (3) с временем дефазировки $T_2 = 120$ фс для световых импульсов с длительностями $\theta_1 = \theta_2 = 100$ фс. На вставке показана схема процесса генерации суммарной частоты $\omega_{\mathrm{sf}} = 2\omega_1 + \omega_2$ в условиях двухфотонного резонанса на частоте $\omega_1 + \omega_2$ с задержанным пробным импульсом

Третий канал использовался для преобразования частоты излучения хром-форстеритового лазера. Отличительная особенность использованной в работе техники спектрального преобразования сверхкоротких импульсов связана с использованием микроструктурированных (МС) волокон [11 – 13]. Волокна этого типа обеспечивают высокую эффективность нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких импульсов [14] благодаря высокой локализации светового поля в волноводных модах с малой эффективной площадью, большой длине взаимодействия и возможности активного формирования профиля дисперсии [15]. В условиях описываемых экспериментов преобразователи частоты на основе МС волокон, по сути, позволили заменить значительно более сложные, громоздкие и дорогостоящие параметрические генераторы света.

Для исследования молекулярных агрегатов методом ГСЧ использовался солитонный режим преобразования частоты фемтосекундных импульсов в МС волокне. В этом режиме импульсы хром-форстеритового лазера (спектр показан линией *1* на рис.1), распространяющиеся в волокне в режиме аномальной дисперсии, формировали оптические солитоны, претерпевавшие низкочастотный сдвиг за счет запаздывающей нелинейности материала волокна [16]. На выходе волокна в этом режиме формировался смещенный по частоте солитон (линия *2* на рис.1) длительностью около 100 фс (кросс-корреляционная функция показана линией *1* на рис.2). Смещенный по частоте импульс, формируемый с помощью МС-волокна, использовался для резонансного когерентного возбуждения молекулярных агрегатов в схеме ГСЧ (поле с частотой ω_2). Перестройка частоты излучения солитона производилась путем изменения энергии излучения на входе волокна, а также изменением длины волокна. При исследовании молекулярных агрегатов методом наведенного поглощения третий оптический канал использовался для преобразования излучения хром-форстеритового лазера в широкополосное излучение методом генерации суперконтинуума в МС волокне [17, 18]. В четвертом канале с помощью кристалла LBO производилось удвоение частоты излучения хром-форстеритового лазера.

В качестве образцов в экспериментах использовались пленки молекулярных агрегатов тиакарбоцианинового красителя, полученные путем центрифугирования раствора красителя на подложке [10]. Концентрация тиакарбоцианинового красителя в растворе составляла $5\cdot 10^{-3}$ моль/л. Толщина пленки красителя, нанесенного на подложку, составляла около 30 нм. Спектр поглощения пленки тиакарбоцианинового красителя в агрегированном состоянии показан линией *3* на рис.1. Процесс агрегации приводит к существенному уменьшению ширины полосы поглощения по сравнению с полосой поглощения неагрегированных молекул красителя и смещению максимума этой полосы в длинноволновую область. Такие изменения в спектре поглощения отражают характер взаимодействия дипольных моментов образующих агрегат молекул [1] и характерны для процесса J-агрегации (в отличие от H-агрегации, сопровождающейся высокочастотными сдвигом полосы поглощения).

Процесс ГСЧ $\omega_{\rm sf} = 2\omega_1 + \omega_2$ с двухфотонным резонансом на частоте $\omega_1 + \omega_2$ (см. вставку на рис.2) позволяет исследовать динамику дефазировки когерентного возбуждения молекулярных агрегатов на частоте перехода $\Omega = \omega_1 + \omega_2$. Для оптимальной настройки суммы частот световых полей $\omega_1 + \omega_2$ в двухфотонный резонанс с частотой возбуждения молекулярного агрегата в экспериментах использовались световое поле, состоящее из лазерного импульса с фиксированной несущей частотой ω_1 (основная частота излучения хром-форстеритового лазера, линия *1* на рис.1) и светового импульса с перестраиваемой частотой ω_2. Импульс перестраиваемой частоты формировался за счет солитонного сдвига частоты излучения хром-форстеритового лазера в МС волокне. Максимальная мощность сигнала суммарной частоты $\omega_{\rm sf} = 2\omega_1 + \omega_2$ с двухфотонным резонансом на частоте $\omega_1 + \omega_2$ обеспечивалась при использовании смещенного по частоте солитона с центральной длиной волны $\lambda_2 = 2\pi c/\omega_2 = 1.33$ мкм (линия *2* на рис.1).

В экспериментах производилось измерение мощности сигнала суммарной частоты как функции времени задержки τ между парой лазерных импульсов, осуществляющих резонансное возбуждение, и пробным импульсом с несущей частотой ω_1 (вставка на рис.2). Для пробного импульса с временной огибающей $E_p(t)$ профиль зависимости сигнала суммарной частоты от времени задержки τ имеет следующий вид:

$$P_{\rm sf}(\tau) \propto \gamma^2 L^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} E_p^2(\xi-\tau) Q^2(\xi) d\xi, \qquad (1)$$

где γ – нелинейный коэффициент, ответственный за процесс ГСЧ, L – длина нелинейно-оптического взаимодействия, Q – амплитуда когерентных колебаний, наводимых в среде парой резонансных световых полей. Для полей с временными огибающими $E_1(t)$ и $E_2(t)$, настроенными в резонанс с быстропротекающим переходным процессом с временем дефазировки T_2, профиль когерентного отклика среды определяется выражением

$$Q(t) = \int\limits_{0}^{\infty} \exp(-\eta/T_2) E_1(t-\eta) E_2(t-\eta) d\eta. \qquad (2)$$

В случае световых импульсов с гауссовыми огибающими, $E_i(t) = E_{0i}\exp(-t^2/\theta_i^2)$, где $i = 1$, 2, E_{0i} – пиковые значения полей в максимуме импульсов, θ_i – длительности импульсов, интегрирование в выражении (2) при $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ дает следующий результат:

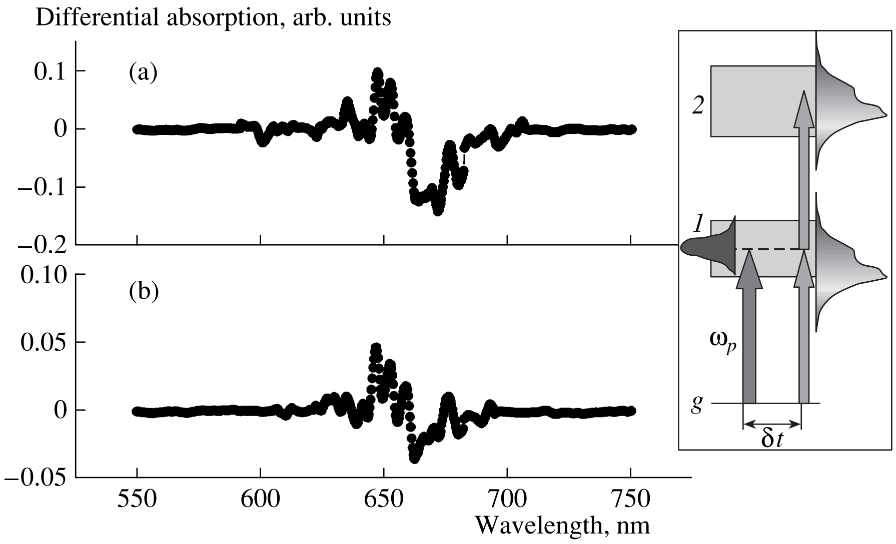

Рис.3. Разностные спектры поглощения пленки молекулярных агрегатов, измеренные для различных времен задержки δt между возбуждающим импульсом второй гармоники и пробным широкополосным импульсом, формируемым в МС волокне: $\delta t = 100$ фс (a), 500 фс (b). На вставке приведена диаграмма возбуждения и зондирования с использованием импульсов второй гармоники хром-форстеритового лазера (частота ω_p) и широкополосного импульса, формируемого в МС волокне

$$Q(t) = E_{01}E_{02}\frac{\theta}{2}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2}\exp\left(\frac{\theta^2}{8T_2^2}\right)\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)\times \times\mathrm{erfc}\left(\frac{\theta}{2\sqrt{2}T_2}-\frac{\sqrt{2}t}{\theta}\right). \tag{3}$$

В условиях наших экспериментов квадрат длительности пробного импульса ($\theta_3 \approx 30$ фс) много меньше квадратов длительностей импульсов, осуществляющих когерентное возбуждение системы ($\theta \approx 100$ фс, $(\theta_3/\theta)^2 \approx 0.09$), и времени дефазировки T_2. Измерение зависимости $P_{\rm sf}(\tau)$ в таком режиме позволяет восстановить временной профиль когерентного отклика системы. Действительно, полагая $E_p(\xi-\tau) \approx E_{p0}\delta(\xi-\tau)$ в выражении (1), находим: $P_{\rm sf}(\tau) \propto \gamma^2 L^2 Q^2(\tau)$.

Временное разрешение метода определяется шириной кросс-корреляционной функции

$$Y(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} E_1(\eta)E_2(\eta)E_3(\eta-\tau)d\eta \tag{4}$$

световых импульсов, используемых для когерентного возбуждения и зондирования среды. Для измерения функции $Y(\tau)$ использовался процесс ГСЧ в тонкой кварцевой пластинке с геометрией взаимодействия, идентичной схеме, используемой для исследования когерентного отклика молекулярных агрегатов. Измеренная функция $Y(\tau)$ (показана линией *1* (точки) на рис.2) с хорошей точностью аппроксимируется с помощью формулы (4) для лазерных импульсов с длительностями $\theta_1 = 100$ фс, $\theta_3 = 30$ фс и смещенного по частоте солитона, формируемого на выходе МС волокна длительностью $\theta_2 = 100$ фс.

Зависимость мощности сигнала суммарной частоты $P_{\rm sf}$ из пленки молекулярных агрегатов от времени задержки τ показана линией *2* на рис.2 (квадраты). Линией *3* (крестики) представлен результат аппроксимации экспериментальных данных по формуле (3) с временем дефазировки $T_2 = 120$ фс для световых импульсов с длительностями $\theta_1 = \theta_2 = 100$ фс. Результаты, представленные на рис.2, показывают, что использованные в экспериментах лазерные импульсы и смещенные по частоте световые импульсы, формируемые в МС волокне, обеспечивают временное разрешение, достаточное для определения времени дефазировки когерентного возбуждения в молекулярных агрегатах.

Измеренное методом ГСЧ время дефазировки когерентного возбуждения молекулярных агрегатов ($T_2 \approx 120$ фс) оказывается значительно короче времени релаксации $T_{\rm ex}$ населенности одноэкситонного состояния молекулярных агрегатов. Для измерения $T_{\rm ex}$ нами исследовалась динамика поглощения, наводимого в среде импульсами второй гармоники хром-форстеритового лазера с центральной длиной волны 620 нм и длительностью 90 фс. Частота излучения второй гармоники (ω_p на вставке к рис.3) попадает в край полосы поглощения молекулярных агрегатов (рис.1), приводя к резонансному возбуждению одноэкситонных состояний (полоса *1* на вставке к рис.3). Для измерения спектра поглощения используется широкополосное излучение (излучение суперконтинуума), генерируемое в МС волокне.

На рис.3 представлены разностные спектры поглощения $\Delta S(\lambda) = S_1(\lambda) - S_2(\lambda)$, где $S_1(\lambda)$ и $S_2(\lambda)$ – спектры поглощения в присутствии и в отсутствие излучения накачки, измеренные для различных времен задержки δt между возбуждающим импульсом второй гармоники и пробным широкополосным импульсом, формируемым в МС волокне. Полученные спектры имеют характерный для молекулярных агрегатов вид [1]. Максимумы наведенного поглощения, наблюдаемые в области 640 нм, связаны с переходами агрегатов из одноэкситонных состояний (полоса *1* на вставке к рис.3), возбуждаемых резонансным излучением накачки, в двухэкситонные состояния (полоса *2* на вставке к рис.3). Минимумы, наблюдающиеся в спектрах $\Delta S(\lambda)$ в области 665 нм, свидетельствуют о просветлении среды резонансным излучением накачки за счет уменьшения населенности основного состояния (уровень g на вставке к рис.3). Исследование амплитуды пиков наведенного поглощения и просветления в спектрах $\Delta S(\lambda)$ как функция времени задержки между возбуждающим и зондирующим излучением позволяет определить время релаксации одноэкситонного состояния, которое для исследуемых образцов составило 770 фс.

Опустошение основного состояния молекулярных агрегатов сверхкороткими импульсами резонансного излучения может быть использовано для сверхбыстрого переключения оптической нелинейности. Для наблюдения этого явления нами использован описанный выше процесс ГСЧ $\omega_{\mathrm{sf}} = 2\omega_1 + \omega_2$ с двухфотонным резонансом на частоте $\omega_1 + \omega_2$. Эксперименты выполнялись для фиксированного времени задержки τ между пробным импульсом и импульсами резонансного возбуждения (см. вставку на рис.2). Величина τ в этих экспериментах выбиралась таким образом, чтобы обеспечить максимальную мощность сигнала суммарной частоты. Переключение нелинейности производилось импульсами второй гармоники хром-форстеритового лазера (длина волны 620 нм, длительность – 90 фс), приводивших к уменьшению населенности основного состояния молекулярных агрегатов. На рис.4 представлена зависимость мощности сигнала суммарной частоты от времени задержки между импульсом второй гармоники и импульсами, генерирующими сигнал суммарной частоты. Как видно из представленной зависимости, при малых временах задержки уменьшение населенности основного состояния приводит к заметному падению сигнала суммарной частоты. При увеличении времени задержки наблюдается постепенное восстановление начального уровня сигнала суммарной частоты. Хотя все стадии этого процесса не описываются моноэкспоненциальной зависимостью (что характерно для экситонной динамики молекулярных агрегатов [1]), из представленной на рис.4 зависимости видно, что 80%-ное восстановление уровня мощности нелинейного сигнала происходит за время около 450 фс.

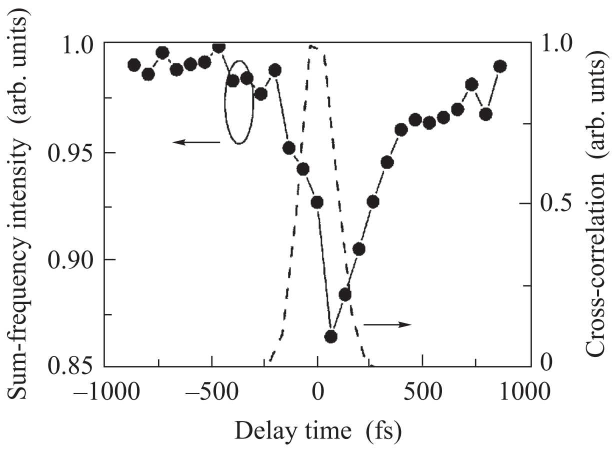

Рис.4. Зависимость мощности сигнала суммарной частоты из пленки молекулярных агрегатов от времени задержки между импульсом второй гармоники и импульсами, генерирующими сигнал суммарной частоты

Таким образом, в настоящей работе реализована экспериментальная методика, основанная на использовании нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких лазерных импульсов с однофотонными и двухфотонными резонансами, позволяющая выполнить прямые измерения времени дефазировки когерентного возбуждения и исследовать сверхбыструю динамику населенностей молекулярных агрегатов. Использование разработанной методики позволило исследовать процессы дефазировки когерентного возбуждения, релаксации экситонных состояний и сверхбыстрого переключения оптической нелинейности молекулярных агрегатов. Зависимость интенсивности сигнала суммарной частоты $\omega_{\mathrm{sf}} = 2\omega_1 + \omega_2$ с двухфотонным резонансом на частоте $\omega_1 + \omega_2$ от времени задержки между резонансным двухчастотным возбуждением и зондирующим импульсом на частоте ω_1 позволило зарегистрировать сверхбыстрые процессы дефазировки когерентного возбуждения молекулярных агрегатов с характерным временем около 120 фс. Время дефазировки когерентного возбуждения оказывается существенно короче времени релаксации населенности возбужденного экситонного состояния агрегата (770 фс), измеренного методом наведенного поглощения, а также времени восстановления нелинейно-оптического отклика основного состояния системы (450 фс), измеренного с помощью техники генерации суммарной частоты с предварительным резонансным возбуждением системы фемтосекундным лазерным импульсом.

Авторы признательны Д.А. Акимову и А.А. Подшивалову за помощь при проведении измерений, В.И. Белоглазову, К.В. Дукельскому, Ю.Н. Кондратьеву, Н.Б. Скибиной, А.В. Хохлову, В.С. Шевандину, А.В. Щербакову за изготовление образцов микроструктурированных волокон и А.И. Плеханову за предоставленные пленочные образцы молекулярных агрегатов. Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований # 06-02-16880-а, # 04-02-39002-ГФЕН2004, # 05-02-90566-ННС, Федеральной целевой научно-технической программы РФ (контракт # 02.434.11.2010), грантов ИНТАС # 03-51-5037 и # 03-51-5288, а также гранта Американского фонда гражданских исследований и разработок (CRDF, проект RUP2-2695).

1. T. Kobayashi (Ed.), *J-aggregates*, World Scientific, Singapore, 1996.
2. F. C. Spano and S. Mukamel, Phys. Rev. Lett. **66**, 1197 (1991).
3. J. Knoester, Phys. Rev. A **47**, 2083 (1993).
4. F. C. Spano and S. Mukamel, Phys. Rev. A **40**, 5783 (1989).
5. K. Minoshima, M. Taiji, K. Misawa, and T. Kobayashi, Chem. Phys. Lett. **218**, 67 (1994).
6. R. Gagel, R. Gadonas, and A. Laubereau, Chem. Phys. Lett. **217**, 228 (1994).
7. M. Furuki, L. S. Pu, F. Sasaki et al., Appl. Phys. Lett. **72**, 2648 (1998).
8. M. Furuki, M. Tian, Y. Sato et al., Appl. Phys. Lett. **77**, 472 (2000).
9. А. А. Иванов, М. В. Алфимов, А. М. Желтиков, УФН **174**, 743 (2004).
10. A. A. Ivanov, D. A. Akimov, P. V. Mezentsev et al., Laser Phys. **16**, no. *6* (2006).
11. P. St. J. Russell, Science **299**, 358 (2003).
12. J. C. Knight, Nature **424**, 847 (2003).
13. А. М. Желтиков, *Оптика микроструктурированных волокон*, М.: Наука, 2004.
14. А. М. Желтиков, УФН **174**, 73 (2004).
15. W. H. Reeves, D. V. Skryabin, F. Biancalana et al., Nature **424**, 511 (2003).
16. G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic, San Diego, 2001.
17. J. K. Ranka, R. S. Windeler, and A. J. Stentz, Opt. Lett. **25**, 25 (2000).
18. *Supercontinuum Generation*, Ed. A. M. Zheltikov, Special issue of Appl. Phys. B **77**, nos. 2/3, pp. 143–376 (2003).