

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ПЯТИВОЛНОВОГО НЕЛИНЕЙНОГО ОПТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНОЙ ЖИДКОСТИ: ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ, ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ К ЗЕРКАЛЬНОЙ АСИММЕТРИИ БИОМОЛЕКУЛ

А.В.Дубровский, Н.И.Коротеев, А.П.Шкуринов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

119899, Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 октября 1992 г.

Экспериментально исследован процесс генерации неколлинеарной второй гармоники (ВГ) в оптически-активной жидкости по пятиволновой схеме $2\omega = \omega + \omega + \omega - \omega$. Для раствора *l*-арабинозы получена оценка $|\chi^{(4)D}| \approx 10^{-23}$ ед. СГСЭ. Для случая изотропных нецентросимметричных сред анализируются новые спектроскопические схемы, основанные на измерении нелинейной восприимчивости четвертого порядка $\chi^{(4)D}$.

1. В настоящей статье мы сообщаем результаты первых экспериментов по наблюдению нелинейного оптического пятифотонного процесса генерации второй гармоники (ГВГ), идущей на дипольной нелинейности четвертого порядка по схеме $2\omega = \omega + \omega + \omega - \omega$ в оптически-активной изотропной жидкости (водных растворах сахаров - *d*- и *l*-арабинозы). Эффект чувствителен к наличию право-левой зеркальной асимметрии молекул в растворе, и отсутствует в рацемическом растворе хиральных молекул (то есть в растворе, содержащем равные концентрации обеих зеркальных компонент исследуемых биомолекул).

2. Макроскопическая симметрия сплошной среды накладывает ограничения на характер протекаемых в ней нелинейных оптических процессов^{1,2}. Так, ГВГ и другие процессы, происходящие с участием дипольных нелинейных восприимчивостей второго и более высоких четных порядков, запрещены в однородных изотропных центрально-симметричных средах³. Эти эффекты появляются только при учете квадрупольных и магнитодипольных нелинейных восприимчивостей. Однако, если в растворе преимущественно содержится один из двух зеркальных молекулярных изомеров, то изотропная среда лишается центра инверсии и в ней становятся отличными от нуля дипольные нелинейные оптические восприимчивости четных порядков.

Первый эксперимент по наблюдению эффекта, связанного с дипольной нелинейной восприимчивостью второго порядка в нерацемическом растворе хиральных молекул, описан в работе⁴, авторы которой исследовали процесс неколлинеарной несинхронной генерации суммарной частоты⁵.

Ранее в работах^{6,7} было показано, что отличие от нуля дипольных нелинейностей высших порядков позволяет реализовать некоторые новые спектроскопические схемы, чувствительные к зеркальной асимметрии исследуемой среды. В данной работе описаны две экспериментальные схемы пятиволнового смешения: ГВГ ($2\omega = 3\omega - \omega$ - полностью частотно-вырожденный случай) и генерация разностной частоты ($\omega_3 = 3\omega_1 - \omega_2$ - частично вырожденный случай), а также проведено экспериментальное исследование одной из них - ГВГ.

В частично частотно-вырожденном случае синхронный процесс пятиволнового смешения в нецентросимметричном растворе может быть записан сле-

дующим образом: $\omega_3 = \omega_1 + \omega_1 + \omega_1 - \omega_2$. В наиболее простом – полностью вырожденном случае ГВГ $\omega_1 = \omega_2 = \omega$. Фазовый синхронизм достигается при угле между пучками α . Пространственная геометрия эксперимента (включая поляризации пучков) изображена на рис.1.

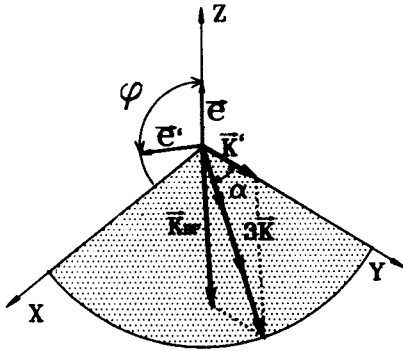


Рис.1

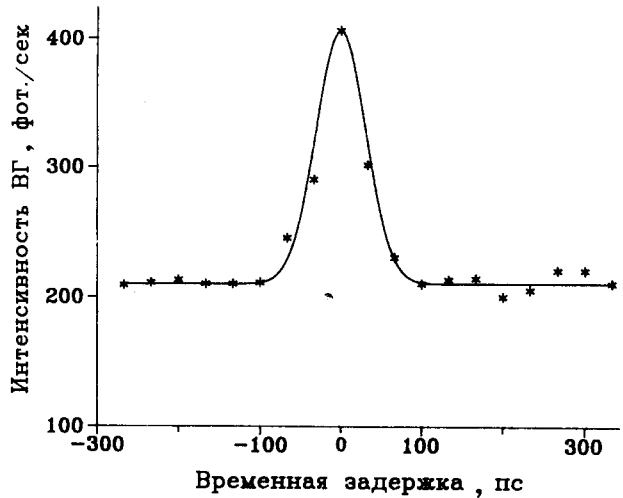


Рис.2

Рис.1. Векторная диаграмма процесса ГВГ $2\omega = \omega + \omega + \omega - \omega$

Рис.2. Автокорреляционная функция сигнала ГВГ. Пучки $3k$ и k' – линейно поляризованы в перпендикулярных плоскостях. Сплошная линия соответствует гауссовскому профилю

При этом, рассматриваемому здесь эффекту соответствует следующая дипольная нелинейная поляризация четвертого порядка:

$$P_i^{(4)D}(2\omega) = \chi_{ijklm}^{(4)D}(2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) E_j E_k E_l E_m^* \quad (1)$$

где $\chi_{ijklm}^{(4)D}$ – компоненты тензора дипольной нелинейной восприимчивости четвертого порядка.

Прямое суммирование в (1) приводит к следующему инвариантному выражению для вектора $P^{(4)D}(2\omega)$, ответственного за процесс ГВГ:

$$P^{(4)}(2\omega) = 4A^3 A'^* \chi_{31112}^{(4)D}(2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega') (ee)[e, e'^*] \quad (2)$$

Здесь A, A' и e, e' – комплексные амплитуды и единичные вектора поляризации двух пучков основной частоты (ω), далее обозначаемые как $3k$ и k' , соответственно. Квадратные скобки обозначают векторное произведение, круглые – скалярное. Множитель 4 соответствует случаю полного частотного вырождения.

3. Грубую численную оценку для пиковой мощности сигнала ГВГ можно произвести в приближении сфокусированных гауссовских пучков, взаимодействующих на длине фазового синхронизма ^{6,7}:

$$P_{SH} \approx \pi w_0^2 I_{SH} \approx \frac{\pi^2 w_0^2 \omega^2}{2c^2 n} 4w_0^2 |P^{(4)}(2\omega)|^2 \approx \frac{2^{15} \pi^4 |\chi^{(4)D}|^2 P^3 P'}{\lambda^2 c^3 n_{2\omega}^4 n_\omega w_0^4} \quad (3)$$

Здесь w_0 есть радиус перетяжек сфокусированных пучков $3k, k'$, предполагаемых равными для обеих взаимодействующих волн. P, P' – пиковые

мощности волн; $n_{2\omega}$, n_{ω} – показатели преломления; c – скорость света в вакууме; I_{SH} – интенсивность волны второй гармоники (ВГ).

На основе экспериментальных данных для кристалла формиата лития⁸ можно предложить оценку по порядку величины для нелинейной восприимчивости $|\chi^{(4)}| \approx 10^{-21}$ ед. СГСЭ. Пользуясь приведенными ниже условиями эксперимента, из (3) получаем оценку для средней мощности сигнала ВГ $\approx 3 \cdot 10^{-14}$ Вт, что соответствует приблизительно 10^3 фотонам в секунду, что может оказаться вполне достаточным для достоверной регистрации.

4. Ввиду большой величины линейного оптического вращения и наличия двух природных зеркальных изомеров, в нашем эксперименте, как и в экспериментах, описанных в работе⁴, использовались водные растворы *d*- и *l*-арабинозы, приготовленные по стандартной методике⁹ с молярной концентрацией $M = 2,46$ (1 часть арабинозы на 2 части воды), с показателями преломления 1,375, 1,394 и 1,415 на длинах волн 532, 355 и 266 нм, соответственно. Растворы были отфильтрованы и все измерения производились не ранее чем через два часа после приготовления растворов, что обеспечивало существование равновесного распределения различных изомеров арабинозы в растворе⁹. В целях предотвращения рацемизации исследуемого раствора под действием лазерного излучения нами использовалась магнитная мешалка.

Эксперименты по ГВГ проводились на пикосекундном спектрометре¹⁰, в котором в качестве задающего генератора использовался непрерывно-накачиваемый лазер на YAG:Nd³⁺ с акустооптической синхронизацией мод и модуляцией добротности (длина волны – 1,064 мкм, длительность импульса – 100 пс, частота повторения импульсов – 1 кГц и средняя мощность – 5 Вт). Преобразование в ВГ ($\lambda = 0,532$ нм) осуществлялось в двух кристаллах КТР с тем, чтобы образовать два независимых канала мощностью 100 и 80 мВт (пучок 1 (*3k*) и пучок 2 (*k'*), соответственно). Фокусировка производилась двумя линзами с фокусным расстоянием 80 мм в раствор *d*-, *l*- или *dl*-арабинозы под углом фазового синхронизма между лучами *3k*, *k'* $\alpha = 15,5^\circ$. Диаметр перетяжек пучков в кювете составлял 120 и 100 мкм, соответственно. Поляризация первого пучка была фиксирована вертикальной, а поляризация второго пучка могла изменяться при помощи двойного ромба Френеля. Для измерения автокорреляционной функции сигнала ВГ в пучок 1 помещалась оптическая линия задержки. Излучение генерируемой ВГ после пространственной и спектральной фильтрации регистрировалось системой время-коррелированного счета фотонов с временным разрешением 150 пс.

5. В начале мы повторили эксперимент по трехволновому смешению $\omega_S = \omega_1 + \omega_2$, впервые описанный в работе⁴. Помимо упомянутых выше водных растворов *l*- и *d*-арабинозы исследовался также раствор α -циклодекстрина в пиридине (молярность 1,0 М), при этом наблюдался достаточно интенсивный сигнал на длине волны $\lambda = 355$ нм (ω_1 – основная частота лазера YAG:Nd³⁺ (1,064 мкм) и ω_2 его ВГ (0,532 мкм)). На основе оценки величины $\chi^{(2)D}$, приведенной в⁴, мы оценили величину $|\chi^{(2)D}|$ для α -циклодекстрина как в четыре раза большую по сравнению с *d*-арабинозой.

В следующей серии экспериментов по пятиволновому смешению нами впервые наблюдалась синхронная ВГ с длиной волны $\lambda = 266$ нм и теоретически рассчитанной временной зависимостью (см. рис.2).

Для прояснения природы коллимированного сигнала ВГ было проведено изучение зависимости интенсивности сигнала от поляризации пучка *k'*. На

рис.3а изображена зависимость сигнала ВГ от угла φ между плоскостями поляризации пучков k' и $3k$ для 2,4М раствора *l*-арабинозы, причем ясно видно, что поведение величины $I_{SH}(\varphi)$ (кривая *a*) согласуется с (2) (рис.3б). При добавлении в раствор *l*-арабинозы равного количества *d*-арабинозы, поляризационная зависимость исчезает (рис.3в).

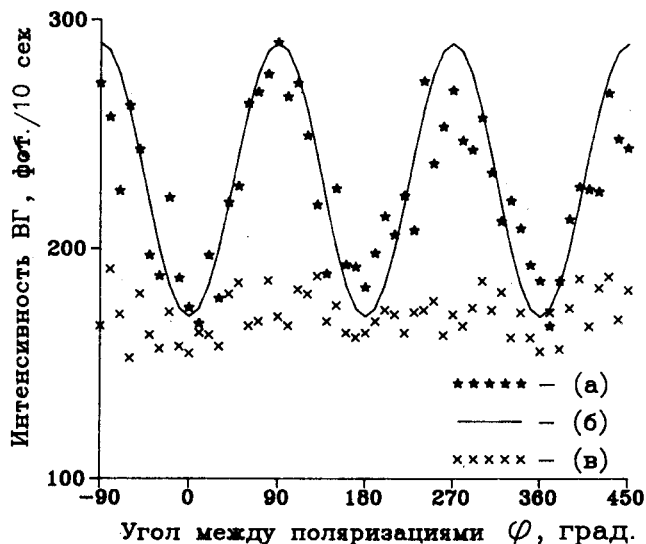


Рис.3. *a* – Амплитуда сигнала ВГ в зависимости от угла φ между плоскостями поляризации пучков $3k$ и k' . Пучок $3k$ поляризован вертикально; *б* – теоретически вычисленная амплитуда сигнала (формула (2)); *в* – поляризационная зависимость для сигнала ВГ в случае рацемического раствора

Рис.3в демонстрирует также некоторый сигнал, остающийся даже после рацемизации раствора. Этот сигнал когерентен, хорошо коллимирован, имеет частоту ВГ, зависит от наличия обоих пучков, но практически не зависит от угла между плоскостями поляризации взаимодействующих пучков.

6. Наличие остаточного сигнала предположительно связано с электроквадрупольным взаимодействием волн $3k$, k' в рацемическом растворе *d*- и *l*-арабинозы. Этот вывод можно сделать из того, что инвариантный вектор квадратупольной поляризации второго порядка может быть записан ⁶ в следующем виде:

$$P^{(2)Q}(2\omega) = i2AA'[\chi_{1122}^{(2)Q}(k+k')(ee') + \chi_{1212}^{(2)Q}(e'(k'e) + e(ke'))], \quad (4)$$

где $\chi_{1122}^{(2)Q}$, $\chi_{1212}^{(2)Q}$ – компоненты тензора квадратичной оптической нелинейности квадратупольного типа.

В среде с нормальной дисперсией (как в нашем случае) этот эффект не имеет направления фазового синхронизма, однако в направлении синхронизма для генерации дипольной ВГ нелинейный источник $P^{(2)Q}$ может давать вклад, определяемый его нормальной компонентой. Квадрат абсолютной величины проекции $P^{(2)Q}$ на плоскость, нормальную к направлению k_{SH} , который определяет интенсивность остаточного сигнала ВГ, есть

$$\begin{aligned} |P^{(2)Q}| &\approx 4k^2 |AA'|^2 \sin^2 \alpha \{ |\chi_{1122}^{(2)Q}|^2 \cos^2 \varphi + |\chi_{1212}^{(2)Q}|^2 \sin^2 \varphi \} \approx \\ &\approx \frac{4}{9} k^2 \sin^2 \alpha |AA'|^2 |\chi_{1111}^{(2)Q}|^2, \end{aligned} \quad (5)$$

и не зависит от угла φ между e и e' (здесь мы в соответствии с правилами Клейнмана ² предполагаем, что $\chi_{1122}^{(2)Q} \approx \chi_{1212}^{(2)Q} \approx \frac{1}{3}\chi_{1111}^{(2)Q}$), что полностью согласуется и с экспериментом.

7. Подводя итог, отметим, что в вышеописанных экспериментах была исследована ГВГ в процессе пятиволнового смешения по типу $2\omega = \omega + \omega + \omega - \omega$ в нерацемическом водном растворе *l*- и *d*-арабинозы. Интенсивность сигнала, его поляризационные, временные и пространственные характеристики совпадают с предсказанными теоретически. (Из (3) может быть оценен порядок величины $|\chi^{(4)}|$). Принимая во внимание характеристики использованных в нашем эксперименте пучков, из соотношения (3) получаем следующую оценку: $|\chi^{(4)D}| \approx 10^{-23}$ ед. СГСЭ). Также наблюдался когерентный фоновый сигнал той же частоты. Этот сигнал не зависит от состояния поляризации взаимодействующих пучков и от хиральности раствора. Предполагается, что этот сигнал обусловлен трехволновым взаимодействием на квадрупольной нелинейности в отсутствие фазового синхронизма.

В заключение выражаем благодарность проф. А.К.Яцемирскому (хим.фак. МГУ) за помощь в приготовлении растворов, д-ру Дж.Яверу, к.ф.-м.н. А.Ю.Чикишеву, В.А.Макарову и В.Г.Тункину за неоднократные полезные обсуждения затронутых в статье вопросов.

-
1. С.А.Ахманов, Р.В.Хохлов, Проблемы нелинейной оптики, М.: Изд. АН СССР, 1964.
 2. Н.Бломберген, Нелинейная Оптика. М.: Мир, 1966 (N.Bloembergen, Nonlinear Optics, Benjamin, New York, 1965).
 3. С.Келих, Молекулярная нелинейная оптика, М.: Наука, 1981 (Stanislaw Kielich, *Molecularna Optyka Nieliniowa*, Warszawa-Poznan, 1977).
 4. P.M.Rentzepis, J.A.Giordmaine, and K.W.Wecht, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 792 (1966).
 5. J.A.Giordmaine, *Phys. Rev. A* **138**, 1599 (1965).
 6. N.I.Koroteev, In *Essays in Nonlinear Optics: in memoriam of Serge Akhmanov*, Eds. H.Walther, N.I.Koroteev, and M.Scully. London: IOP, 1992.
 7. Н.И.Коротеев. Препринт N29. Физ. фак. МГУ, Москва, 1985.
 8. С.А.Ахманов, А.Н.Дубовик, С.М.Салтиел и др., *Письма в ЖЭТФ* **20**, 264 (1974).
 9. R.S.Tipson and H.S.Isbell, *J. Res. Nat. Bur. Stds.* **66 A**, 31 (1962).
 10. В.Ф.Камалов, А.П.Разживин, Б.Н.Толеутаев и др., *Квантовая Электроника* **14**, 1303 (1987).