

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ПРОЦЕССОВ ТРЕХ- И ПЯТИВОЛНОВОГО СМЕШЕНИЯ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В РАСТВОРЕ БАКТЕРИОРОДОПСИНА

А.В.Балакин, Д.Буше\*<sup>1)</sup>, Н.И.Коротеев<sup>2)</sup>, П.Масселин\*<sup>1)</sup>, А.В.Пакулев, Э.Фертейн\*<sup>1)</sup>, А.П.Шкуринов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
119899 Москва, Россия

\*Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphere, Universite du Littoral  
59379 Dunkerque Cedex 1, France

Поступила в редакцию 10 октября 1996 г.

Исследован процесс генерации фемтосекундной второй гармоники в растворе бактериородопсина. Показано, что ее поведение может быть объяснено наличием когерентной интерференции нескольких вкладов от процессов трех- и пятиволнового смешения ( $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(4)}$ ). Определены величина и фаза электронной восприимчивости среды четвертого порядка  $\chi^{(4)}$  по отношению к  $\chi^{(2)}$ .

PACS: 42.65.-k

1. В настоящей работе мы представляем экспериментальные результаты по генерации второй гармоники (ВГ) фемтосекундными лазерными импульсами в суспензии произвольно ориентированных фрагментов пурпурных мембран (ПМ) *Halobacterium halobium*, содержащих бактериородопсин (БР), обладающий хиральными свойствами. Исследованный нами сигнал ВГ из объема данной суспензии проявил чувствительность к правой-левой циркулярным поляризациям входного излучения. Впервые была зарегистрирована когерентная интерференция двух нелинейных оптических процессов в сигнале на частоте ВГ, которые были идентифицированы как процессы трех- и пятиволнового смешения. Одновременно мы определили относительные фазу и величину нелинейных оптических восприимчивостей, порождающих эти два вклада в сигнал ВГ.

2. Процессы генерации второй гармоники, суммарной и разностной частот, основанные на оптических нелинейностях второго порядка  $\chi^{(2)}$ , широко используются для исследования кристаллов, тонких пленок и поверхностей различных материалов [1]. Для centrosymmetric сред макроскопическая симметрия накладывает строгие ограничения на генерацию ВГ и другие когерентные процессы, происходящие с участием дипольных нелинейных восприимчивостей четных порядков [2,3], делая их запрещенными. Эти процессы могут проявляться только при учете квадрупольных и магнитодипольных нелинейных восприимчивостей [4]. Однако в случае, когда изотропные среды содержат зеркально-асимметричные (хиральные) молекулы, не имеющие центра инверсии, в неацемиической концентрации учет нелинейных дипольных восприимчивостей четных порядков становится существенным при рассмотрении вышеуказанных процессов [5].

<sup>1)</sup>D.Boucher, P.Masselin, E.Fertein.

<sup>2)</sup>e-mail: koroteev@nik.phys.msu.su

До недавних пор были опубликованы лишь две экспериментальные работы, в которых сообщалось о наблюдении генерации хирально-чувствительных ВГ и суммарной частоты, связанных с дипольной нелинейной восприимчивостью второго [6] и четвертого [7] порядков в нецентросимметричных растворах *d*- и *l*-арабинозы. В этой связи большой интерес представляет появление в последние годы серии экспериментальных работ по изучению процесса ГВГ в суспензии произвольно ориентированных фрагментов пурпурных мембран *Halobacterium halobium*, содержащих БР [8–10]. Однако природа данного сигнала в настоящее время является предметом активного обсуждения в литературе [11,12].

3. В наших экспериментах использовалась водная суспензия пурпурных мембран *Halobacterium halobium*, приготовленная стандартным методом в фосфатном буфере с pH 7.35 [13] и затем подвергнутая дополнительной ультразвуковой обработке для дальнейшего измельчения мембран. Оптическая плотность исходного образца составляла  $OP_{580\text{ нм}} = 0.2$ . Средний размер фрагментов мембран, определенный при помощи АФМ-микроскопа [14], составил около 50 нм. Дополнительная фрагментация мембран представляет собой принципиальное отличие наших экспериментов от уже упомянутых выше более ранних экспериментальных работ по генерации ВГ в суспензии ПМ, поскольку в последних типичные размеры единичных фрагментов ПМ были сопоставимы с длиной волны используемого света (0.5 мкм) и содержали десятки тысяч молекул БР [13], тогда как в нашем случае их число могло быть оценено, по крайней мере, на два порядка ниже.

В качестве источника излучения использовались генератор фемтосекундных импульсов на титанате сапфира и регенеративный усилитель, обеспечивающие энергию 4 мкДж в импульсе на длине волны 820 нм при длительности импульса 300 фс и частоте следования 200 кГц. В наших экспериментах исследовалась зависимость энергии сигнала ВГ от энергии импульса возбуждения. Последняя плавно изменялась с помощью комбинации двух призм Глана–Тейлора, расположенных на выходе регенеративного усилителя. Исследования были проведены для различных состояний поляризации излучения накачки, которые устанавливались при помощи двойного ромба Френеля (ДРФ) в паре с одинарным ромбом Френеля (ОРФ), стоящих последовательно друг за другом. При повороте ДРФ на угол  $\varphi/2$  вокруг оси, совпадающей с направлением распространения луча, поляризация фемтосекундного излучения после прохождения ОРФ изменялась по закону:  $e_x \cos(\varphi) + e_y i \sin(\varphi)$ , где  $e_x$  и  $e_y$  – единичные орты, образующие плоскость, перпендикулярную оси вращения ДРФ (для определенности назовем их вертикальным и горизонтальными ортами, соответственно),  $i$  – мнимая единица. При  $\varphi = 0^\circ$  излучение имело линейную вертикальную поляризацию, которая переходила в правую круговую при  $\varphi = 45^\circ$ , далее в линейную горизонтальную при  $\varphi = 90^\circ$ , затем в левую круговую при  $\varphi = 135^\circ$  и снова в линейную вертикальную при  $\varphi = 180^\circ$ , проходя последовательно все возможные значения эллиптичности. Таким образом, на выходе из ОРФ мы получали лазерное излучение с плавно изменяемой энергией (от 0 до 1.2 мкДж/имп.) и состоянием поляризации. Исследуемый образец был помещен в спектроскопическую кювету, изготовленную из плавленного кварца и имеющую канал  $10 \times 2.5$  мм. Излучение накачки фокусировалось вдоль длинной стороны кюветы при помощи линзы с фокусным расстоянием 17 см, обеспечивающей угол сходимости пучка внутри кюветы приблизительно  $2^\circ$ . Пучок ВГ после коллимации с помощью кварцевой линзы пропускал-

ся через кварцевую призму Глана-Тейлора, зафиксированную в положении, пропускающем вертикально поляризованный свет. Применение анализатора позволило избежать влияния поляризационной зависимости пропускания решеток спектрографа. После предварительной спектральной фильтрации с помощью фильтра СЗС-21 излучение ВГ направлялось в спектрограф (Chromex 500IS). Регистрация сигнала ВГ осуществлялась ПЗС-камерой (Princeton Instruments Inc), охлаждаемой жидким азотом. Время накопления сигнала в одной точке составляло 30 с.

4. В этой статье мы не обсуждаем необычные поляризационные свойства сигнала ВГ, а также не занимаемся выяснением физической природы наблюдаемого эффекта, оставляя эти вопросы для последующих публикаций. Отметим, однако, тот факт, что для различных состояний входной поляризации мы не зарегистрировали каких-либо существенных изменений в спектральном профиле сигнала ВГ.

В настоящей работе мы бы хотели сконцентрировать внимание на обсуждении энергетических зависимостей, полученных в наших экспериментах. На рис.1 приведены зависимости энергии импульса ВГ  $W_{2\omega}$  от энергии возбуждающего лазерного импульса  $W_{\omega}$ . Кривые были получены для двух состояний линейной (вертикальной и горизонтальной) поляризации и для правой и левой круголярно поляризованных пучков основной частоты. Различные типы точек представляют на рис.1 экспериментальные данные, сплошные линии – результат теоретической привязки (см. ниже).

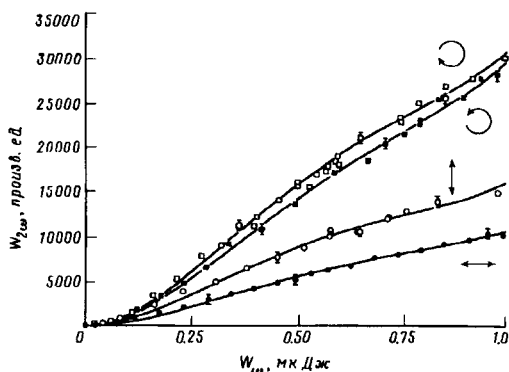


Рис.1. Зависимость энергии генерации второй гармоники в водной суспензии пурпурных мембран, содержащих бактериородопсин ( $\lambda_{\omega} = 820$  нм;  $\lambda_{2\omega} = 410$  нм), от энергии импульсов накачки для случаев линейной (вертикальной и горизонтальной), и круговой (правой и левой) поляризаций входного излучения накачки. Выходной анализатор находится в вертикальном положении

Как видно из рис.1, в наших экспериментах зарегистрирована чувствительность интенсивности сигнала ВГ в суспензии БР к направлению вращения круговой поляризации пучков накачки. Кроме того, на экспериментальных кривых можно выделить два различных участка. При низкоэнергетичном возбуждении ( $< 0.2$  мкДж/имп) экспериментальные данные описываются квадратичной зависимостью сигнала ВГ от энергии возбуждающего излучения (начальный участок кривых на рис.1). При превышении уровня  $0.2$  мкДж/имп появляется дополнительный вклад, который более отчетливо проявляется при больших энергиях импульса возбуждения. Заслуживает внимания и тот факт, что ВГ не обращается в нуль при возбуждении образца линейно поляризованным светом с горизонтальной поляризацией, когда выходной анализатор "скрещен" с поляризацией пучка основной частоты. Существование данного сигнала не может быть отнесено только на счет упругого рассеяния пучка ВГ

на фрагментах мембран, поскольку этот эффект был незначителен. Указанный факт свидетельствует о тензорном характере процесса генерации ВГ.

5. Теоретическое описание сложных экспериментальных зависимостей базируется на предположении, что регистрируемый сигнал на частоте ВГ порожден, по крайней мере, двумя когерентными источниками. Излучение основной частоты с интенсивностью  $I_\omega$  и комплексной амплитудой поля  $E_\omega$  индуцирует в среде две интерферирующие между собой волны нелинейной поляризации с амплитудами  $P_{NL}^{(2)}(2\omega) = \chi^{(2)} E^2(\omega)$  и  $P_{NL}^{(4)}(2\omega) = \chi^{(4)} E^3(\omega) E^*(\omega)$ . Таким образом, полная нелинейная поляризация среды может быть записана в виде

$$P_{NL}(2\omega) = P_{NL}^{(2)}(2\omega) + P_{NL}^{(4)}(2\omega), \quad (1)$$

где  $P_{NL}^{(2)}$  и  $P_{NL}^{(4)}$  представляют комплексные электронные поляризации, соответствующие восприимчивостям  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(4)}$ ; интенсивность сигнала ВГ  $I_{2\omega} \propto |P_{NL}(2\omega)|^2$ . Комплексность нелинейных восприимчивостей вызвана наличием резонансного поглощения на частоте ВГ:

$$\chi^{(2)} = |\chi^{(2)}| \exp(i\alpha_1), \quad \chi^{(4)} = |\chi^{(4)}| \exp(i\alpha_2) \quad (2)$$

На рис.2 значения комплексных амплитуд индуцированных волн нелинейной поляризации представлены как векторы на комплексной плоскости. Интенсивность сигнала ВГ в этом случае можно записать:

$$I_{2\omega} \propto |P_{NL}(2\omega)|^2 \propto I_\omega^2 + 2 \frac{|\chi^{(4)}|}{|\chi^{(2)}|} \cos(\alpha) I_\omega^3 + \left( \frac{|\chi^{(4)}|}{|\chi^{(2)}|} \right)^2 I_\omega^4, \quad (3)$$

где  $\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$  отражает фазовый сдвиг между комплексными значениями  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(4)}$  согласно (2).

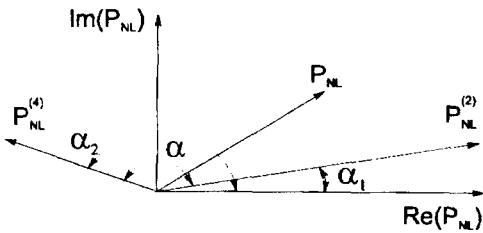


Рис.2. Относительное положение векторов поляризации  $P^{(2)}$  и  $P^{(4)}$  на комплексной плоскости

Очевидно, измеренные в наших экспериментах величины энергий импульсов основной частоты  $W_\omega$  и ВГ  $W_{2\omega}$  связаны с соответствующими интенсивностями  $I_{\omega,2\omega} = \gamma W_{\omega,2\omega}$  при помощи коэффициента  $\gamma = 1/\tau A$ , где  $\tau$  – длительность импульса и  $A$  – площадь сечения пучка в перетяжке. Для процедуры аппроксимации равенство (3) может быть записано как параметрическое уравнение:

$$y = a(x^2 + 2b \cos(\alpha)x^3 + b^2 x^4), \quad (4)$$

где  $y = W_{2\omega}$ ,  $x = W_\omega$  (измеренные в мкДж),  $b = \gamma |\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}|$ ,  $a$  – масштабный параметр.

При построении по экспериментальным данным подгоночных кривых с помощью уравнения (4) согласно методу нелинейной регрессии (сплошные линии на рис.1) были получены следующие значения для параметров  $\alpha$  и  $b$ :

$\alpha = 153 \pm 2^\circ$  и  $b = 0.08 \pm 0.002$  мкДж. Нам представляется весьма важным тот факт, что численные значения параметров  $\alpha$  и  $b$  (а следовательно, и  $|\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}|$ ) оказались одинаковыми для всех поляризационных наборов, в то время как только параметр  $a$  отражает поляризационную зависимость и различен для разных кривых.

Основную погрешность в определении значения  $|\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}|$  вносит неточность измерения площади перетяжки пучка основной частоты. Полагая, что на входе в фокусирующую линзу пучок имеет гауссово распределение профиля, измеряя исходную расходимость излучения и диаметр пучка на линзе, мы оценили эффективное значение диаметра пучка внутри кюветы с образцом  $\approx 20$  мкм в условиях данного эксперимента. С учетом того, что длительность импульса возбуждения, измеренная автокорреляционным методом, была равна 300 фс, получаем  $|\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}| \approx 4 \cdot 10^{-10}$  СГСЕ. Фактически, это "оценка снизу", так как сферическая и хроматическая аберрации фокусирующей линзы приводят к увеличению диаметра перетяжки пучка и, соответственно, к увеличению отношения  $|\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}|$ .

6. С помощью специально поставленных экспериментов мы убедились в том, что сигнал ВГ генерируется в объеме исследуемого образца, а не на поверхности кюветы. Тем самым, природа зарегистрированного нами сигнала была иной, нежели сигнала ВГ, наблюдавшегося в экспериментах [15–17] от хиральных поверхностей. Для этих целей мы измерили сигнал ВГ в геометрии "на прохождение" при двух значениях угла падения света на кювету:  $0^\circ$  и  $45^\circ$  (в обоих случаях энергия импульсов возбуждения была равна 1 мкДж). Никаких существенных отличий в интенсивностях и поляризационных свойствах сигнала в этих двух случаях не наблюдалось. Отсюда следует, что регистрируемый сигнал не может быть приписан процессу генерации ВГ на поверхностной дипольной нелинейности, а обусловлен, в основном, процессом генерации ВГ в объеме образца.

7. Таким образом, в представленной работе мы сообщаем о наблюдении и исследовании процесса генерации второй гармоники фемтосекундных импульсов в специально приготовленной суспензии измельченных пурпурных мембран, содержащих бактериородопсин. Впервые обнаружено, что сигнал ВГ состоит из двух интерферирующих вкладов, генерируемых в объеме образца БР на частоте ВГ. Один из них возникает благодаря трем (базируется на  $\chi^{(2)}$ ), другой – пяти (базируется на  $\chi^{(4)}$ ) волновым процессам. Мы обнаружили, что генерируемый в объеме раствора БР сигнал ВГ чувствителен к состоянию поляризации входного пучка. Интенсивность сигнала ВГ различна для правого и левого циркулярно поляризованного света. Из зависимости энергии сигнала ВГ от энергии импульса основной частоты были определены следующие характеристики для БР:

- 1) фазовый сдвиг между комплексными величинами  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(4)}$ :  $\alpha = 153 \pm 2^\circ$ ;
- 2) отношение амплитуд нелинейных восприимчивостей  $|\chi^{(4)}|/|\chi^{(2)}| \geq 4 \cdot 10^{-10}$  СГСЕ.

Авторы благодарны В.А.Макарову, С.Н.Волкову за плодотворные дискуссии. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (93.02.15-026, 96.03.34067) и фирмы Samsung Electronics Co.

---

1. И.Р.Шен, *Принципы нелинейной оптики*, М.: Мир, 1989 (Y.R.Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1984).

2. С.А.Ахманов, Р.В.Хохлов, *Проблемы нелинейной оптики*, М.: Изд. АН СССР, 1964.
3. J.A.Giordmaine, *Phys. Rev.* **A138**, 1599 (1965).
4. В.Кoopmans, А.-М.Janner, Н.Т.Jonkman et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3569 (1993).
5. Н.И.Коротеев, *ЖЭТФ* **106**, 1260 (1994).
6. P.M.Rentzepis, J.A.Giordmaine and K.W.Weht, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 792 (1966).
7. А.Р.Шкуринов, А.В.Дубровскй, and Н.И.Коротеев, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1085 (1993).
8. P.K.Schmidt and G.W.Rayfield, *Appl. Opt.* **33**, 4289 (1994).
9. Q.Song, C.Wan, and C.K.Johnson, *J. Phys. Chem.* **98**, 1999 (1994).
10. P.Allcock, D.L.Andrews, S.R.Meech, and A.J.Wigman, *Phys. Rev.* **A53**, 2788 (1996).
11. E.Hendrickx, K.Clays, A.Persoons et al. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3547 (1995).
12. D.L.Andrews, P.Allcock, and A.A.Demidov, *Chem. Phys.* **190**, 1 (1995).
13. T.A.Ceska and R.Henderson, *J. Mol. Biol.* **213**, 539 (1990).
14. G.Binning, C.F.Quate, and Ch.Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 930 (1986).
15. J.D.Byers, H.I.Lee, T.Petralli-Mallow, and J.M.Hicks, *J. Phys. Chem.* **97**, 1383 (1993).
16. J.D.Byers, H.I.Lee, and J.M.Hicks, *J. Chem. Phys.* **101**, 6233 (1994).
17. T.Verbiest, M.Kauranen, A.Persoons et al. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9203 (1994).