

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ «ЗАПРЕЩЕННОЙ» ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В РАСТВОРЕ БАКТЕРИОРОДОПСИНА

А. В. Балакин^а, Д. Буше^б, Н. И. Коротеев^а, П. Масселин^б,

А. В. Пакулев^а, Э. Фертейн^б, А. П. Шкуринов^а

^а *Международный лазерный центр и физический факультет,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

^б *Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphere, Université du Littoral
59379, Dunkerque, Cedex 1, France*

Поступила в редакцию 9 декабря 1996 г.

Экспериментально исследована генерация второй гармоники фемтосекундных лазерных импульсов в растворе бактериородопсина при различных длинах волн и состояниях поляризации излучения основной частоты. Анализируются поляризационные свойства эффекта в различных экспериментальных условиях. Природа и свойства сигнала трактуется как проявление суперпозиции нелинейных оптических эффектов различных порядков (второго и четвертого). Эффекты второго порядка могут иметь как электродипольный, так и магнитодипольный или электроквадрупольный характер. При анализе процессов четвертого порядка, помимо прямого электродипольного вклада, допускается также возможность участия каскадных процессов на нелинейностях второго и третьего порядков.

1. ВВЕДЕНИЕ

Нелинейно-оптические процессы второго порядка, такие как генерация второй оптической гармоники, генерация излучения на суммарной и разностной частотах, дают возможность получать уникальную информацию о внутренней структуре кристаллов, тонких пленок, поверхностей и границ раздела как centrosимметричных, так и неcentrosимметричных материалов, а также о лазерно-индуцированных процессах на поверхности [1, 2]. С точки зрения феноменологического описания нелинейно-оптических процессов второго порядка важным фактором является симметрия среды. Так, в объеме изотропных centrosимметричных (т. е. инвариантных относительно операции инверсии) сред нелинейные процессы четного порядка запрещены в электродипольном приближении [3]. Этот запрет может быть снят на границе раздела двух сред, где происходит нарушение симметрии [4], в то время как в объеме centrosимметричных материалов эффекты генерации второй оптической гармоники и генерация излучения на суммарной и разностной частотах могут возникнуть лишь за счет «нелокальных» — квадрупольных и магнитодипольных — взаимодействий [1, 2, 5, 6]. В однородных изотропных средах, в которых отсутствует макроскопический центр инверсии (т. е. в неcentrosимметричных средах, в том числе и изотропных — таких как оптически-активные жидкости), становятся возможными нелинейные процессы, порожденные дипольными оптическими восприимчивостями четных порядков [7]. Нецентросимметричными свойствами обладают многие молекулярные системы, в которых существует «собственная (внутренняя)

асимметрия» [8], включая растворы природных биологических макромолекул, имеющих спиральную структуру [9].

В последние годы существенный интерес к исследованию свойств асимметрии сложных молекул методами нелинейной оптики привел к появлению ряда интересных экспериментальных [10, 11] и теоретических [12, 13] работ по генерации второй гармоники от свободных поверхностей растворов, содержащих нецентросимметричные молекулы, и нативных оптически-активных жидкостей. Было показано, что процесс генерации второй гармоники в этом случае может быть чувствительным к нецентросимметричности исследуемой среды за счет появления специфических компонент тензора нелинейной восприимчивости второго порядка $\chi^{(2)}$, отсутствующих у центросимметричной среды.

Нелинейно-оптические процессы четного порядка, имеющие место в объеме исследуемой изотропной среды и чувствительные к ее нецентросимметричности (гиротропии, хиральности), впервые наблюдались в нерацемических растворах *d*- и *l*-арабинозы и были связаны с электродипольными нелинейными оптическими восприимчивостями второго (генерация излучения на суммарной частоте) [14] и четвертого (генерация второй гармоники в неколлинеарных пучках) [15] порядков.

В наших предыдущих работах [16, 17] впервые описан процесс генерации второй гармоники фемтосекундного лазерного излучения в объеме мелкодисперсной суспензии пурпурных мембран (с размерами фрагментов менее 50 нм), содержащих бактериородопсин. Из анализа зависимостей интенсивности сигнала второй гармоники от интенсивности импульсов основной частоты было показано, что регистрируемый сигнал обусловлен объемными нелинейными процессами как второго, так и четвертого порядков и их интерференцией.

Генерация второй гармоники в объеме водной суспензии крупных фрагментов пурпурных мембран, имеющих характерный размер до 1 мкм, наблюдалась в работах [18, 19], в которых регистрируемый процесс объяснялся гиперрэлеевским рассеянием, возникавшим за счет высокой нелинейной поляризуемости второго порядка каждого фрагмента мембраны в целом, а также в работе [20], в которой, напротив, было отмечено, что регистрируемый процесс не связан с гиперрэлеевским рассеянием. Природа возникновения сигнала второй гармоники в суспензии бактериородопсина до сих пор является предметом интенсивного обсуждения в литературе [21, 22]. Однако до настоящего времени экспериментальные и теоретические исследования не привели к формированию законченной картины данного явления, получившего название в литературе «генерация «запрещенной» второй гармоники».

Молекулы бактериородопсина сгруппированы в мембране в элементарные ячейки по три молекулы в каждой («тример»), а отдельные ячейки расположены в виде гексагональной двумерной решетки [23]. Поскольку размер единичного «тримера» не превышает 6 нм, каждый фрагмент мембран в указанных выше работах содержал порядка 50000 молекул бактериородопсина. Можно предположить, что в этом случае излучение второй гармоники от молекул, локализованных в отдельной мембране, было пространственно когерентно, в то время как излучение, порождаемое различными мембранами, суммировалось некогерентным образом. Каждый фрагмент мембран можно было рассматривать как единый рассеивающий центр, величина гиперполяризуемости которого пропорциональна среднему числу находящихся в нем молекул бактериородопсина. Процесс когерентной генерации второй гармоники монохроматического излучения в объеме однородной изотропной среды строго запрещен в электродипольном приближе-

нии — даже тогда, когда среда макроскопически нецентросимметрична [7]. В отношении генерации второй гармоники циркулярно поляризованных пучков в таких средах действует «двойной запрет» — в дополнение к первому появляется запрет, связанный с невозможностью выполнения закона сохранения момента импульса оптического излучения при генерации второй и более высоких гармоник [24, 25]

В настоящей работе, являющейся продолжением работ [16, 17], исследованы поляризационные зависимости процесса генерации второй гармоники фемтосекундных импульсов в мелкодисперсной суспензии фрагментов пурпурных мембран. Использование лазерного излучения фемтосекундной длительности позволило повысить пиковую мощность излучения, поддерживая энергию световых импульсов на достаточно низком уровне, не приводящем к повреждению исследуемого объекта. Характеристики исследованных процессов коренным образом отличаются от основных характеристик гиперрелеевского рассеяния и могут быть интерпретированы лишь с учетом электродипольной нелинейно-оптической восприимчивости среды четвертого порядка и нелокальных процессов второго порядка.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦА

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Лазерное излучение фемтосекундной длительности формировалось и усиливалось с помощью твердотельного лазера на сапфире с титаном Mira 900 и регенеративного усилителя RegA 9000, накачиваемых всеми линиями Ag^+ -лазера Innova 425. В зависимости от условий эксперимента использовались световые импульсы, полученные либо непосредственно с выхода RegA 9000, либо преобразованные с помощью оптического параметрического усилителя OPA 9400 (показан штриховыми линиями на рис. 1). В последнем в качестве «затравочного» излучения использовался фемтосекундный континуум, получавшийся при фокусировке усиленных импульсов задающего генератора в сапфировую пластину. Все лазерное оборудование произведено фирмой Coherent Inc. При использовании параметрического усилителя в схему эксперимента дополнительно включался двухпризменный пространственный спектральный фильтр SSF (на рисунке показан штриховой линией), с помощью которого производилось подавление остатков излучения континуума. Фильтр

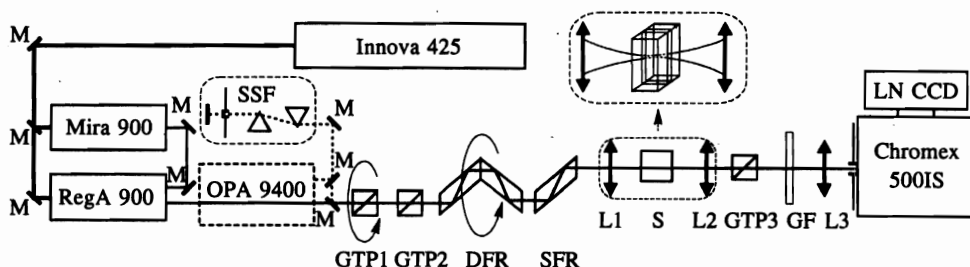


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. GTP — призма Глана, DFR — двойной ромб Френеля, SFR — одинарный ромб Френеля, SSF — пространственный спектральный фильтр, M — зеркала, L — линзы, GF — стеклянный светофильтр, S — образец, LN CCD — ПЗС-камера

выполнен по двухпроходной схеме с нулевой дисперсией, развязка входного и выходного излучений осуществлялась в вертикальной плоскости.

Управление поляризационными и энергетическими характеристиками фемтосекундного излучения в обоих случаях осуществлялось по общей схеме. Для выделения линейной вертикальной поляризации и плавного изменения энергии излучения применялась комбинация двух призм Глана–Тэйлора (GTP1 и GTP2). При прохождении двойного ромба Френеля (DFR) световой пучок оставался линейно поляризованным, а угол φ между направлением ориентации поляризации световой волны и вертикальной плоскостью, содержащей ось пучка, изменялся поворотом ромба вокруг оси, совпадающей с направлением распространения луча. С помощью одинарного ромба Френеля (SFR) изменялась степень эллиптичности излучения. Ромб SFR был сориентирован таким образом, что комплексный вектор электрического поля прошедшей световой волны изменялся по закону

$$E(\varphi) = A(e_x \cos \varphi + e_y i \sin \varphi), \quad (1)$$

где A — амплитуда поля, e_x и e_y — соответственно вертикальный и горизонтальный орты, образующие плоскость, перпендикулярную оси распространения пучка.

Таким образом, согласно выражению (1), при $\varphi = 0^\circ$ излучение имело линейную вертикальную поляризацию, которая при $\varphi = 45^\circ$ переходила в правую круговую, далее, при $\varphi = 90^\circ$, в линейную горизонтальную, затем, при $\varphi = 135^\circ$, в левую круговую и снова в линейную вертикальную при $\varphi = 180^\circ$. Промежуточные значения угла φ соответствовали различным состояниям степени эллиптичности и ориентации эллипса поляризации.

На выходе SFR лазерное излучение имело следующие параметры: длина волны — 820 нм, ширина спектра — 8 нм, длительность импульса по полувысоте ~ 250 фс, энергия в импульсе перестраивалась в пределах 0–1.2 мкДж, частота следования импульсов — 200 кГц. При включении в схему оптического параметрического усилителя на выходе SFR мы имели возможность получать перестраиваемые в спектральном диапазоне 470–700 нм световые импульсы с длительностью ~ 150 фс на полувысоте, максимальной энергией 45 нДж и частотой следования 200 кГц.

Фокусирующая линза L1 с фокусным расстоянием 17 см обеспечивала угол схождения пучка внутри исследуемой среды $\sim 2^\circ$ в первом случае, и $\sim 1^\circ$ — во втором. В предположении гауссовой формы пучка диаметры перетяжки в фокусе линзы с учетом первоначальной расходимости составляли, соответственно, 20 мкм и 30 мкм. Спектроскопическая кювета S из плавленого кварца, в которую помещался исследуемый раствор, имела внутренние размеры 10×2.5 мм², фокусировка осуществлялась вдоль длинной стороны кюветы. С помощью кварцевой линзы L2 регистрируемое излучение на частоте второй гармоники коллимировалось и направлялось в анализатор — призму Глана–Тейлора (GTP3). Призма GTP3 была сориентирована таким образом, чтобы регистрируемый сигнал второй гармоники при горизонтальной ориентации вектора поляризации возбуждающего излучения был минимален. Применение анализатора и выбор его ориентации позволяли устранить влияние поляризационной зависимости коэффициента отражения решеток спектрографа.

Далее излучение второй гармоники выделялось с помощью соответствующих стеклянных светофильтров (GF) и фокусировалось линзой L3 с фокусным расстоянием 5 см на входную щель спектрографа Chromex 500IS. При возбуждении образца излучением с длиной волны 820 нм использовался светофильтр СЗС 21, при возбуждении излучением

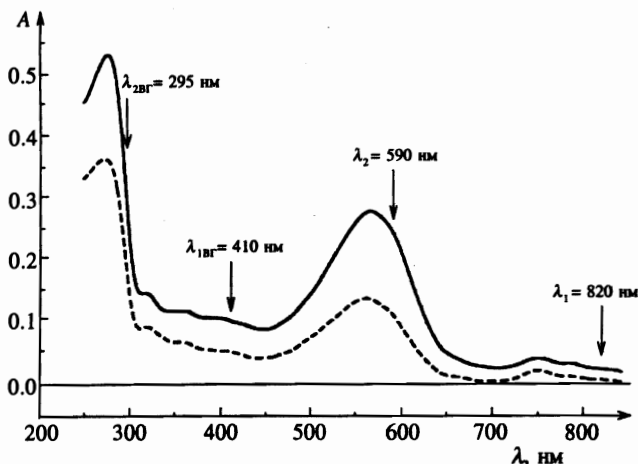


Рис. 2. Спектры поглощения неосажденного (сплошная кривая) и полностью осажденного (штриховая кривая) образца, содержащего бактериородопсин. A — оптическая плотность, λ — длина волны в нанометрах

с длиной волны 590 нм — УФС 1. Регистрация спектра сигнала второй гармоники осуществлялась с помощью ПЗС-камеры фирмы Princeton Instruments Inc. (LN CCD), охлаждаемой жидким азотом.

Для экспериментов была использована специально приготовленная мелкодисперсная суспензия фрагментов пурпурных мембран *Halobacterium Halobium*, содержащих бактериородопсин. Для того чтобы снизить влияние эффектов, связанных с упорядоченностью структуры расположения бактериородопсина в мембранах, и достичь максимально изотропного распределения молекул в образце, фрагменты мембран, приготовленные стандартным способом [23], подвергались дроблению с использованием дополнительной ультразвуковой обработки с многоступенчатым осаждением и фильтрацией [16]. Полученный экстракт готовился в фосфатном буфере (PBS), поддерживающем фиксированную кислотность раствора на уровне $pH = 7.35$.

Контроль качества суспензии осуществлялся по результатам микроскопических измерений характеристик монослойной пленки, полученной при осаждении приготовленного образца на кварцевой подложке при высыхании при постоянной влажности. Характерный размер фрагментов мембран оценивался с помощью атомно-силового микроскопа (Atomic Force Microscope) [26]: для использовавшегося в экспериментах образца он составлял не более 50 нм (точность определения размера была обусловлена разрешением использовавшегося микроскопа, которое составляло 50 нм). Сразу же после приготовления взвесь содержала как измельченные, так и относительно крупные (размером больше 50 нм) частицы, которые осаждались на дно кюветы при достаточно большой выдержке по мере установления стационарной концентрации. Динамика осаждения крупных фрагментов исследовалась путем записи спектров поглощения образца с помощью спектрофотометра через каждые 6 минут, начиная с момента приготовления. На рис. 2 приведены спектры, записанные сразу же после того, как суспензия была помещена в кювету (сплошная линия) и спустя 1.5 часа, после естественного осаждения крупных частиц (штриховая линия). Наличие в суспензии относительно крупных фрагментов мембран приводило к равномерному по всему спектру увеличению

оптической плотности образца, связанному с увеличением концентрации молекул бактериородопсина. Кинетика изменения оптического поглощения носила экспоненциальный характер с характерным временем выхода на стационарное значение 1–1.5 часа. В дальнейших экспериментах использовался естественно осажденный образец, близкий по свойствам к коллоидному раствору. Спектр поглощения образца был близок к спектру, показанному на рис. 2 штриховой кривой. Максимальное поглощение в видимом диапазоне длин волн ($\lambda = 568$ нм) не превышало 10% при длине кюветы 1 см, что соответствовало концентрации молекул бактериородопсина $\sim 10^{-6}$ моль/л.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В данной работе нами экспериментально исследовались поляризационные зависимости интенсивности сигнала второй гармоники в объеме суспензии пурпурных мембран в отсутствие резонанса на основной частоте ($\lambda_{\omega} = 820$ нм) и при резонансном возбуждении ($\lambda_{\omega} = 590$ нм). Длины волн основного излучения и излучения второй гармоники для обоих случаев отмечены на рис. 2 вертикальными стрелками. Поглощение исследуемого образца при $\lambda_{\omega} = 820$ нм можно считать пренебрежимо малым, но оно отлично от нуля на длине волны второй гармоники ($\lambda_{2\omega} = 410$ нм). Для $\lambda_{\omega} = 590$ нм и соответствующей длины волны второй гармоники $\lambda_{2\omega} = 295$ нм имеет место достаточно интенсивное поглощение, что хорошо видно из рис. 2.

На рис. 3 приведены нормированные на максимальное значение зависимости энергии импульсов излучения второй гармоники, генерируемых в суспензии бактериородоп-

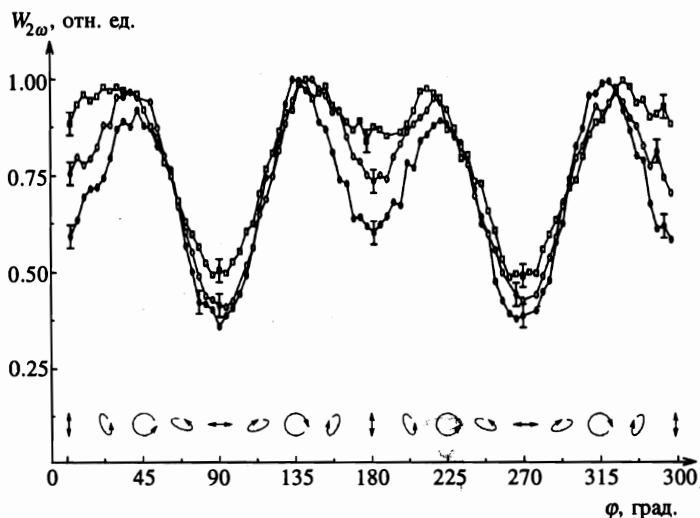


Рис. 3. Зависимость энергии импульсов второй гармоники в растворе бактериородопсина от состояния поляризации излучения на основной частоте ($\lambda_{\omega} = 820$ нм) в отсутствие поглощения при различных энергиях W_{ω} и длительностях τ_p возбуждающих импульсов: 1 — $W_{\omega} = 1.2$ мкДж, $\tau_p = 250$ фс; 2 — $W_{\omega} = 0.17$ мкДж, $\tau_p = 250$ фс; 3 — $W_{\omega} = 0.17$ мкДж, $\tau_p = 0.9$ пс. Каждая экспериментальная зависимость нормирована на свое максимальное значение. Угол φ (в градусах) определяет состояние поляризации входного излучения в соответствии с (1)

сина от состояния поляризации излучения накачки на входе в исследуемую среду при «нерезонансном» облучении образца ($\lambda_{\omega} = 820$ нм). Различные кривые соответствуют различным экспериментальным условиям.

Кривая 1 получена с использованием импульсов входного излучения, имеющих энергию 1.2 мкДж/имп. Зависимость имеет характерные максимумы при круговой поляризации исходного излучения и минимумы — при линейной поляризации. Видно ошутимое различие интенсивности сигнала второй гармоники для правой ($\varphi = 45^\circ$ и 225°) и левой ($\varphi = 135^\circ$ и 315°) круговых поляризаций. По-видимому, вышеупомянутое различие можно связать с макроскопической нецентросимметричностью (хиральностью) исследуемой среды, приводящей к различию величины нелинейной восприимчивости для право- и левополяризованного исходного излучения. Поскольку концентрация раствора поддерживалась на низком уровне, каких-либо заметных проявлений линейного оптического вращения и кругового дихроизма в образце на основной частоте не наблюдалось. Другой характерной особенностью приведенной поляризационной зависимости является различие величины сигнала при двух взаимно перпендикулярных линейных поляризациях основного излучения. Следует отметить, что отличие сигнала второй гармоники от нуля при скрещенном положении направления поляризации входного излучения и выходного поляризатора не может быть объяснено простой деполаризацией за счет рассеяния, поскольку последнее, как показали наши специально проведенные измерения, было незначительным.

Для того чтобы проверить, не является ли процесс генерации второй гармоники следствием поверхностных эффектов на границах раздела исследуемого образца и материала кюветы, была исследована поляризационная зависимость, измерявшаяся в тех же условиях при наклонном падении возбуждающего излучения на входную грань кюветы под углом 45° . Поверхностная генерация второй гармоники запрещена при нормальном падении входного излучения на границу раздела двух сред. Поскольку входной пучок имел конечную расходимость, можно предположить, что даже в случае нормального падения возможно возникновение вклада в сигнал второй гармоники, обусловленного присутствием границы раздела. В этом случае при увеличении угла падения должно наблюдаться значительное возрастание интенсивности второй гармоники, достигающей максимального значения при 45° . В наших экспериментах максимальная величина регистрируемого сигнала при наклонном падении не изменилась, а зависимость эффективности преобразования от состояния поляризации входного излучения практически полностью (в пределах ошибок эксперимента) совпала с зависимостью 1 на рис. 3. Кроме того, мы принимали специальные меры, чтобы во всех проведенных экспериментах перетяжка луча основного излучения располагалась бы в центре кюветы, а не на входном или выходном окнах. Таким образом, эффекты, связанные с нелинейной восприимчивостью границы раздела двух сред не оказывали существенного влияния на экспериментальные результаты.

Кривая 2 на рис. 3 отражает зависимость, полученную в тех же условиях, что и кривая 1, но с более низкой энергией входных импульсов, равной 0.17 мкДж. Из рис. 3 видно, что при снижении энергии характер зависимости изменяется. Следует отметить отличия величин сигнала второй гармоники в точках $\varphi = 0^\circ, 180^\circ, 360^\circ$ (когда линейно поляризованное излучение на входе параллельно направлению максимального пропускания анализатора) и в точках $\varphi = 90^\circ, 270^\circ$ (при скрещенной ориентации), а так же при $\varphi = 45^\circ$ и 135° (правая и левая циркулярная поляризация входного излучения соответственно). Уменьшение пиковой интенсивности излучения накачки (дли-

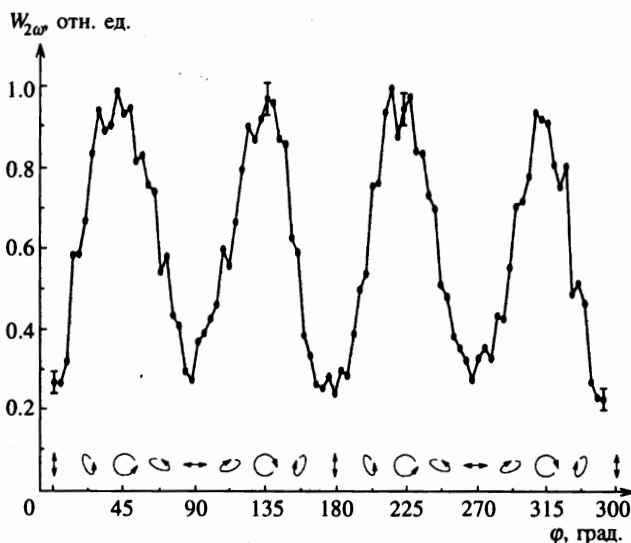


Рис. 4. Зависимость энергии импульсов второй гармоники в растворе бактериородопсина от состояния поляризации входного излучения при наличии поглощения на основной частоте ($\lambda_{\omega} = 590$ нм, $W_{\omega} = 45$ нДж, $\tau_p = 150$ фс). Зависимость нормирована на максимальное значение

тельность импульса и размер пучка не изменялись) приводит к уменьшению различия между максимумами и, следовательно, степень чувствительности эксперимента к хиральности среды снижается.

При дальнейшем уменьшении пиковой интенсивности возбуждающего излучения (кривая 3) «провалы» в окрестности $\varphi = 0^{\circ}, 180^{\circ}, 360^{\circ}$ почти полностью исчезают. Исчезают также отличия в амплитудах сигнала второй гармоники для правого и левого циркулярно поляризованного входного излучения. Результаты, представленные данной кривой, получены с помощью импульса с не полностью скомпенсированной дисперсией групповой скорости (линейный «чирп») возбуждающего излучения, имеющего длительность ~ 900 фс при той же ширине спектра и энергии, что и импульс для кривой 2. Поляризационная зависимость, представленная кривой 3, близка к аналогичной зависимости, полученной нами в тех же условиях, но с использованием возбуждающего излучения наносекундной длительности, пиковая мощность которого была, как минимум, еще на порядок ниже [16].

В случае резонансного возбуждения образца на длине волны $\lambda_{\omega} = 590$ нм зависимость интенсивности второй гармоники от состояния поляризации исходного излучения имеет существенно иной характер (рис. 4). Величина сигнала второй гармоники на представленной зависимости так же нормирована на максимальное значение, которое по абсолютной величине было в 3–4 раза меньше максимальной величины сигнала в нерезонансном случае (рис. 3, кривая 1). Однако следует подчеркнуть, что энергия импульсов на длине волны 590 нм не превышала 45 нДж, т. е. пиковая интенсивность излучения в исследуемом образце с учетом остальных параметров (более короткая длительность и меньшая расходимость) была меньше на два порядка по сравнению с нерезонансным случаем. Таким образом, наблюдалось усиление эффективности процесса генерации второй гармоники при переходе к резонансным условиям возбуждения. Уве-

личение глубины модуляции (до 70%) показывает, что наблюдаемое усиление избирательно к состоянию поляризации излучения накачки на входе в среду, оно максимально для циркулярно поляризованной волны и минимально для линейно поляризованной. Кроме того, исчезает отличие эффективности преобразования для входного излучения, линейно поляризованного в вертикальной ($\varphi = 0^\circ, 180^\circ$) и горизонтальной ($\varphi = 90^\circ, 270^\circ$) плоскостях, а также для правой ($\varphi = 45^\circ, 225^\circ$) и левой ($\varphi = 135^\circ, 315^\circ$) круговых поляризаций.

4. ОБЩИЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ПРОЦЕССА ГЕНЕРАЦИИ СУММАРНОЙ ЧАСТОТЫ И ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В ОБЪЕМЕ ГИРОТРОПНЫХ (ХИРАЛЬНЫХ) СРЕД

Феноменологический анализ нелинейных оптических процессов в макроскопических изотропных нецентросимметричных (хиральных) средах проведен в работах [7, 27]. Специфическая особенность теоретического подхода к описанию эксперимента, проведенного в настоящей работе, состоит в том, что экспериментально регистрируемый сигнал второй гармоники не может быть приписан только одному выделенному механизму оптической нелинейности. Ранее нами уже было показано [16, 17], что сигнал второй гармоники в растворе бактериородопсина при возбуждении фемтосекундными импульсами света определяется интерференцией по крайней мере двух когерентных вкладов, обусловленных нелинейными восприимчивостями различных порядков, $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(4)}$.

Вначале рассмотрим возможные вклады в регистрируемый сигнал, обусловленные нелинейными процессами второго порядка. В электродипольном приближении нелинейную поляризацию среды P^{NL} на суммарной частоте $\omega_1 + \omega_2$, наведенную под действием двух неколлинеарных плоских монохроматических волн $E^a(\omega_1)$ и $E^b(\omega_2)$, можно представить в виде

$$P_i^{(2)D}(\omega_1 + \omega_2) = D_2 \chi_{ijk}^{(2)D}(\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2) E_j^a(\omega_1) E_k^b(\omega_2), \quad (2)$$

где $E_j^a(\omega_1)$, $E_k^b(\omega_2)$ — векторные компоненты электрических полей соответствующих световых волн; D_2 — фактор, учитывающий возможное частотное вырождение. По повторяющимся декартовым индексам предполагается суммирование от 1 до 3.

В случае частотного вырождения, т.е. при совпадении частот ω_1 и ω_2 , все компоненты тензора электродипольной восприимчивости $\chi_{ijk}^{(2)D}$ обращаются в нуль вследствие перестановочной симметрии по двум последним индексам даже в нецентросимметричной изотропной среде [7, 28]. Однако при неколлинеарном взаимодействии, в «невырожденном» случае, когда $\omega_1 \neq \omega_2$, генерация излучения на суммарной частоте возможна за счет частотной дисперсии нелинейной электродипольной поляризуемости второго порядка исследуемых молекул [28]. При анализе процесса генерации второй гармоники в сфокусированном пучке фемтосекундных лазерных импульсов (как в наших экспериментах — см. выше), имеющих относительно большую спектральную ширину (в данной работе ~ 8 нм на длине волны 820 нм), необходимо учитывать неколлинеарный частотно-невырожденный характер электродипольного взаимодействия. Различные спектральные компоненты сфокусированного фемтосекундного импульса могут взаимодействовать между собой, порождая излучение на суммарной частоте. Спектр регистрируемого сигнала будет локализован на частоте второй гармоники и иметь конечную ширину.

Конечные пространственные размеры молекулярной системы, сравнимые с длиной волны света, позволяют предположить, что эффекты пространственной дисперсии нелинейных восприимчивостей могут играть заметную роль в рассматриваемых

нелинейно-оптических процессах. Этому особенно способствует наличие «спиральных» составляющих в структуре молекулы бактериородопсина, что приводит к возникновению существенного магнитного момента в дополнение к электродипольному моменту. Наличие отличного от нуля наведенного электрическим полем световой волны магнитного момента, а также осциллирующего на частоте второй гармоники электрического дипольного момента, наведенного совместным действием электрического и магнитного полей световой волны, приведет к появлению магнитодипольной составляющей в результирующем электромагнитном поле на частоте второй гармоники, определяемой нелинейной восприимчивостью $\chi^{(2)M}$. Относительно большие пространственные размеры молекулы бактериородопсина [23] могут привести также и к возникновению существенного вклада, определяемого квадрупольной восприимчивостью исследуемой среды $\chi^{(2)Q}$ [5].

При учете эффектов пространственной дисперсии нелинейных восприимчивостей наведенная нелинейная поляризация среды наряду с чисто электродипольным вкладом (2) будет содержать «нелокальные» вклады, соответствующие магнитодипольному и электрквадрупольному взаимодействиям:

$$P_i^{(2)M}(2\omega) = D_2 \chi_{ijk}^{(2)M}(2\omega; \omega, \omega) E_j^a(\omega) H_k^b(\omega), \quad (3)$$

$$P_i^{(2)Q}(2\omega) = D_2 \chi_{ijkl}^{(2)Q}(2\omega; \omega, \omega) \nabla_j E_k^a(\omega) E_l^b(\omega), \quad (4)$$

где $H_k^b(\omega)$ — компонента магнитного поля соответствующей световой волны, ∇_j — оператор дифференцирования вдоль соответствующей координаты, причем указанный оператор действует на каждое из полей, стоящих справа от него.

Соотношения (3) и (4) записаны для вырожденного случая совпадения частот $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, в предположении неколлинеарности взаимодействия. Такое представление предполагается оправданным в нулевом порядке теории частотной дисперсии оптических восприимчивостей, поскольку в вырожденном варианте взаимодействия для изотропных сред существуют ненулевые компоненты тензоров магнитодипольной и электрквадрупольной восприимчивостей второго порядка. Заметим, что «нелокальные» процессы второго порядка могут иметь место в centrosymmetric средах [29], а так же быть связанными с «хирально-нечувствительными» компонентами тензора гиперполяризуемости исследуемых хиральных молекул. Поэтому наряду с «хирально-чувствительными» вкладами в сигнале второй гармоники будет присутствовать негиротропный вклад.

Фемтосекундное лазерное излучение, имеющее высокую пиковую интенсивность, дает уникальную возможность исследования процессов, связанных с оптическими нелинейными восприимчивостями высших порядков, в частности, с нелинейной восприимчивостью четвертого порядка. В электродипольном приближении наведенная нелинейная поляризация среды $P^{(4)D}$ на частоте второй гармоники, обусловленная указанными процессами, может быть выражена через компоненты тензора электродипольной нелинейной восприимчивости четвертого порядка $\chi_{ijklm}^{(4)D}$ в виде [7]

$$P_i^{(4)D}(2\omega) = D_4 \chi_{ijklm}^{(4)D}(2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) E_j^a(\omega) E_k^a(\omega) E_l^a(\omega) E_m^{b*}(\omega), \quad (5)$$

где $D_4 = 4$ -фактор, учитывающий частотное вырождение, знак «*» означает комплексное сопряжение.

В отличие от тензора электродипольной восприимчивости второго порядка в выражении (2), тензор $\chi_{ijklm}^{(4)D}$ в макроскопически нецентросимметричной среде имеет нену-

левые компоненты даже в вырожденном случае, поэтому соотношение (5) записано в нулевом приближении частотной дисперсии. Нелокальными вкладами четвертого порядка также можно пренебречь, поскольку величины соответствующих этим процессам нелинейных восприимчивостей $\chi^{(4)M}$ и $\chi^{(4)Q}$ имеют порядок малости d/λ по отношению к соответствующей электродипольной восприимчивости четвертого порядка (d — характерный размер молекулы, λ — длина волны). Поэтому в дальнейшем ограничимся лишь рассмотрением нелокальных вкладов второго порядка.

В нелинейной оптике высших нелинейностей [30] хорошо известно, что помимо вклада «прямого» нелинейно-оптического процесса высшего порядка (в нашем случае четвертого порядка, вызываемого нелинейной поляризацией (5)), существуют «каскадные» (того же порядка по оптическому полю) процессы, возникающие вследствие одновременного присутствия нескольких нелинейностей более низкого порядка [7]. В частности, возможен процесс, идущий по следующей схеме:

1) на первом этапе генерируется поле второй гармоники (частота 2ω) за счет квадратичной нелинейности вида (2)–(4);

2) на втором этапе каскада поле второй гармоники смешивается с полем основной частоты ω на дипольной нелинейности третьего порядка по схеме: $2\omega = 2\omega + \omega - \omega$.

В соответствии с [31, 32, 33, гл. IV] поле второй гармоники, рождающееся в жидкости на этапе 1), может быть записано в виде

$$\mathbf{E}(2\omega) = \frac{4\pi\mathbf{k}(\mathbf{kP}^{(2)}(2\omega))}{|\mathbf{k}|^2\varepsilon(2\omega)} + \frac{4\pi}{(c\mathbf{k}/2\omega)^2 - \varepsilon(\omega)} \left\{ \mathbf{P}^{(2)}(2\omega) - \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|^2} (\mathbf{kP}^{(2)}(2\omega)) \right\}, \quad (6)$$

где

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega) = \mathbf{P}^{(2)D}(2\omega) + \mathbf{P}^{(2)Q}(2\omega) + \mathbf{P}^{(2)M}(2\omega), \quad (7)$$

декартовы компоненты векторов $\mathbf{P}^{(2)D}(2\omega)$, $\mathbf{P}^{(2)Q}(2\omega)$ и $\mathbf{P}^{(2)M}(2\omega)$ определены в (2), (3) и (4) соответственно, $\mathbf{k} = 2\mathbf{k}_\omega$ — волновой вектор волны нелинейной поляризации на удвоенной частоте, $\varepsilon(2\omega)$ и $\varepsilon(\omega)$ — диэлектрические восприимчивости жидкости на частоте второй гармоники и основной частоте соответственно.

Поле второй гармоники (6) смешивается с полем основной частоты $\mathbf{E}(\omega)$ на втором этапе каскада 2) с генерацией «каскадной» нелинейной поляризации четвертого порядка на частоте второй гармоники следующего вида [33]:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(4)cas}(2\omega) = D_3 \left\{ \chi_{1122}^{(3)}(2\omega; 2\omega, \omega, -\omega) \mathbf{E}(2\omega) (\mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}^*(\omega)) + \right. \\ \left. + \chi_{1212}^{(3)}(2\omega; 2\omega, \omega, -\omega) \mathbf{E}(\omega) (\mathbf{E}(2\omega) \mathbf{E}^*(\omega)) + \right. \\ \left. + \chi_{1221}^{(3)}(2\omega; 2\omega, \omega, -\omega) \mathbf{E}^*(\omega) (\mathbf{E}(2\omega) \mathbf{E}(\omega)) \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

Здесь D_3 — фактор вырождения частот (в данном случае $D_3 = 6$), $\chi_{1122}^{(3)}(2\omega; 2\omega, \omega, -\omega)$ и т. п. — соответствующие линейно-независимые компоненты тензора (электродипольной) нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка.

Другим возможным процессом, дающим вклад в эффективную нелинейную восприимчивость четвертого порядка является следующий:

1) на первом этапе имеет место самовоздействие волны основной частоты (за счет дипольной нелинейной восприимчивости третьего порядка), определяемое кубической нелинейной поляризацией вида:

$$P_i^{(3)}(\omega) = D_3 \chi_{ijkl}^{(3)D}(\omega; \omega, \omega, -\omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l^*(\omega), \quad (7a)$$

где D_3 — фактор частотного вырождения, $\chi_{ijkl}^{(3)D}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$ — компоненты тензора (электродипольной) нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка.

2) на втором этапе «каскада» происходит генерация поля второй гармоники (за счет нелинейной восприимчивости второго порядка) с участием волн основной частоты, частично модифицированных процессом самовоздействия, который определяется нелинейной поляризацией вида (7а). На этом этапе нелинейная поляризация, наведенная в среде на частоте второй гармоники, может быть записана в виде

$$P_i^{(4)cas}(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E'_j(\omega) E_k(\omega). \quad (8a)$$

Здесь $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ — компоненты тензора нелинейной оптической восприимчивости второго порядка, штрихом отмечен символ оптического поля основной частоты, модифицированного за счет эффекта самовоздействия (7а).

Самовоздействие, описываемое нелинейной поляризацией (7а), может проявляться в фазовой самомодуляции поля основной частоты, приводящей к уширению его спектра, в искажении фазового фронта световой волны, приводящем к самофокусировке/самомофокусировке светового пучка [34] и, в случае эллиптической поляризации входной волны, к самовращению эллипса поляризации. Из всех перечисленных последствий самовоздействия волны основной частоты в наших экспериментальных условиях мог играть наибольшую роль последний эффект.

Каскадная поляризация (8) может быть соизмеримой по величине с «прямой» поляризацией четвертого порядка (5). Записывая выражения (8) в декартовых координатах с учетом уравнения (6), можно получить выражения для «каскадных» нелинейностей четвертого порядка, которые мы здесь не приводим из-за их громоздкости.

Полная нелинейность четвертого порядка может быть представлена в виде

$$\chi_{ijklm}^{(4)}(2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) = \chi_{ijklm}^{(4)D}(2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega) + \chi_{ijklm}^{(4)cas}(2\omega; \omega, \omega, \omega, -\omega), \quad (9)$$

Предполагая изначально, что нелинейные восприимчивости являются комплексными величинами (ввиду возможного электронного резонанса, связанного с поглощением на одной или нескольких длинах волн, вовлеченных во взаимодействие), необходимо учитывать не только амплитуды, но и фазы отдельных составляющих, а также возможную интерференцию различных вкладов. Это обстоятельство успешно используется, например, в когерентной спектроскопии комбинационного рассеяния света (АСКР, или КАРС) [33] для анализа и разделения информативных когерентных вкладов в сигнал АСКР [35]. При этом необходимо принять во внимание, что помимо интерференции когерентных процессов одного порядка (электродипольных и магнитодипольных), возможна также и интерференция процессов, имеющих различные порядки нелинейности.

Предположим, что регистрируемый сигнал на частоте второй гармоники порожден двумя когерентными источниками, первый из которых является суммой вкладов, обусловленных нелинейными восприимчивостями $\chi^{(2)D}$, $\chi^{(2)M}$, $\chi^{(2)Q}$, а второй — нелинейной восприимчивостью $\chi^{(4)}$ («прямой» и «каскадной»). Излучение основной частоты с интенсивностью I_ω и комплексной амплитудой поля $E(\omega)$ индуцирует в среде две интерферирующие между собой волны нелинейной поляризации с комплексными амплитудами $P^{(2)}(2\omega) = \chi^{(2)} E^2(\omega)$ и $P^{(4)}(2\omega) = \chi^{(4)} E^3(\omega) E^*(\omega)$. Тогда величина амплитуды полной нелинейной поляризации среды может быть записана в виде

$$P_{NL}(2\omega) = P^{(2)}(2\omega) + P^{(4)}(2\omega), \quad (10)$$

где $P^{(2)}(\omega)$ определяется из соотношения (7), $P^{(4)}(2\omega)$ определяется суммой волн нелинейной поляризации (5), (8), (8а), а интенсивность сигнала второй гармоники $I_{2\omega} \propto |P_{NL}(2\omega)|^2$.

Строго говоря, зависимость интенсивности поля второй гармоники определяется не только нелинейной поляризацией $P_{NL}(2\omega)$ и, соответственно, нелинейными восприимчивостями («прямыми» и «каскадными»), но и линейными оптическими восприимчивостями на основной $\chi^{(1)}(\omega)$ и удвоенной $\chi^{(1)}(2\omega)$ частотах, поскольку от последних зависит величина «когерентной длины» при генерации второй гармоники. Последняя в наших экспериментах составляла $l_{coh} = \pi/\Delta k = \lambda_\omega/4(n_{2\omega} - n_\omega) \approx 15$ мкм при $\lambda_\omega = 820$ нм и $l'_{coh} \approx 5$ мкм при $\lambda_\omega = 590$ нм ($n_\omega, n_{2\omega}$ — показатели преломления раствора бактериородопсина на соответствующих частотах). Однако соответствующий фактор в выражении для интенсивности второй гармоники определяется оставшимися неизменными в процессе наших экспериментов линейными оптическими параметрами раствора и параметрами фокусировки пучка основной частоты, поэтому при описании зависимостей интенсивности второй гармоники от состояния поляризации и интенсивности волны основной частоты мы будем интересоваться лишь соответствующими зависимостями нелинейной оптической поляризации.

В общем случае комплексные нелинейные восприимчивости $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(4)}$ можно представить в виде $\chi^{(n)} = |\chi^{(n)}| \exp(i\alpha_n)$, где α_n — фазовый множитель, отражающий комплексный характер соответствующей величины. Для интенсивности сигнала второй гармоники в этом случае можно записать соотношение

$$I_{2\omega} \propto |P_{NL}(2\omega)|^2 \propto |\chi^{(2)}|^2 I_\omega^2 + 2|\chi^{(2)}||\chi^{(4)}| \cos \alpha I_\omega^3 + |\chi^{(4)}|^2 I_\omega^4, \quad (11)$$

где $\alpha = \alpha_4 - \alpha_2$ отражает фазовый сдвиг между комплексными значениями $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(4)}$.

Зависимость полного сигнала второй гармоники, определяемая соотношением (11), носит сложный характер, в ней присутствуют не только вклады второго и четвертого порядков, но также и интерференционный член, определяющий вклад, кубично зависящий от интенсивности исходного излучения. Заметим, что в зависимости от знака $\cos \alpha$ может иметь место как конструктивная, так и деструктивная интерференция. Из анализа экспериментально измеренной зависимости $I_{2\omega} = f(I_\omega)$ в работе [17] было установлено, что при $\lambda_\omega = 820$ нм $\alpha = 153 \pm 2^\circ$, так что $\cos \alpha = -0.89$ и интерференция имела деструктивный характер.

Более строгое рассмотрение требует учета тензорного характера величин нелинейных восприимчивостей, определяемых соотношениями (2)–(5) и (9). В этом случае наведенные нелинейные поляризации в выражении (10) являются векторными величинами, их направление и амплитуда будут зависеть от состояния поляризации исходного излучения. Тогда выражение (11) остается в силе, если под $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(4)}$ подразумеваются зависящие от состояния поляризации эффективные нелинейные восприимчивости соответствующих порядков. Полная интенсивность второй гармоники также будет иметь сложную поляризационную зависимость, причем характер последней будет определяться не только соотношением компонент тензоров нелинейных восприимчивостей, но и величиной интенсивности исходного излучения.

5. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего, следует отметить, что вид поляризационных зависимостей, приведенных на рис. 3 и 4, существенно отличается от соответствующих зависимостей, вытекающих из теории гиперрэлеевского рассеяния [36]. Действительно, в том случае, когда возбуждающее излучение имеет линейную поляризацию и ориентировано в плоскости, совпадающей с плоскостью максимального пропускания анализатора, интенсивность сигнала гиперрэлеевского рассеяния должна иметь максимальное значение, тогда как в наших экспериментах при достаточно больших значениях интенсивности нерезонансного возбуждающего излучения, а также при резонансном возбуждении максимум достигается при циркулярной поляризации. Аномально высокий уровень гиперрэлеевского рассеяния, наблюдавшийся в работах [19, 22], авторы связывают с когерентным характером излучения диполей, расположенных в одной и той же мембране, причем факт наличия максимума сигнала второй гармоники для круговой поляризации входного излучения отмечен как отличительная особенность такого взаимодействия [21, 22]. В этом случае интенсивность излучения второй гармоники пропорциональна квадрату количества молекул в отдельной мембране. В наших экспериментах характерный размер мембран был меньше в 10–20 раз, так что отдельные фрагменты содержали ~ 200 –500 молекул бактериородопсина. Более низкая концентрация молекул бактериородопсина соответствовала приблизительно такому же количеству фрагментов на единицу объема суспензии, как и в цитируемых работах. При этом эффективность процесса гиперрэлеевского рассеяния должна была бы снизиться примерно в 10^4 раз и быть за пределами чувствительности регистрирующей аппаратуры в наших экспериментах.

Необходимо также отметить еще два экспериментальных факта. При достаточно высокой интенсивности возбуждающего излучения (кривая 1 на рис. 3) интенсивность сигнала второй гармоники имеет разную величину для левой и правой круговой поляризации входного излучения, что, по-видимому, связано с хиральными свойствами исследуемой среды (здесь можно найти аналогию с линейным круговым дихроизмом). Кроме того, как показали наши эксперименты, для линейно поляризованного входного излучения излучение второй гармоники являлось эллиптически поляризованным (либо частично деполаризованным), причем наблюдался поворот главной оси эллипса поляризации от направления линейной поляризации входного излучения (можно провести аналогию с линейным оптическим вращением). Этот поворот, однако, нельзя объяснить линейным оптическим вращением на основной частоте, которое, как мы упоминали, было мало. Два данных факта не описываются расширенной теорией гиперрэлеевского рассеяния [21, 22], в рамках которой суспензия пурпурных мембран представляется центросимметричной средой.

Отметим другие основные особенности использовавшейся нами методики эксперимента. Процесс генерации второй гармоники наблюдался с помощью фемтосекундных лазерных импульсов, имевших высокую пиковую мощность (вплоть до $4 \cdot 10^6$ Вт) при относительно низкой средней мощности излучения (не более 200 мВт). Возбуждающее излучение имело относительно большую спектральную ширину ($\delta\lambda/\lambda \approx 10^{-2}$). Эксперимент проводился с использованием сфокусированных пучков, так что вовлеченные в процесс взаимодействия волны существенно отличались от плоских.

Теоретический анализ процесса генерации второй гармоники в гиротропной среде, состоящей из произвольно ориентированных хиральных молекул, требует учета локальных (электродипольных) нелинейных вкладов второго и четвертого порядков, а также

нелокальных (квадрупольных и магнитодипольных) вкладов второго порядка. Самый общий подход к формированию исходных принципов этого анализа изложен в предыдущем разделе. Однако более полный и детальный теоретический анализ взаимного действия всех указанных вкладов требует отдельного рассмотрения. В настоящем разделе мы хотим сконцентрироваться на качественном анализе основных характеристик зарегистрированных процессов.

Генерация второй гармоники монохроматического излучения, обусловленная нелинейной восприимчивостью второго порядка, запрещена даже в гиротропной изотропной среде [7]. При большой ширине исходного спектра в неколлинеарной геометрии становится существенным взаимодействие различных спектральных компонент возбуждающего излучения (генерация суммарных частот). В линейном приближении теории квадратичной нелинейности [28] можно ожидать, что эффективная величина электродипольной нелинейной восприимчивости второго порядка будет пропорциональна $\delta\lambda/\Delta\lambda$, где $\delta\lambda$ — спектральная ширина возбуждающего излучения, а $\Delta\lambda$ — отстройка длины волны λ возбуждающего излучения от максимума полосы поглощения. Магнитодипольная и квадрупольная восприимчивости имеют порядок малости d/λ , где d — характерный размер одиночной молекулы. С учетом параметров наших экспериментов видно, что локальные и нелокальные вклады второго порядка могут иметь сравнимые величины. Существенным отличием локальных и нелокальных нелинейностей является их различная чувствительность к симметрии среды и геометрии эксперимента. Нелинейная поляризация, наведенная в гиротропной среде за счет магнитодипольных и квадрупольных взаимодействий, одинакова для лево- и правополяризованного входного излучения, тогда как поляризация, наведенная за счет электродипольного взаимодействия, должна изменить свой знак при изменении знака «закрутки» поляризации световой волны. По-видимому, этим обстоятельством можно объяснить различие интенсивностей сигнала второй гармоники в поляризационных зависимостях на рис. 3 для $\varphi = 45^\circ$ и $\varphi = 135^\circ$: в первом случае различные вклады интерferируют конструктивно, во втором случае наблюдается деструктивная интерференция.

Приведенные на рис. 3 поляризационные зависимости меняют свой вид при изменении пиковой мощности нерезонансного воздействия на образец. Наибольшие изменения интенсивности сигнала второй гармоники происходят в случае линейно поляризованного входного излучения ($\varphi = 0^\circ$ и 180°). Данный экспериментальный факт может быть описан в терминах интерференционного взаимодействия оптических нелинейностей среды второго и четвертого порядков, определяемого соотношением (11): при увеличении интенсивности возбуждающего импульса вклад в сигнал второй гармоники нелинейности четвертого порядка увеличивается по сравнению с вкладом, возникающим за счет нелинейности второго порядка, причем интерференция различных вкладов носит деструктивный характер. Деструктивный характер интерференции процессов второго и четвертого порядков подтверждается и другими нашими измерениями [16, 17]. Зависимость интенсивности второй гармоники от интенсивности входного излучения при фемтосекундном возбуждении существенно отличалась от квадратичной в сторону уменьшения для достаточно больших интенсивностей возбуждения. При этом в поляризационных зависимостях, полученных в том же образце с использованием наносекундных импульсов отсутствовал «провал» при $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 180^\circ$, тогда как зависимость интенсивности второй гармоники от интенсивности возбуждения имела вид, близкий к квадратичному [17].

Переход к резонансным условиям возбуждения в наших экспериментах сопровож-

ждается возрастанием эффективности генерации второй гармоники для круговой поляризации входного излучения по сравнению с эффективностью преобразования линейно поляризованного излучения. Этот факт можно объяснить, приняв во внимание, что для процессов четвертого порядка играют роль резонансы не только на основной частоте и на частоте второй гармоники, но также и на промежуточных комбинационных частотах (в нашем случае — на частоте 3ω) [7]. Можно предположить, что в данном случае процессы, связанные с нелинейной восприимчивостью четвертого порядка, испытывают более эффективное усиление. При резонансном возбуждении с использованием наносекундных лазерных импульсов на длине волны $\lambda_\omega = 532$ нм нам не удалось зарегистрировать сигнал второй гармоники, что можно интерпретировать как снижение роли процессов второго порядка при переходе к резонансным условиям. Отсутствие различия в величине максимумов интенсивности сигнала второй гармоники для волн с правой и левой циркулярной поляризацией на рис. 4 также укладывается в рамки предположения о малости вклада нелинейных процессов второго порядка. Действительно, при переходе от правой циркулярной поляризации возбуждающего излучения к левой происходит смена знака амплитуды электрического поля второй гармоники, генерируемого за счет электродипольных нелинейных восприимчивостей (в том числе и четвертого порядка), связанных с хиральными свойствами среды. Поскольку в эксперименте регистрируется интенсивность второй гармоники, такая смена знака может отразиться на величине сигнала лишь в присутствии «опорного» сигнала той же частоты, не чувствительного к правой–левой циркулярной поляризации исходного излучения, каковым могло бы быть излучение второй гармоники, порожденное нелокальными вкладами второго порядка. Поэтому можно предположить, что представленная на рис. 4 зависимость отражает поляризационные свойства сигнала второй гармоники, генерируемой за счет электродипольной (локальной) нелинейной оптической восприимчивости исследуемого образца четвертого порядка в резонансных условиях возбуждения.

Таким образом, качественный анализ приведенных экспериментальных данных позволяет заключить, что наблюдаемый в наших экспериментах нелинейно-оптический сигнал на частоте второй гармоники может быть описан когерентной суперпозицией различных нелинейностей второго и четвертого порядков, магнито-, электродипольной и электроквадрупольной природы.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены зависимости интенсивности генерации второй гармоники в объеме мелкодисперсной суспензии пурпурных мембран, содержащих бактериородопсин, от состояния поляризации возбуждающего излучения с использованием лазерных импульсов фемтосекундной длительности. Фемтосекундные импульсы обладали достаточно большой пиковой мощностью и малой средней энергией, что позволило наблюдать нелинейно-оптические процессы, обусловленные нелинейной восприимчивостью не только второго, но и более высокого (четвертого) порядка без разрушения изучаемого объекта. При переходе к резонансным условиям возбуждения наблюдалось усиление эффективности преобразования излучения и увеличение роли нелинейных восприимчивостей высших порядков в процессе генерации второй гармоники.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фон-

да фундаментальных исследований (гранты № 96.02.16596, 96.03.34067). Laboratoire de Physico Chimie de l'Atmosphere является членом Centre d'Étude et de Recherche des Lasers et Application. А. В. Б., А. В. П., А. П. Ш. благодарят Université du Littoral, Dunkerque, France за предоставление позиций на период проведения экспериментов. Один из авторов (А. В. Б.) признателен фирме Samsung Electronics за частичную поддержку участия в совместном эксперименте. Авторы выражают благодарность А. Ю. Реснянскому (МГУ им. М. В. Ломоносова) и J. Burie (Université du Littoral, Dunkerque) за помощь в проведении экспериментов.

Литература

1. И. Р. Шен, *Принципы нелинейной оптики*, Наука, Москва (1989).
2. S. A. Akhmanov, N. I. Koroteev, and I. L. Shumay, *Nonlinear optical diagnostics of laser-excited semiconductor surfaces*, ed. by V. S. Letokhov, C. V. Shank, Y. R. Shen, and H. Walther, Harwood Academic Publishers, London (1989).
3. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, *Проблемы нелинейной оптики*, ВИНТИ, Москва (1964).
4. G. A. Reider and T. F. Heinz, *Photonic probes of surfaces*, ed. by P. Halevi, Elsevier Science, Amsterdam (1995), p. 415.
5. В. Коопманс, А.-М. Janner, Н. Т. Jonkman et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3569 (1993).
6. В. Коопманс, А. Анема, Н. Т. Jonkman et al., *Phys. Rev. B* **48**, 2759 (1993).
7. Н. И. Коротеев, *ЖЭТФ* **106**, 1260 (1994).
8. Л. Веллюз, М. Легран, М. Грожан, *Оптический круговой дихроизм. Принципы, измерения, применения*, Мир, Москва (1967).
9. А. Б. Рубин, *Биофизика*, Высшая Школа, Москва (1987).
10. J. D. Byers, H. I. Lee, T. Petralli-Mallow et al., *J. Phys. Chem.* **97**, 1383 (1993).
11. T. Verbiest, M. Kauranen, A. Persoons et al., *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9203 (1994).
12. J. J. Maki, M. Kauranen, and A. Persoons, *Phys. Rev. B* **51**, 51 (1995).
13. L. Hecht and L. Barron, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 525 (1994).
14. P. M. Rentzepis, J. A. Giordmaine, and K. W. Wecht, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 792 (1966).
15. А. Р. Шкуринов, А. В. Дубровский, и Н. И. Коротеев, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1085 (1993).
16. А. В. Балакин, D. Boucher, E. Fertein et al., (submitted to) *Opt. Comm.*
17. А. В. Балакин, Д. Буше, Н. И. Коротеев и др., *Письма в ЖЭТФ* **64**, 668 (1996).
18. P. K. Schmidt and G. W. Rayfield, *Appl. Opt.* **33**, 4289 (1994).
19. E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons et al., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3547 (1995).
20. Q. Song, C. Wan, and C. K. Johnson, *J. Phys. Chem.* **98**, 1999 (1994).
21. D. L. Andrews, P. Allcock, and A. A. Demidov, *Chem. Phys.* **190**, 1 (1995).
22. P. Allcock, D. L. Andrews, S. R. Meech et al., *Phys. Rev. A* **53**, 2788 (1996).
23. T. A. Ceska and R. Henderson, *J. Mol. Biol.* **213**, 539 (1990).
24. C. L. Tang and H. Rabin, *Phys. Rev. B* **3**, 4025 (1971).
25. D. L. Andrews, in *Modern nonlinear optics. Part. 2*, ed. by M. Evans and S. Kielich, Wiley, N. Y. (1993), p. 545.
26. G. Binning, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
27. N. I. Koroteev, in *Frontiers in Nonlinear Optics. The Sergei Akhmanov memorial volume*, ed. by H. Walther, N. Koroteev, and M. Scully, Inst. of Phys. Publishing, Bristol (1993), p. 228.
28. J. A. Giordmaine, *Phys. Rev. A* **138**, 1599 (1965).
29. G. Ashwell, G. Jefferies, D. G. Hamilton et al., *Nature* **375**, 385 (1995).
30. С. А. Ахманов, в сб. *Нелинейная спектроскопия*, под ред. Н. Бломбергена, Мир, Москва (1979), с. 323.

31. C. Flytzanis, in *Quantum Electronics, a Treatise*, v. 1, ed. by H. Rabin and C. L. Tang, Academic Press, N. Y. (1975), part A, p. 9.
32. C. Flytzanis and N. Bloembergen, in *Progress in Quantum Electronics*, ed. by J. H. Sanders and S. Stenholm, Pergamon Press, Oxford (1976), v. 4, part III, p. 271.
33. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света*, Наука, Москва (1981).
34. A. Brodeur, F. A. Ilkov, and S. L. Chin, *Optics Comm.* **129**, 193 (1996).
35. V. F. Kamalov, N. I. Koroteev, A. P. Shkurinov et al., *J. Phys. Chem.* **93**, 5645 (1989).
36. P. D. Maker, *Phys. Rev. A* **1**, 923 (1970).