

Исследование нелинейно-оптических характеристик различных сред методами z-сканирования и генерации третьей гармоники лазерного излучения

Р.А.Ганеев*, Н.В.Каманина**, И.А.Кулагин*, А.И.Рянянский***, Р.И.Тугушев*, Т.Усманов*

Методами z-сканирования и генерации третьей гармоники (ГТГ) исследованы нелинейно-оптические параметры коллоидных растворов металлов, полупроводниковых халькогенидных пленок, паров и растворов органических красителей, а также фуллерен-содержащих полиимидных пленок. Измерены нелинейные показатели преломления, нелинейные восприимчивости и коэффициенты нелинейного поглощения этих материалов на длинах волн излучения Nd:YAG-лазера и его второй гармоники ($\lambda = 1064$ и 532 нм, $\tau = 35$ пс). Результаты исследования оптического ограничения световых импульсов пикосекундной и наносекундной длительностей в этих средах показали, что появление длинноволнового крыла поглощения на конечных стадиях агрегации коллоидных металлов ведет к нелинейному поглощению пикосекундных импульсов. Методами ГТГ пикосекундного излучения измерены нелинейные восприимчивости $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ коллоидных металлов, фуллеренов и паров красителей и рассмотрено влияние процессов самодействия на ГТГ в этих средах.

Ключевые слова: нелинейно-оптическая рефракция, нелинейно-оптическое поглощение, нелинейные восприимчивости.

1. Введение

Исследование нелинейно-оптических процессов, связанных с самофокусировкой и самодефокусировкой в материалах, представляет большой научный и прикладной интерес. Материалы с высокими оптическими нелинейностями привлекательны с точки зрения их использования в различных целях – для оптического ограничения, оптического переключения и т. д. Исследование оптического ограничения (ОО) в разных материалах открывает новые возможности их применения в лазерных системах для управления параметрами последних и защиты от интенсивного лазерного излучения. Механизмы, определяющие ОО, имеют различную природу. В коллоидных металлах [1], фуллеренах и фталоцианинах [2] за него ответственно обратное насыщенное поглощение, обусловленное большим сечением поглощения с возбужденных уровней. Интенсивная нелинейная рефракция обуславливает ОО в неорганических кластерах [3], двухфотонное поглощение – в полупроводниковых структурах [4].

В проведенных ранее экспериментах по изучению нелинейно-оптических характеристик сред использовался высокочувствительный однолучевой метод z-сканирования [4, 5], с помощью которого определялись нелинейный показатель преломления, нелинейная восприимчивость и коэффициент нелинейного поглощения. Данный метод основан на исследовании изменения профиля интенсивности гауссова пучка в дальней зоне при перемещении

образца вдоль продольной оси z в области фокусировки. Другой метод изучения нелинейно-оптических свойств сред – преобразование частоты лазерного излучения. Исследования генерация второй гармоники и генерации третьей гармоники (ГТГ) являются одними из основных методов, позволяющих определять нелинейно-оптические восприимчивости материалов.

В настоящей работе перечисленные выше методы были использованы для изучения нелинейно-оптических параметров коллоидных растворов металлов (серебро, золото, платина, медь), халькогенидных пленок (As_2S_3 , $As_{20}S_{80}$, $2As_2S_3/As_2Se_3$, $3As_2S_3/As_2Se_3$), паров и растворов органических красителей (нафталин, паратерфенил, антрацен, пентацен и тетрацен), а также пленок и растворов фуллеренов (C_{60} и C_{70}).

2. Основные уравнения

Анализ нелинейно-оптического отклика сред проведен в рамках теории возмущения [6]. Ответственная за генерацию гармоник нелинейная восприимчивость третьего порядка $\chi_m^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) = \chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)/N$, где N – концентрация среды, была рассчитана в соответствии с известным соотношением

$$\begin{aligned} \chi_m^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) = \hbar^{-3} \sum_{ijk} d_{gi} d_{ij} d_{jk} d_{kg} \{ & (\omega_{ig} - \omega)^{-1} \\ & \times (\omega_{jg} - 2\omega)^{-1} [(\omega_{kg} - 3\omega)^{-1} + (\omega_{kg} + \omega)^{-1}] \\ & + (\omega_{jg} + 2\omega)^{-1} [(\omega_{ig} - \omega)^{-1} (\omega_{kg} + \omega)^{-1} \\ & + (\omega_{ig} + 2\omega)^{-1} (\omega_{kg} + 3\omega)^{-1}] \}, \end{aligned} \quad (1)$$

где ω_{gi} и d_{gi} – частота и матричный элемент оператора дипольного момента перехода; ω – частота основного излучения.

*НПО «Академприбор» АН Республики Узбекистан, 700143 Ташкент, Академгородок; e-mail: rganeev@mail.tps.uz

**НИИ лазерной физики Всероссийского центра «ГОИ им. С.И. Вавилова», Россия, 199034 С.-Петербург, Биржевая л., 16

***Самаркандский государственный университет, Узбекистан, 703004 Самарканд

Нелинейные восприимчивости третьего порядка, ответственные за эффект Керра ($\chi_k^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) = \chi_k^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)/N$), были получены из соотношения [7, 8]

$$\chi_k^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) = \hbar^{-3} \sum_{ijk} d_{gi} d_{ij} d_{jk} d_{kg} (C_{gi,gi,gk} - C_{ig,jg,kg}). \quad (2)$$

Здесь

$$C_{gi,gi,gk} = [(\omega_{kg} - \omega)^{-1} + (\omega_{kg} + \omega)^{-1}](\omega_{ig} - \omega)^{-1} \times (\omega_{jg} - 2\omega)^{-1} \pm (1 - \delta_{gi})[(\omega_{kg} - \omega)^{-1} + (\omega_{kg} + \omega)^{-1}] \times \omega_{jg}^{-1}(\omega_{jg} \pm \omega)^{-1} + \delta_{gi}[(\omega_{kg} - \omega)^{-1} + (\omega_{kg} + \omega)^{-1}](\omega_{ij} \pm \omega)^{-2}.$$

Для определения экспериментальных значений нелинейного показателя преломления n_2 использовались стандартные уравнения теории z -сканирования. Нормированная разность между максимумом и минимумом пропускания ΔT_{pv} и нелинейный фазовый сдвиг $\Delta\Phi_0$ связаны с n_2 следующими соотношениями [4]:

$$\Delta T_{pv} = 0.404(1 - S)^{0.25} |\Delta\Phi_0|, \quad (3)$$

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{\text{eff}}, \quad (4)$$

где I_0 – максимальная интенсивность излучения на оси z ; S – пропускание диафрагмы в случае схемы z -сканирования с ограничивающей диафрагмой; $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ – эффективная длина образца; α – коэффициент линейного поглощения; L – длина среды.

Коэффициент нелинейного поглощения β определялся из уравнений, описывающих нормированное пропускание в случае схемы z -сканирования с открытой диафрагмой:

$$T_0 = q_0^{-1} \ln(1 + q_0), \quad (5)$$

$$q_0(0) = q_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}, \quad (6)$$

где T_0 и q_0 – минимум нормированного пропускания в схеме с открытой диафрагмой и безразмерный параметр соответственно.

Анализ z -схемы с ограничивающей диафрагмой использовался для исследования ОО [4]. Положение образца в данном случае соответствовало минимуму пропускания (до фокуса – при самофокусировке, после фокуса – при самодефокусировке), когда влияние двухфотонного поглощения и обратного насыщенного поглощения было пренебрежимо мало. В этом случае минимум пропускания T_v пропорционален интенсивности лазерного излучения и нелинейной восприимчивости третьего порядка:

$$T_v = \beta I_0 \chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega), \quad (7)$$

где β – параметр, не зависящий от интенсивности излучения.

При анализе нелинейного отклика сред исследовалось также преобразование частоты лазерного излучения. Исследования генерации гармоник позволили определить нелинейные восприимчивости, ответственные за данный процесс, и учесть влияние керровских нелиней-

ностей [9]. В случае слабой фокусировки основного излучения (длина среды L намного меньше конфокального параметра пучка b) использовалось следующее уравнение для интенсивности излучения третьей гармоники:

$$I_{3\omega} = \gamma^2 L^2 I_{10}^3 \exp\left(-6k_1 \frac{r^2}{b}\right) \frac{\sin^2 \Delta(L, r)}{\Delta^2(L, r)}. \quad (8)$$

Здесь $\gamma = 24\pi^3 \chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)/(n_1^3 n_3^2 c \lambda_1)$; $\Delta(L, r) = 2L/b - \rho - \varphi$; $\rho = L\Delta k/2$ – нормированная величина фазовой расстройки; r – полярная координата; $\varphi = 72\pi L \Delta \chi_k \times I_{10} \exp(-2k_1 r^2/b)$; $\Delta k = 3k_1 - k_3$; $\Delta \chi_k = \chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)/2 - n_1 \chi^{(3)}(-\omega, 3\omega, -3\omega, \omega)/n_3$ – параметр, характеризующий разность керровских нелинейностей, ответственных за изменение показателей преломления на основной частоте и частоте гармоники в поле основного излучения; λ_i , k_i и n_i – длина волны, волновое число и показатель преломления на частоте i -го излучения; I_{10} – максимальная интенсивность преобразуемого излучения в плоскости перетяжки. Соотношение (8) использовалось для расчета значения $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$.

Исследования явлений, связанных с модуляцией показателя преломления среды в процессе преобразования частоты лазерного излучения, представляют как научный, так и практический интерес. С одной стороны, данный процесс ограничивает коэффициент преобразования при генерации гармоник, но с другой позволяет применять новые подходы для получения эффективной генерации гармоник. В частности, в случае жесткой фокусировки в газовых средах высокочастотный эффект Керра приводил к изменению условий оптимального фазового согласования и замедлению роста интенсивности третьей гармоники (ТГ) с увеличением интенсивности накачки [6].

Возможна и обратная ситуация, когда для сред с соответствующим соотношением между линейной и нелинейной фазовыми расстройками с ростом интенсивности накачки эффективность преобразования частоты увеличивается вследствие влияния нелинейной фазовой расстройки [10]. Следует отметить, что существует другая возможность генерации гармоник – на нелинейностях высших порядков. В этом случае при малых концентрациях среды сигнал гармоники должен быть пропорционален квадрату ее концентрации. С другой стороны, если генерация гармоники осуществляется под влиянием керровских нелинейностей, то сигнал должен быть пропорционален концентрации в четвертой степени.

3. Схема и методика экспериментов

В экспериментах использовался пикосекундный Nd:YAG-лазер. Одиночный импульс ($\tau = 35$ пс) усиливался до энергии 2.4 мДж. Исследовались нелинейно-оптические характеристики образцов на длине волны генерации Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм) и его второй гармоники ($\lambda = 532$ нм). Преобразование излучения во вторую гармонику осуществлялось в кристалле KDP. Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 25 см. Образцы (пятимиллиметровые кварцевые кюветы с растворами или пленки полиимида с фуллеренами, а также пленки полупроводников) двигались с помощью столика, обеспечивающего микроперемещение вдоль оси z , проходя через область фокусировки. Размеры сфокусированного излучения в зоне перетяжки

составляли 150 мкм на длине волны 1064 нм и 100 мкм – на длине волны 532 нм. При этом максимальная интенсивность излучения для первой и второй гармоник составляла 4×10^{11} и 8×10^{10} Вт/см² соответственно.

Энергия излучения импульсов измерялась калиброванным фотодиодом ФД-24К и регистрировалась цифровым вольтметром В4-17. Для изменения энергии лазерного излучения использовались калиброванные нейтральные фильтры. На расстоянии 150 см от зоны фокусировки устанавливалась диафрагма $\varnothing 1$ мм (так называемая схема с ограничивающей диафрагмой), пропускавшая $\sim 3\%$ лазерного излучения. За диафрагмой помещался фотодиод ФД-24К, сигнал с которого направлялся на цифровой вольтметр В4-17. Для устранения влияния нестабильности выходных энергетических характеристик лазера на результаты измерения сигнал прошедшего через диафрагму излучения нормировался на сигнал, регистрируемый первым фотодиодом. Каждая точка на экспериментальных графиках, приведенных ниже, усреднена по 20 импульсам.

Схема с ограничивающей диафрагмой позволяла определять как знак, так и значение n_2 растворов и пленок, а также их нелинейные восприимчивости $\chi^{(3)}$. Для нахождения коэффициента β диафрагма убиралась, и измерялась зависимость пропускания растворов и пленок от их положения относительно точки фокусировки излучения (так называемая схема с открытой диафрагмой). Для определения зависимости пропускания исследуемых образцов от интенсивности лазерного пучка детектор, измеряющий прошедшее через них излучение, имел достаточно большую апертуру и располагался на таком расстоянии от точки фокусировки, которое позволяло зарегистрировать все прошедшее через образцы излучение. Таким образом, анализ изменения пропускания образцов, измеренного в схеме с открытой диафрагмой, позволял определять коэффициент нелинейного поглощения.

В качестве источника наносекундных импульсов использовался Nd:YAG-лазер с модуляцией добротности ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 28$ нс, $E = 18$ мДж). Максимальная интенсивность в фокусе составляла 8×10^9 Вт/см² при фокусировке излучения линзой с фокусным расстоянием 20 см (диаметр перетяжки 100 мкм). Временные характеристики наносекундного излучения, проходящего через кювету и диафрагму, измерялись коаксиальным фотоумножителем и осциллографом. Размерные характеристики агрегатов серебра и золота определялись при помощи электронного микроскопа.

В экспериментах по ГТГ излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 25 см в исследуемые образцы. Излучение накачки регистрировалось калиброванным фотодиодом ФД-24К и цифровым вольтметром В4-17. Преобразованное излучение ($\lambda = 354.7$ нм) отфильтровывалось фильтром УФС-2 от излучения накачки и направлялось в дифракционный спектрограф ДФС-452. На его выходе устанавливался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106, сигнал с которого направлялся на цифровой вольтметр В4-17. Для калибровки измерения абсолютных значений эффективности преобразования лазерное излучение преобразовывалось в кристаллах KDP в излучение второй и третьей гармоник. Энергия третьей гармоники (ТГ) измерялась калориметром после прохождения излучения через кювету. Далее производилось соответствующее ослабление излучения ТГ с использованием калиброванных фильтров. С помощью па-

раметра пропускания излучения через спектрограф определялся калибровочный фактор между энергией ТГ и сигналом, измеряемым ФЭУ.

Методика приготовления коллоидных растворов была следующей. Для приготовления коллоидного золота 15 мл 1%-ного раствора цитрата натрия добавляли к 300 мл нагретого раствора HAuCl_4 (35 мг соли в бидистиллированной воде). Далее в течение 30 мин раствор выпаривали до 1/3 всего объема, после чего охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали. Исходным веществом для приготовления стандартного коллоидного раствора являлась металлическая платина. При нагревании 0.1 г платины растворяли в нескольких миллилитрах смеси азотной и соляной кислот и затем выпаривали. Далее добавляли 5 мл концентрированной соляной кислоты и 0.1 г хлорида натрия и снова выпаривали. Сухой остаток растворяли в 20 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. В 1 мл полученного раствора содержался 1 мг платины.

Для приготовления стандартного раствора коллоидной меди 4 г CuSO_4 растворяли в одном литре дистиллированной воды. В этом случае 1 мл раствора содержал 1 мг меди. Для приготовления стандартного раствора серебра 20 мг колларгола растворяли в 200 мл бидистиллированной воды. Далее его нагревали до приобретения раствором желтого цвета. Размеры кластеров металлов варьировались в зависимости от степени агрегации и, согласно электронно-микроскопическому анализу, составляли от 10 до 60 нм.

Образцы на основе фуллеренов состояли из пленок полиимида с добавлением C_{70} ($L = 1$ мкм) и растворов C_{60} и C_{70} в толуоле. Весовая концентрация C_{70} в пленках составляла 0.2 и 0.5 %, в то время как в растворах – 0.05 и 0.5 % в случае C_{60} , а также 0.1 и 1 % в случае C_{70} .

В качестве полупроводниковых образцов, использовались пленки As_2S_3 , $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$, $2\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{Se}_3$, $3\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{Se}_3$ толщиной 10 мкм. Длина волны излучения ($\lambda = 1064$ или 532 нм) соответствовала интервалу энергий $E_g/2 < \hbar\omega < E_g$, где E_g – ширина запрещенной зоны; $\hbar\omega$ – квант энергии излучения.

Растворы паратерфенила и нафталина в толуоле использовались для исследования керровской нелинейной восприимчивости.

4. Керровские нелинейные восприимчивости и нелинейные показатели преломления коллоидных растворов металлов, фуллеренов и органических красителей

Ниже представлены результаты исследований коллоидных растворов металлов на начальных этапах агрегации. На рис.1,а приведены характерные зависимости нормированного пропускания T образцов в схеме с ограничивающей диафрагмой от положения кюветы с раствором коллоидного золота относительно точки фокусировки в поле пикосекундных импульсов ($\lambda = 1064$ нм и 532 нм). Аналогичные зависимости были получены и для других коллоидных растворов. За исключением раствора золота, все коллоидные растворы имели положительные значения нелинейного показателя преломления. Неизменными оставались знаки нелинейностей и на длине волны 532 нм, за исключением раствора меди, где нелинейный показатель преломления изменял свой знак с положительного на отрицательный. Наблюдаемые зависимости

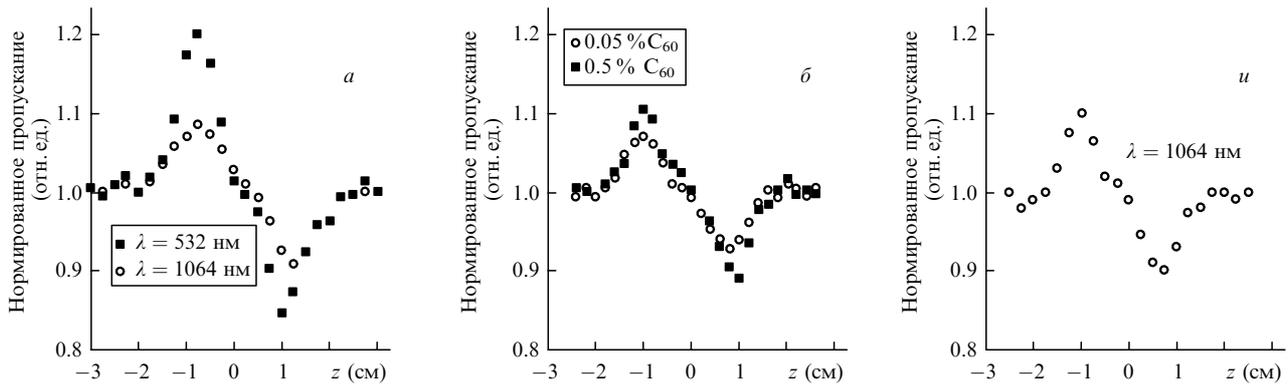


Рис. 1. Зависимости нормированного пропускания от положения образцов в схеме с ограничивающей диафрагмой для коллоидного золота (а), растворов фуллеренов в толуоле (б) и раствора паратерфенила в толуоле (в).

обусловлены влиянием керровских нелинейностей в поле сильного электромагнитного излучения.

В экспериментах с пикосекундными импульсами интенсивность в фокусе подбиралась таким образом, чтобы ни на поверхности, ни в объеме кюветы не происходило оптического пробоя. Так, для раствора коллоидного золота использовалась интенсивность $I \leq 4 \times 10^{11}$ Вт/см², которая была ниже порога оптического пробоя, определенного как 8×10^{11} Вт/см² (при $\lambda = 1064$ нм). Для расчета нелинейно-оптических параметров коллоидных металлов использовались уравнения (3), (4). В частности, нелинейный показатель преломления n_2 коллоидного золота составил -1.82×10^{-14} ед. СГСЭ на длине волны $\lambda = 1064$ нм и -1.96×10^{-13} ед. СГСЭ на длине волны $\lambda = 532$ нм. Нелинейная восприимчивость $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$ была равна -2.5×10^{-15} и -2.7×10^{-14} ед. СГСЭ на длинах волн $\lambda = 1064$ и 532 нм. Последнее находится в хорошем соответствии с аналогичным значением $\chi^{(3)}$, полученным в [11]. Нелинейные восприимчивости для растворов Ag, Pt и Cu определялись так же. Измеренные значения нелинейного показателя преломления и нелинейной восприимчивости для двух длин волн представлены в табл.1.

Исследования нелинейно-оптических параметров коллоидных металлов были проведены и в поле наносекундных импульсов. Так, на длине волны 1064 нм $\chi^{(3)} = 1.5 \times 10^{-12}$, 3.3×10^{-12} и 2.4×10^{-12} ед. СГСЭ для Ag, Pt и Cu соответственно, что на 2–3 порядка превышает аналогичные значения при возбуждении пикосекундными импульсами. В случае наносекундных импульсов наблюдалось изменение временного распределения импульса при прохождении излучения через образец и диафрагму [12]. Данное обстоятельство свидетельствует о тепловой природе нелинейности. Низкие нелинейные восприимчивости образцов можно объяснить тем, что в данной серии экспериментов использовались неагрегированные растворы. Зависимость нелинейно-оптических параметров

коллоидных растворов от степени агрегации анализируется в [12].

На рис.1,б представлены зависимости пропускания кюветы с растворами C₆₀ в толуоле от положения кюветы относительно точки фокусировки для длин волн первой и второй гармоник пикосекундного лазера. (Аналогичные зависимости были получены и для растворов и пленок C₇₀.) Видно, что у всех образцов нелинейный показатель преломления имеет отрицательный знак. Для 0.5%-ного раствора C₆₀ в толуоле $n_2 = -1.3 \times 10^{-12}$ ед. СГСЭ, для раствора C₆₀ параметр $\chi^{(3)} = -1.8 \times 10^{-13}$ ед. СГСЭ на длине волны $\lambda = 1064$ нм. Исследование нелинейного поглощения показало наличие последнего только у раствора C₆₀. Более детально механизмы нелинейного поглощения будут проанализированы в разд.5. В табл.2 представлены результаты исследования нелинейного показателя преломления и нелинейной восприимчивости пленок и растворов фуллеренов для $\lambda = 1064$ нм.

Ниже приведены результаты исследований нелинейной восприимчивости третьего порядка и нелинейного показателя преломления ряда органических красителей (нафталин, паратерфенил, антрацен, пентацен и тетрацен). Керровская нелинейная восприимчивость третьего порядка единичной молекулы рассчитывалась с помощью уравнений (1) и (2). Рассчитанные значения $\chi_k^{(3)}$ и n_2/N для различных органических красителей представлены в табл.3. Для сравнения с теоретическими расчетами нами были проведены измерения $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$ и n_2 раствора паратерфенила в толуоле с помощью z-сканирования. На рис.1,в показана характерная зависимость $T(z)$ для раствора паратерфенила в толуоле. Для расчета нелинейно-оптических характеристик $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$ и n_2 паратерфенила ($\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) = n_2 \times n_0/3\pi$; n_0 – линейный показатель преломления) исполь-

Табл.2. Нелинейно-оптические характеристики пленок и растворов фуллеренов ($\lambda = 1064$ нм).

Среда	n_2 (10^{-11} ед. СГСЭ)	$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, \omega)$ (10^{-12} ед. СГСЭ)
Полиимидная пленка, содержащая 0.2 % C ₇₀	-120	-166
Полиимидная пленка, содержащая 0.5 % C ₇₀	-140	-223
0.1 %-ный раствор C ₇₀ в толуоле	-0.05	-0.069
0.5 %-ный раствор C ₆₀ в толуоле	-0.13	-0.18

Табл.1. Нелинейные показатели преломления и нелинейные восприимчивости коллоидных металлов.

Металл	n_2 (10^{-14} ед. СГСЭ)		$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, \omega)$ (10^{-15} ед. СГСЭ)	
	$\lambda = 1064$ нм	$\lambda = 532$ нм	$\lambda = 1064$ нм	$\lambda = 532$ нм
Au	-1.82	-19.6	-2.51	-27
Ag	3.4	10.2	4.7	14
Cu	4.2	-13.8	5.8	-19
Pt	1.13	8.8	1.56	12.1

Табл.3. Керровские нелинейности и нелинейные показатели преломления органических красителей ($\lambda = 1064$ нм).

Органический краситель	$\chi_k^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, \omega)$ (ед. СГСЭ)	n_2/N (ед. СГСЭ)
Нафталин	1.54×10^{-33}	9×10^{-33}
Антрацен	1.08×10^{-31}	6×10^{-31}
Тетрацен	5×10^{-29}	3×10^{-28}
Пентацен	-2.46×10^{-29}	-1.5×10^{-28}
Паратерфенил	-4.15×10^{-30}	-2.5×10^{-29}

зовались соотношения (3), (4). Измеренные нелинейная восприимчивость $\chi_k^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$ и нелинейный показатель преломления n_2 паратерфенила составили соответственно $(-1 \pm 0.5) \times 10^{-30}$ и $(-3 \pm 1.5) \times 10^{-10}$ ед. СГСЭ при концентрации $N = 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Сравнение экспериментальных данных и теоретических значений керровской нелинейной восприимчивости и нелинейного показателя преломления исследованных органических красителей показало их удовлетворительное совпадение. Различие в значениях $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$ и n_2 , измеренных экспериментально и рассчитанных по модели свободных электронов, может быть обусловлено как неопределенностью в вычислении ряда дипольных моментов, так и влиянием растворителя на полученные экспериментальные результаты.

Наши расчеты показали, что некоторые из исследованных веществ (тетрацен, паратерфенил, пентацен) обладают значительными керровскими нелинейностями, которые могут оказать существенное влияние на протекание процессов преобразования частоты излучения в этих средах. При этом возможно значительное отклонение от условий фазового синхронизма между волнами накачки и гармоники, обусловленное изменением показателя преломления на этих частотах под действием мощного лазерного излучения. Учет данного фактора позволяет рассчитать оптимальные условия фазовой расстройки между взаимодействующими волнами в процессах преобразования частоты лазерного излучения в органических красителях.

Как уже отмечалось, поиск новых сред с большими керровскими нелинейностями обусловлен возможностью использования последних в качестве оптических ограничителей. В связи с этим может представлять интерес полученный нами нелинейный показатель преломления пентацена ($n_2 = -7.5 \times 10^{-9}$ ед. СГСЭ при концентрации $N = 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$). В определенном сочетании с другими веществами данная среда с ее ярко выраженной предрасположенностью к значительной самодефокусировке может быть использована в качестве эффективного оптического ограничителя.

5. Оптическое ограничение в фуллеренах, коллоидных металлах и полупроводниках

Большинство исследований по ОО в фуллеренах C_{60} и C_{70} было проведено ранее для импульсов наносекундной длительности на длине волны $\lambda = 532$ нм [2]. Ниже приведены экспериментальные результаты данного процесса для пикосекундных импульсов на длинах волн $\lambda = 1064$ и 532 нм. На рис.2,а дана зависимость нормированного пропускания от интенсивности лазерного излучения на $\lambda = 1064$ нм. Следует отметить, что в данном случае

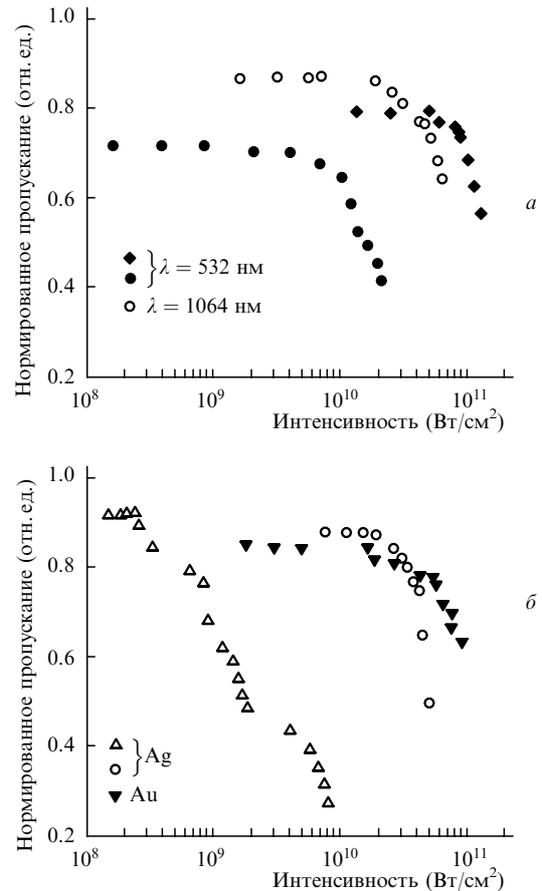


Рис.2. Зависимости нормированного пропускания растворов фуллеренов для 0.5 %-ного раствора C_{60} (○), 0.05 %-ного раствора C_{60} (●) и 0.1 %-ного раствора C_{70} (◆) в случае пикосекундного излучения (а) и растворов коллоидных металлов при пикосекундном (▼, ○) и наносекундном (△) излучении (б).

процесс ОО имеет место только для раствора C_{60} , в то время как для раствора C_{70} заметного изменения в пропускании излучения с этой длиной волны не наблюдалось. На рис.2,а приведены также аналогичные зависимости для растворов C_{60} и C_{70} на длине волны 532 нм. В этом случае ОО наблюдалось для всех исследуемых образцов.

Исследование концентрационных зависимостей показало линейный рост ОО с увеличением концентрации растворов фуллеренов. Для 0.5 %-ного раствора C_{60} на $\lambda = 1064$ нм коэффициент нелинейного поглощения составил $1.5 \times 10^{-10} \text{ см/Вт}$. Отсутствие заметного нелинейного поглощения в пленках и растворах C_{70} объясняется тем, что резонансные линии C_{70} лежат в УФ области, а это снижает вероятность двухфотонного поглощения излучения с $\lambda = 1064$ нм. Для случая же C_{60} резонансная линия находится в районе 565 нм, что обеспечивает возможность двухфотонного поглощения. Коэффициенты нелинейного поглощения составили $2.2 \times 10^{-10} \text{ см/Вт}$ (0.5 %-ный раствор C_{60} , $\lambda = 532$ нм) и $4.5 \times 10^{-11} \text{ см/Вт}$ (0.1 %-ный раствор C_{70} , $\lambda = 532$ нм).

Исследования показали, что нелинейное поглощение является результатом обратного насыщенного поглощения (из-за большего поглощения с возбужденного состояния по сравнению с поглощением с основного состояния) на длине волны $\lambda = 532$ нм и результатом совместного влияния двухфотонного поглощения и обратного

насыщенного поглощения на длине волны $\lambda = 1064$ нм для случая раствора C_{60} (см. [13]).

Оптическое ограничение в коллоидных металлических структурах было рассмотрено ранее с использованием излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм) [11]. Ниже представлены результаты исследований этого процесса в коллоидных металлах на длине волны 1064 нм как для пикосекундных, так и для наносекундных импульсов. В случае пикосекундных импульсов исследования проводились с агрегированными растворами золота и серебра. Как уже отмечалось, оптические и нелинейно-оптические характеристики агрегированных растворов обуславливаются динамикой изменения спектра поглощения. Зависимости нормализованного пропускания от интенсивности излучения для агрегированных серебра и золота представлены на рис.2,б. Следует отметить, что на начальных этапах агрегации растворы не проявляли свойства ОО.

Исследования нелинейного поглощения в z-схеме с открытой диафрагмой показали его наличие только на конечных этапах агрегации. Пики плазмонных резонансов в случае агрегированных растворов были расположены в области 565 нм для золота и 580 нм для серебра, в то время как в случае неагрегированных растворов они находились для этих металлов в области 525 нм и 415 нм соответственно. Коэффициенты нелинейного поглощения β коллоидного золота составили 9.8×10^{-13} см/Вт ($\lambda = 1064$ нм) и 9.4×10^{-12} см/Вт ($\lambda = 532$ нм). В случае наносекундных импульсов ОО имело место как для агрегированных, так и для неагрегированных растворов. Исследовалась также динамика этого процесса в различных агрегатных состояниях коллоидного серебра для пико- и наносекундных импульсов, особенности которой изложены в [12].

Результаты измерений показали, что для некоторых халькогенидных пленок нелинейный показатель преломления имеет достаточно высокие значения. Так, для $As_{20}S_{80}$ параметр $n_2 = 1.3 \times 10^{-8}$ ед. СГСЭ ($\lambda = 532$ нм). Наибольшее значение n_2 наблюдалось у пленки $2As_2S_3/As_2Se_3$ (-2.6×10^{-8} ед. СГСЭ, $\lambda = 1064$ нм). Значения n_2 были определены на основе экспериментальных параметров (ΔT_{pr} , α , L) и линейного показателя преломления пленок халькогенидов.

Изучение двухфотонного поглощения в полупроводниковых структурах показали его наличие у всех рассматриваемых образцов. На рис.3 приведены результаты исследования нормированного пропускания в зависимости

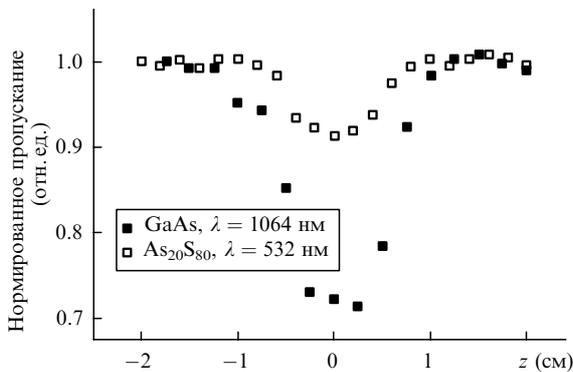


Рис.3. Зависимости нормированного пропускания от положения пластины GaAs и пленок халькогенидов $As_{20}S_{80}$ в схеме с открытой диафрагмой на разных длинах волн.

сти от положения пленки $As_{20}S_{80}$ в схеме с открытой диафрагмой. Здесь же для сравнения приведена аналогичная зависимость для пластины GaAs толщиной 0.4 мм при интенсивности излучения в точке фокусировки 1.3×10^9 Вт/см². Основной вклад в поглощение при данной интенсивности был обусловлен нелинейным поглощением. В исследованных халькогенидных пленках линейное поглощение было незначительным. Так, например, для As_2S_3 коэффициент линейного поглощения составил 0.095 см⁻¹ на $\lambda = 1064$ нм.

Для GaAs коэффициент нелинейного поглощения β был равен 31×10^{-9} см/Вт, что находится в хорошем соответствии с измеренными ранее значениями (26×10^{-9} см/Вт [14]). Измеренные значения β халькогенидных пленок $As_{20}S_{80}$ ($\beta = 3 \times 10^{-6}$ см/Вт, $\lambda = 532$ нм, $I_0 = 4 \times 10^8$ Вт/см²) и $3As_2S_3/As_2Se_3$ ($\beta = 10^{-7}$ см/Вт, $\lambda = 1064$ нм, $I_0 = 7 \times 10^8$ Вт/см²) показывают, что тонкие пленки халькогенидов обладают большими коэффициентами нелинейного поглощения.

Экспериментальное исследование ОО в полупроводниках проводилось, как и в случае исследования нелинейного поглощения, с использованием схемы с открытой диафрагмой. Положение образца соответствовало минимуму пропускания, т. е. он располагался в точке фокусировки. Оптическое ограничение в данном случае было обусловлено влиянием двухфотонного поглощения. Наибольшее ограничение наблюдалось для As_2S_3 (в 25 раз). Как отмечалось выше, процесс двухфотонного поглощения в полупроводниках сопровождается появлением свободных носителей, также вносящих свой вклад в нелинейный характер распространения излучения в этих средах. Данный эффект нашел применение при использовании полупроводников (GaAs, GaP, CdSe) в качестве пассивных элементов в генераторах протяженных цугов импульсов с пассивной отрицательной обратной связью [15, 16]. Последние не только предельно просты в реализации, но и позволяют генерировать компрессированные пикосекундные импульсы со стабильными энергетическими и временными характеристиками, что, в свою очередь, является важным и необходимым условием проведения нелинейно-оптических исследований. Наши исследования показали, что ряд халькогенидных пленок ($2As_2S_3/As_2Se_3$, $3As_2S_3/As_2Se_3$) перспективен для использования в качестве подобных внутрирезонаторных элементов для сжатия пикосекундных лазерных импульсов.

6. Преобразование частоты лазерного излучения в органических красителях, фуллеренах и коллоидных металлах

Органические красители (нафталин, антрацен, тетрацен, пентацен и паратерфенил) были выбраны в качестве нелинейных сред для исследования процесса ГТГ. У первых четырех молекул число сопряженных связей $j = 5, 7, 9$ и 11 соответственно. Для расчета нелинейных восприимчивостей органических красителей использовалась модель свободного электрона. Так, для нафталина рассчитанная нелинейная восприимчивость $\chi_m^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) = 0.42 \times 10^{-33}$ ед. СГСЭ.

ГТГ в изотропных средах наряду с прямым процессом ($\omega + \omega + \omega \rightarrow 3\omega$) может реализоваться и по каналу генерации разностной частоты ($\omega + \omega + \omega + \omega - \omega \rightarrow 3\omega$). Для последнего канала по аналогичной методике была также рассчитана нелинейная восприимчивость пя-

Табл.4. Нелинейные восприимчивости третьего и пятого порядков, ответственные за ГТГ в органических красителях ($\lambda = 1064$ нм).

Органический краситель	λ (нм)	$\chi_m^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ (ед. СГСЭ)	$\chi_m^{(5)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega, -\omega)$ (ед. СГСЭ)
Нафталин	0.7	0.42×10^{-34}	1.3×10^{-46}
Антрацен	0.98	2.8×10^{-33}	6×10^{-44}
Тетрацен	1.26	7.4×10^{-31}	2.85×10^{-40}
Пентацен	1.54	1.66×10^{-30}	9.6×10^{-39}
Паратерфенил	1.4	2.35×10^{-30}	7×10^{-38}

того порядка. Нелинейная восприимчивость $\chi_m^{(5)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega, -\omega)$ составила для нафталина 1.3×10^{-46} ед. СГСЭ.

Результаты расчетов нелинейных восприимчивостей третьего и пятого порядков для ГТГ в ряде паров органических красителей приведены в табл.4. Обратим внимание на довольно большие значения $\chi_m^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ паратерфенила и пентацена (2.35×10^{-30} и 1.66×10^{-30} ед. СГСЭ), сравнимые с нелинейностями атомов щелочных металлов. Анализ полученных результатов показывает, что рост длины сопряженной связи молекул ведет к значительному увеличению нелинейных восприимчивостей, ответственных за генерацию гармоник преобразуемого излучения.

Далее мы коротко опишем основные результаты исследований ГТГ в парах нафталина [17]. Максимальное преобразованное излучение (коэффициент преобразования 10^{-8}) наблюдалось при 170°C . Одним из наиболее возможных каналов ГТГ в данном случае являлась генерация разностной частоты в шестифотонном процессе по каналу $\omega + \omega + \omega + \omega - \omega \rightarrow 3\omega$. Аналогичная генерация разностной частоты наблюдалась ранее при ГТГ в парах нафталина по каналу $2\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 3\omega$ [18]. Отметим, что генерация разностной частоты возможна как для положительных, так и для отрицательных значений Δk , т. е. данный процесс может наблюдаться в средах как с нормальной, так и с аномальной дисперсией. Оптимальные условия для данного процесса выполняются при $b\Delta k = -0.2$ (b – конфокальный параметр). Согласно экспериментальным данным [17], $\chi_m^{(5)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega, -\omega) = 10^{-48}$ ед. СГСЭ.

Ниже представлены результаты исследования ГТГ в пленках полиимида, содержащих фуллерен C_{70} . На рис.4 показаны зависимости сигнала ТГ от интенсивности основного излучения накачки для пленки с содержанием 0.5 % C_{70} . Наклон данной зависимости для этой пленки подчинялся кубическому закону до интенсивности $I = 5 \times 10^{10}$ Вт/см². При дальнейшем росте интенсивности наблюдалось отклонение от кубической зависимости, предсказываемой в рамках теории генерации нечетных гармоник в условиях преобразования волны с плоским фазовым фронтом. Расчеты с учетом измеренных значений показали, что нелинейная рефракция влияет на выполнение условий фазового согласования при ГТГ и ответственна за отклонение от кубического закона зависимости $I_{3\omega}(I_\omega)$ (рис.4, сплошная линия). В случае с пленкой с 0.2 % C_{70} наклон зависимости $I_{3\omega}(I_\omega)$ составил 2.8 на всем интервале исследуемых интенсивностей. Максимальные коэффициенты преобразования для пленок с 0.2 % и 0.5 % C_{70} составили соответственно 10^{-6} и 6×10^{-6} . В чистой пленке полиимида сигнал ТГ не наблюдался. ГТГ в пленках с фуллереном C_{70} детально описана в [19].

Исследование ГТГ в коллоидных металлах было про-

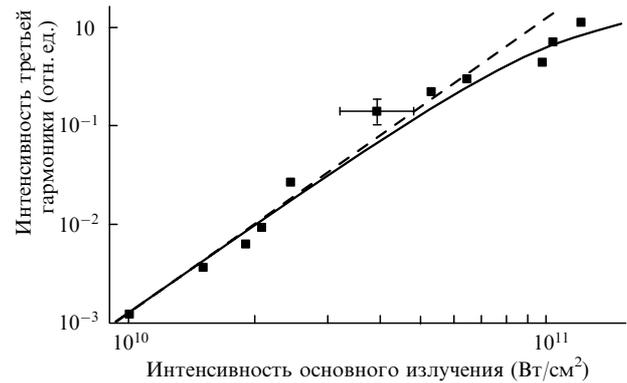


Рис.4. Кубическая (штриховая линия) и экспериментальная (сплошная линия) зависимости интенсивности третьей гармоники от интенсивности основного излучения для полиимидных пленок, содержащих 0.5 % C_{70} .

ведено с целью определения нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ в УФ области спектра и изучения ограничивающих факторов, влияющих на процесс преобразования. Наклон зависимости $I_{3\omega}(I_\omega)$ составил 2.8 на всем интервале исследованных интенсивностей, что было близко к теоретически ожидаемому результату. Максимальные коэффициенты преобразования накачки для коллоидной платины и меди были равны соответственно 7×10^{-7} и 3×10^{-7} . Нелинейные восприимчивости коллоидных растворов Pt и Cu в наших экспериментальных условиях составили 2×10^{-14} и 10^{-14} ед. СГСЭ соответственно.

Мы исследовали влияние квадратичного эффекта Керра на фазовые характеристики процесса ГТГ с учетом ранее измеренных значений нелинейных показателей преломления растворов Pt и Cu. Теоретический анализ показал, что при данной интенсивности излучения нелинейная добавка к показателю преломления не должна сказываться на ходе кубической зависимости $I_{3\omega}(I_\omega)$.

7. Заключение

Таким образом, с использованием методов z-сканирования и ГТГ нами были проведены исследования нелинейно-оптических характеристик коллоидных растворов металлов (серебро, золота, платина и медь), полупроводниковых халькогенидных пленок (As_2S_3 , $As_{20}S_{80}$, $2As_2S_3/As_2Se_3$, $3As_2S_3/As_2Se_3$), паров и растворов органических красителей (нафталин, паратерфенил, антрацен, пентацен и тетрацен), а также растворов и пленок фуллеренов (C_{60} и C_{70}). Измерения нелинейных показателей преломления, нелинейных восприимчивостей и коэффициентов нелинейного поглощения на длинах волны первой и второй гармоник излучения Nd:YAG-лазера показали, что коллоидные растворы Cu, Ag и Pt имеют положительный нелинейный показатель преломления ($\lambda = 1064$ нм), а коллоидное золото – отрицательный. Аналогичная ситуация наблюдалась и на длине волны $\lambda = 532$ нм, за исключением раствора Cu, для которого знак нелинейного показателя преломления изменялся с положительного на отрицательный. Было показано также, что нелинейное поглощение становится заметным на конечных этапах агрегации, ведущих к появлению длинноволнового крыла в спектре поглощения.

Представлены результаты исследований процесса ОО в растворах фуллеренов и коллоидных металлах, а также

в полупроводниковых халькогенидных пленках. Показана возможность протекания процесса ОО в ИК области спектра пикосекундного излучения в растворах фуллеренов. Исследования полупроводниковых структур обнаружили влияние двухфотонного поглощения на процесс ОО.

Представлены результаты исследований процесса ГТГ в коллоидных металлах, растворах фуллеренов и парах органических красителей с использованием пикосекундного излучения Nd:YAG-лазера. Были измерены нелинейные восприимчивости $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ и обсуждалось влияние процессов самовоздействия на ГТГ. Показано влияние нелинейной рефракции в пленках фуллеренов на условия фазового синхронизма при ГТГ, выражающееся в отклонении зависимости $I_{3\omega}(I_\omega)$ от кубической. Отмечена важность влияния керровских нелинейностей на выполнение условий фазового синхронизма при преобразовании частоты лазерного излучения в тетрапене и пентаcene.

Работа выполнена при частичной поддержке Украинского научно-технического центра (соглашение № UZB-29).

1. Ji W., Du H.J., Tang S.H., Shi S. *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**, 876 (1996).
2. Tutt L.W., Kost A. *Nature (London)*, **356**, 224 (1992).
3. Chen Z.R., Hou H.W., Xin X.Q., Yu K.B., Shi S. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8717 (1995).
4. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T., Hagan D.J., van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
5. Sheik-Bahae M., Said A.A., Van Stryland E.W. *Opt. Lett.*, **14**, 955 (1989).
6. Reintjes J.F. *Nonlinear optical parametric processes in liquids and gases* (NY.: Academic Press, 1984).
7. Puell H., Vidal C.R. *Phys. Rev. A*, **14**, 2225 (1976).
8. Кулагин И.А., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **30**, 520 (2000).
9. Кулагин И.А., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **25**, 1121 (1998).
10. Ganeev R.A., Kulagin I.A., Begishev I.A., Redkorechev V.I., Usmanov T. *Nonlinear Opt.*, **16**, 109 (1986).
11. Mehendale S.C., Mishra S.R., Bindra K.S., Laghate M., Dhami T.S., Rustagi K.S. *Opt. Commun.*, **133**, 273 (1997).
12. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kodirov M.K., Kamalov S.R., Usmanov T. *J. Phys. D*, **34**, 1602 (2001).
13. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kodirov M.K., Usmanov T. *Opt. Commun.*, **185**, 473 (2000).
14. Said A.A., Sheik-Bahae M., Hagan D.J., Wei T.H., Wang J., Van Stryland E.W. *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 405 (1992).
15. Agnessi A., Del Corno A., Di Trapani P., Fogliani M., Reali G.P., Diels J.-C., Yen C.-Y., Zhao X.M., Kubecek V. *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**, 710 (1992).
16. Ganeev R.A., Usmanov T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5111 (2000).
17. Ganeev R.A., Kamalov S.R., Kodirov M.K., Malikov M.R., Ryasnyansky A.I., Tugushev R.I., Umidullaev S.U., Usmanov T. *Opt. Commun.*, **184**, 305 (2000).
18. Aleksandrovsky A.S., Karpov S.V., Myslivets S.A., Popov A.K., Slabko V.V. *J. Phys. B*, **26**, 2965 (1993).
19. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kamanina N.V., Kulagin I.A., Kodirov M.K., Usmanov T. *J. Opt. B*, **3**, 88 (2001).