

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Фемтосекундные импульсы в нанофотонике

А.А. Иванов, М.В. Алфимов, А.М. Желтиков

Дан обзор физических основ фемтосекундной нанофотоники — физических явлений, обуславливающих своеобразие взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов с наноструктурами, нанокompозитными материалами, надмолекулярными структурами и молекулярными агрегатами. Фемтосекундные лазерные импульсы, позволяющие достичь высоких интенсивностей электромагнитного излучения без необратимого разрушения материала, открывают возможности для осуществления уникальных режимов взаимодействия светового поля с наноструктурами и молекулярными агрегатами. Эффекты диэлектрического и электронного ограничения, а также резонансы, обусловленные квантово-размерными эффектами и коллективными взаимодействиями в надмолекулярных и агрегатных структурах, приводят к радикальному усилению нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких импульсов. Эти явления открывают широкие возможности для развития высокочувствительных нелинейно-оптических методов анализа состава, структуры и морфологии наноструктурированных материалов и приводят к формированию новых стратегий управления, переключения и преобразования сверхкоротких импульсов.

PACS numbers: 42.55.-f, 42.62.-b, 42.65.Ky, 42.65.Re

Содержание

1. Введение (743).
2. Фемтосекундные лазеры на хром-форстерите (744).
 - 2.1. Формирование сверхкоротких импульсов в фемтосекундных лазерах на хром-форстерите с регенеративным усилением.
 - 2.2. Преобразование частоты фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера.
3. Визуализация процесса J-агрегации на основе генерации третьей гармоники, усиленной в условиях двухфотонного резонанса (748).
 - 3.1. Новые материалы для оптических технологий и J-агрегаты.
 - 3.2. Генерация третьей гармоники в условиях двухфотонного резонанса.
 - 3.3. Визуализация процесса J-агрегации на основе генерации третьей гармоники.
4. Генерация оптических гармоник в системах углеродных нанотрубок (752).
 - 4.1. Нелинейно-оптический отклик углеродных нанотрубок.
 - 4.2. Взаимодействие лазерного излучения с углеродными нанотрубками.
 - 4.3. Генерация оптических гармоник и структурный анализ углеродных нанотрубок.
5. Фемтосекундная нелинейно-оптическая метрология нанокompозитных материалов (755).

- 5.1. Методы нелинейной оптики и нанокompозитные материалы.
 - 5.2. Свойства сигналов второй и третьей гармоник.
 - 5.3. Наноструктурированные материалы для фемтосекундных технологий.
 6. Фемтосекундная биофотоника (759).
 7. Заключение (760).
- Список литературы (761).

1. Введение

Развитие естественных наук в последние годы характеризуется появлением новых перспективных направлений, возникающих на стыке различных областей исследований, а также в результате сочетания передовых научных подходов и идей с достижениями современных технологий. В последние годы показана возможность целенаправленного изменения свойств вещества и управления фундаментальными (в том числе, сверхбыстрыми) процессами в веществе путем наноструктурирования материалов [1–3] и создания надмолекулярных структур и молекулярных агрегатов [4, 5]. Разработка новых органических материалов с сильными оптическими нелинейностями [6–19], уникальных оптических нанокompозитных материалов [20] и структур, оптические свойства которых определяются квантово-размерными эффектами [20–24], позволяет создавать высокоэффективные устройства для преобразования частоты и управления параметрами лазерного излучения, в том числе устройства для формирования, преобразования и переключения сверхкоротких световых импульсов. По сути, речь идет о формировании нового направления научных исследований — фемтосекундной нанофотоники. Прогресс в этом направлении приводит к революционным изменениям в оптике сверхкоротких импульсов, нелинейной и кванто-

А.А. Иванов, М.В. Алфимов. Центр фотохимии РАН,
119421 Москва, ул. Новаторов 7а, Российская Федерация
Тел. (095) 935-02-09. Факс (095) 936-12-55
E-mail: ivanov@photonics.ru

А.М. Желтиков. Международный лазерный центр,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет,
119899 Москва, Воробьевы горы, Российская Федерация
Тел. (095) 939-51-74. Факс (095) 939-31-13
E-mail: zheltikov@top.phys.msu.ru

Статья поступила 28 января 2004 г.

вой оптике, атомной физике, химических технологиях, биофотонике и позволяет глубже понять фундаментальные вопросы взаимодействия сверхкоротких импульсов электромагнитного излучения с наноструктурированной материей.

Фемтосекундные лазерные импульсы позволяют достичь высоких интенсивностей электромагнитного излучения без необратимого разрушения материала, тем самым открывая возможности осуществления уникальных режимов взаимодействия светового поля с наноструктурами. Эффекты диэлектрического и электронного ограничения, а также резонансы, обусловленные квантово-размерными эффектами и коллективными взаимодействиями в надмолекулярных и агрегатных структурах, приводят к радикальному усилению нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких импульсов. Эти явления открывают широкие возможности для развития высокочувствительных нелинейно-оптических методов анализа состава, структуры и морфологии наноструктурированных материалов и лежат в основе новых стратегий управления, переключения и преобразования сверхкоротких импульсов.

В настоящем обзоре рассматриваются достижения фемтосекундной нанофотоники и обсуждаются основные физические факторы, обуславливающие своеобразие взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов с наноструктурами, наноконструктивными материалами, надмолекулярными структурами и молекулярными агрегатами. Раздел 2 посвящен вопросам формирования сверхкоротких импульсов в лазерных системах нового класса — фемтосекундных лазерах на хром-форстерите с регенеративным усилением. Благодаря уникальному сочетанию параметров лазерных импульсов [25, 26] подобные лазерные системы открывают новые возможности для нелинейно-оптической диагностики наноструктур [27–32], молекулярных агрегатов [33], оптического пробоя в твердом теле [34], а также для биомедицинских приложений [35–37].

В разделе 3 мы обсудим возможности использования нелинейно-оптических процессов, усиленных за счет резонансов, связанных с коллективными взаимодействиями в надмолекулярных наноструктурах, для визуализации процесса молекулярной агрегации. Нелинейно-оптические проявления эффектов электронного ограничения рассмотрены в разделе 4, посвященном генерации оптических гармоник в системах углеродных нанотрубок. Влияние эффектов диэлектрического ограничения проиллюстрировано результатами экспериментов по генерации второй и третьей гармоник в полимерных пленках, содержащих нанокристаллы карбида кремния (раздел 5). Раздел 6 посвящен краткому обзору новых направлений, связанных с использованием фемтосекундных импульсов в биомедицине и биофотонике. Результаты нашего анализа кратко суммируются в заключении.

2. Фемтосекундные лазеры на хром-форстерите

2.1. Формирование сверхкоротких импульсов в фемтосекундных лазерах на хром-форстерите с регенеративным усилением

Фемтосекундные лазеры на хром-форстерите с регенеративным усилением являются новым классом источников

сверхкоротких импульсов, обладающих уникальным сочетанием параметров световых импульсов, применение которых открывает широкие возможности для исследований в области спектроскопии быстропротекающих процессов [39], в нелинейной оптике [40–44], оптической метрологии [45, 46], оптике наноструктур [27–32, 47, 48] и биомедицинской оптике. Подобные лазерные системы позволяют получать импульсы излучения длительностью 50–150 фс с длиной волны 1,2–1,3 мкм и импульсной мощностью порядка нескольких гигаватт (табл. 1). Фемтосекундные импульсы излучения в этой спектральной области позволяют исследовать быстропротекающие процессы в полосе прозрачности во многих полупроводниковых материалах, в том числе в кремнии и его соединениях, а также в арсениде и фосфиде галлия [49]. Сверхкороткие световые импульсы с такими длинами волн позволяют реализовать распространение и нелинейные взаимодействия сверхкоротких импульсов в кварцевых световодах вблизи нулевой дисперсии групповой скорости [45, 46]. Подобные импульсы удобны для изучения влияния резонансов, связанных с коллективными взаимодействиями в надмолекулярных наноструктурах [33], и квантово-размерных эффектов в системах нанотрубок [29, 30], а также позволяют решить ряд важных задач оптики сверхкоротких импульсов [50], нелинейной оптики [40–44] и лазерной биомедицины [35–38, 51]. Параметры основных типов хром-форстеритовых систем с регенеративным усилением [40–42, 52–55], разработанных в различных лабораториях, приводятся в табл. 1.

Фемтосекундная хром-форстеритовая лазерная система, созданная в Центре фотохимии РАН, состоит из задающего лазера на кристалле Cr^{4+} :форстерит

Таблица 1. Параметры хром-форстеритовых систем с регенеративным усилением, использующих различные типы электрооптических затворов

Год	1998	1998	1999	1999	2000
Частота повторения импульсов, Гц	1000	1000	1000	10	1000
Длина волны излучения задающего генератора, нм	1255	1220	1250	1280	1250
Длина волны излучения регенеративного усилителя, нм	1255	1220	1250	1240	1230
Длительность импульса, фс	150	54	135	77	75
Ячейка Поккельса	LiNbO_3	DKD*P	ВВО	DKD*P	DKD*P
Энергия излучения накачки, мДж	7	10	5	140	8
Выходная энергия, мкДж	30	50	200	400	100
Потери за один проход ячейки Поккельса, %	<2	15	2,5	>12	12
Эффективность компрессии, %	30	25	65	50	50
Литература	[52]	[53]	[54]	[55]	[28–34]

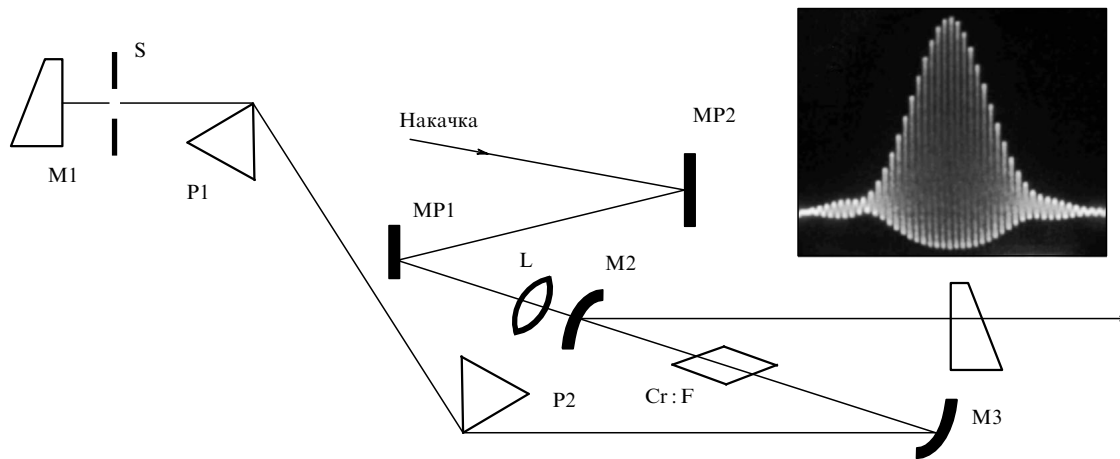


Рис. 1. Схема задающего генератора фемтосекундного лазера на хром-форстерите: MP1, MP2 — зеркала для излучения накачки; L — линза; M1–M4 — зеркала лазерного резонатора; P1, P2 — призмы; Cr : F — кристалл Cr⁴⁺: Mg₂SiO₄; S — внутрирезонаторная диафрагма. На вставке — снимок автокорреляционной функции выходного импульса задающего генератора на хром-форстерите длительностью около 30 фс.

(рис. 1), стретчера, узла оптической развязки, регенеративного усилителя и компрессора (рис. 2). Для накачки задающего лазера используется волоконный иттербиевый лазер. Задающий лазер генерирует импульсы с характерной длительностью 40 фс и частотой повторения 120 МГц. Центральная длина волны этих импульсов составляет 1250 нм при спектральной ширине 40 нм. Средняя мощность излучения лазера около 180 мВт.

Фемтосекундные импульсы длительностью 40 фс с горизонтальной поляризацией поступали на вход решеточного стретчера (см. рис. 2), увеличивавшего их длительность до 140 пс. Изолятор Фарадея и пластинка $\lambda/4$ изменяли поляризацию излучения на вертикальную. Импульсы с вертикальной поляризацией подавались на вход регенеративного усилителя через широкополосный поляризатор в те моменты времени, когда достигался максимум инверсии населенности, частота появления которого определялась частотой следования импульсов накачки, равной 1 кГц. С помощью затвора устанавливалась горизонтальная поляризация импульсов, инжектируемых в резонатор усилителя. Через промежуток времени, соответствующий оптимальному усилению, происходило срабатывание затвора, обеспечивая вывод усиленного импульса с энергией 100 мкДж из усилителя и изменение поляризации этого импульса на вертикаль-

ную. Усиленный импульс возвращался в изолятор по тому же пути. Обратный проход импульсов по изолятору не вызывал изменения поляризации благодаря тому, что повороты поляризации, вносимые пластинкой $\lambda/4$ и изолятором Фарадея, компенсировали друг друга. Затем импульсы выводились из изолятора с помощью широкополосного поляризатора и поступали на решеточный компрессор, перед которым была установлена пластинка $\lambda/2$, и сжимались до 75 фс с потерей примерно половины энергии.

Моделирование регенеративного усилителя хром-форстеритового лазера и анализ характеристик фемтосекундных лазерных систем этого типа (см. табл. 1) указывает на возможность генерации с помощью подобных систем субмиллиджоулевых фемтосекундных импульсов. Одним из основных факторов, ограничивающих энергию лазерных импульсов в таких лазерах, является поглощение излучения кристаллом KD*P в ячейке Поккельса в схеме регенеративного усилителя, которое также приводит к частотному сдвигу усиленных фемтосекундных импульсов. Фемтосекундные импульсы хром-форстеритовых лазерных систем с регенеративным усилением позволяют достичь высоких интенсивностей электромагнитного излучения без необратимого разрушения материала, открывая возможности для осуществления уникальных режимов взаимодействия светового поля с наноструктурами и молекулярными агрегатами.

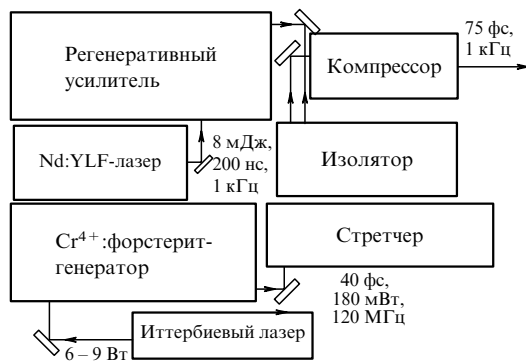


Рис. 2. Фемтосекундная лазерная система на хром-форстерите с регенеративным усилителем.

2.2. Преобразование частоты фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера

В этом разделе мы обсудим возможности высокоэффективного преобразования частоты фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера и генерации перестраиваемого излучения в области 350–600 нм на основе нелинейно-оптических процессов в микроструктурированных волокнах. Распространение фемтосекундных импульсов излучения лазера на хром-форстерите с энергией 10–200 нДж и длительностью 75 фс в микроструктурированных и перетянутых волокнах сопровождается каскадными нелинейно-оптическими процессами четырехволнового взаимодействия, приводящими к генерации набора новых спектральных компонент в широкой спектральной области, а также значительным

уширением спектра излучения в диапазоне длин волн от 1300 до 1600 нм.

Преобразование частоты излучения фемтосекундных лазеров является одной из наиболее актуальных задач лазерной физики и квантовой электроники. Стандартный способ решения этой задачи основан на использовании нелинейно-оптических кристаллов [56]. В последнее время широкое распространение получили периодические структуры на основе нелинейных кристаллов, реализующие идею фазового квазисинхронизма [57, 58], а также активно обсуждаются возможности преобразования частоты фемтосекундных импульсов с помощью фотонных кристаллов [59–61]. Основные факторы, ограничивающие эффективность преобразования частоты сверхкоротких импульсов в нелинейных кристаллах и периодических структурах, связаны с дисперсией групповой скорости и возможностью обеспечения условий фазового согласования лишь в ограниченном спектральном диапазоне.

Микроструктурированные [62–68] и перетянутые [46, 69] волокна обладают уникальными свойствами, позволяющими достигать высоких эффективностей нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких лазерных импульсов малой мощности. В частности, изменяя структуру подобных волокон, удается сформировать требуемый профиль дисперсии [70], а значительные различия показателей преломления сердцевин и оболочки обуславливают высокую степень локализации электромагнитного излучения в сердцевине волокна [71, 72]. Микроструктурированные и перетянутые волокна позволяют достичь фазового согласования для процессов генерации третьей гармоники (ГТГ) [73–75] и четырехволновых взаимодействий [76], обеспечивая высокие эффективности преобразования частоты фемтосекундных импульсов как при формировании широкополосного излучения (суперконтинуума) [77], так и при генерации изолированных спектральных компонент [76, 78, 79].

Экспериментальные исследования [40–46, 80, 81] показывают, что нелинейно-оптические взаимодействия в микроструктурированных и перетянутых волокнах могут обеспечивать высокие эффективности преобразования частоты фемтосекундных импульсов лазера на хром-форстерите. В экспериментах по преобразованию частоты импульсов лазера на хром-форстерите использовался типоряд микроструктурированных оптических волокон, оболочка которых состоит из одного, двух или более гексагональных циклов воздушных отверстий (вставка на рис. 3). Микроструктурированные волокна были изготовлены из плавленого кварца с использованием методики, подробно описанной в работах [82, 83]. Минимальный диаметр сердцевин изготовленных волокон составлял 1 мкм. Воздушные отверстия, как видно на вставке к рис. 3, обеспечивают значительный скачок показателя преломления при переходе от сердцевин к оболочке, обуславливая высокую степень локализации светового поля в сердцевине волокна. Помимо центрального волноведущего канала для структуры созданных волокон характерно наличие периферийных каналов, имеющих форму кварцевых нитей с характерными размерами порядка микрона и меньше. Подобные субмикронные кварцевые нити не только обеспечивают высокую степень локализации электромагнитного излучения за счет значительной разности показателей

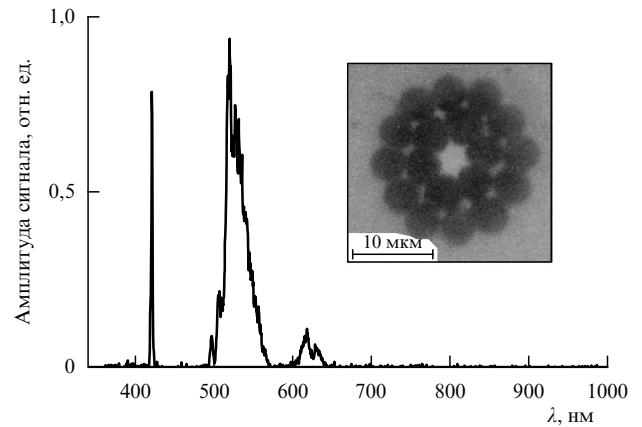


Рис. 3. Генерация антистоксова излучения и третьей гармоники в центральной жиле микроструктурированного волокна диаметром 3 мкм. На вставке показано изображение поперечного сечения микроструктурированного волокна с двумя циклами воздушных отверстий вокруг центральной жилы.

преломления подобных нитей и воздуха, но и открывают путь к достижению физического предела увеличения эффективности нелинейно-оптических процессов в волноводном режиме [84, 85]. Существование этого предела связано с конкуренцией между процессами дифракции и удержания излучения в волноводе за счет градиента профиля показателя преломления. В наших экспериментах использовались микроструктурированные волокна трех типов — с одним, двумя и тремя рядами воздушных отверстий.

Архитектура микроструктурированных волокон позволяет интегрировать тонкие кварцевые каналы в единый пучок. Длина подобного волокна может составлять сотни метров, тем самым устраняется одно из основных ограничений перетянутых волокон, связанное с техническими сложностями, возникающими при изготовлении и использовании перетянутых волокон большой длины. Наличие в микроструктурно-интегрированном пучке субмикронных кварцевых нитей различных размеров позволяет преобразовывать частоту излучения накачки (в наших экспериментах — фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера) в различные области спектра.

Излучение, генерируемое форстеритовой лазерной системой, заводилось в центральную жилу либо в один из периферийных нитевидных кварцевых каналов (см. вставку на рис. 3) микроструктурированного волокна. Длительность импульсов на входе в волокно в выполненной серии экспериментов составляла 150 фс. Распространение импульсов накачки через микроструктурированное волокно сопровождалось нелинейно-оптическими взаимодействиями, приводившими к возникновению новых частотных компонент, регистрируемых в спектре излучения на выходе волокна. Параметрические процессы четырехволнового взаимодействия вида $2\omega_p = \omega_s + \omega_a$ (ω_p — частота излучения накачки, ω_s и ω_a — частоты стоксова и антистоксова сигналов соответственно) в центральной волноводной жиле приводили к генерации интенсивного антистоксова излучения в области 530 нм со спектральной шириной около 35 нм (см. рис. 3). Анализ фазового согласования для подобных процессов в микроструктурированных

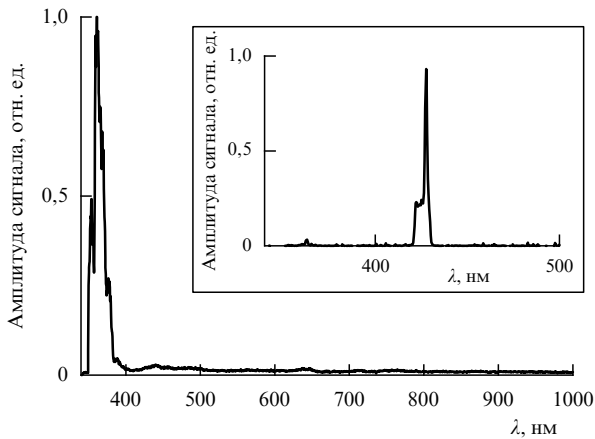


Рис. 4. Генерация высокочастотной спектральной компоненты с длиной волны около 370 нм в субмикронном канале микроструктурированного волокна. Длина волокна 7 см. Энергия импульса, вводимого в волокно, около 50 нДж. На вставке показан спектр излучения на частоте третьей гармоники, генерируемого в субмикронных каналах микроструктурированного волокна.

волокнах выполнен в работах [76, 79, 86]. Наблюдалась также эффективная ГТГ излучения накачки с амплитудой сигнала, сравнимой с амплитудой антистоксовой компоненты (см. рис. 3).

Нелинейно-оптическая трансформация спектра импульсов хром-форстеритового лазера, передаваемых вдоль субмикронных кварцевых каналов различных диаметров, приводила к генерации новых частотных компонент в широкой спектральной области (рис. 4). Область наиболее эффективного нелинейно-оптического преобразования частоты в данных условиях определяется дисперсионными свойствами волноводного канала. Размер канала, таким образом, является ключевым параметром, управляющим процессом нелинейно-оптического преобразования частоты. Возможности перестройки частоты новых спектральных компонент, генерируемых при распространении фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера через субмикронные кварцевые каналы различного диаметра, иллюстрируются на рис. 4. Эффективное каскадирование нелинейно-оптических процессов в условиях предельно высокой локализации мощности электромагнитного излучения в субмикронных волноведущих каналах приводит, как видно из рис. 4, к генерации сигнала с длиной волны около 370 нм и спектральной шириной около 30 нм (при длине волны излучения третьей гармоники, равной 420 нм). Спектральный интервал между частотой нелинейного сигнала и частотой излучения накачки при этом превышает 580 ТГц. Эффективность преобразования частоты для такого процесса достигает нескольких процентов. Генерируемое при этих условиях излучение с длиной волны 370 нм наблюдается на белом экране невооруженным глазом.

Для измерения длительности и чирпа антистоксова сигнала, генерируемого в микроструктурированном волокне, в работе [39] использовалась кросс-корреляционная методика, аналогичная технике кросс-корреляционного оптического стробирования с разрешением по частоте (XFROG) [87]. Данная методика основана на измерении спектра сигнала суммарной частоты, генерируемого путем смещения в кристалле ВВО антистоксова

излучения из микроструктурированного волокна и импульса второй гармоники хром-форстеритового лазера, для различных значений времени задержки τ между импульсом второй гармоники E_{SH} и антистоксовым сигналом E_a . Измеряемая при этом спектрограмма

$$S(\omega, \tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_a(t) E_{SH}(t - \tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2$$

позволяет получить информацию о форме огибающей, длительности, спектре и чирпе импульса антистоксова излучения, генерируемого в микроструктурированном волокне. На вставке к рис. 5 приведены результаты подобных измерений, выполненных для антистоксова сигнала, генерируемого в области 650–730 нм (рис. 5), с использованием импульсов излучения второй гармоники с центральной длиной волны около 620 нм и длительностью около 90 фс. Как следует из приведенных на рисунке экспериментальных данных, импульс антистоксова излучения имеет длительность около 1 пс и характеризуется плавной временной огибающей и наличием положительного чирпа.

Различные частотные компоненты импульсов антистоксова излучения, формируемых в микроструктурированном волокне, характеризуются различными групповыми задержками. Мгновенная частота ω и время задержки τ , как видно из результатов измерений, представленных на вставке к рис. 5, находятся во взаимно-однозначном соответствии. Подобное взаимно-однозначное отображение $\tau - \omega$ позволяет производить спектральные измерения путем изменения времени задержки между импульсами накачки [88–91]. В экспериментах [39] антистоксов сигнал, генерируемый в микроструктурированном волокне, использовался в качестве одного из импульсов накачки в схеме спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС).

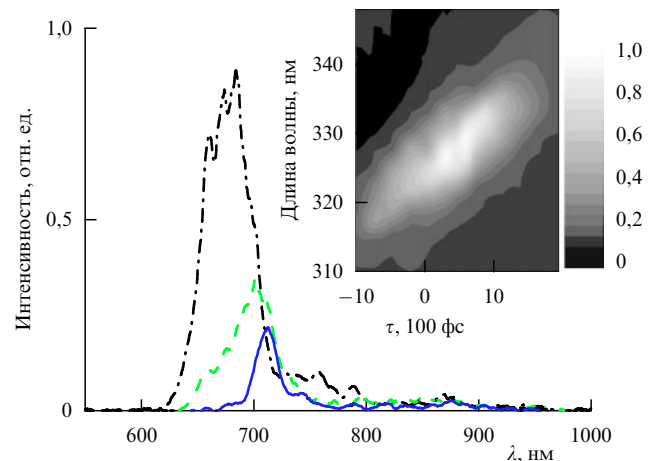


Рис. 5. Спектр антистоксова сигнала, генерируемого в микроструктурированном волокне импульсами излучения хром-форстеритового лазера с длиной волны 1,24 мкм. Энергия излучения, заводимого в волокно, составляет 200 нДж (сплошная кривая), 250 нДж (штриховая кривая), 275 нДж (штрихпунктирная кривая). На вставке представлена зависимость интенсивности сигнала суммарной частоты, генерируемого в кристалле ВВО излучением второй гармоники хром-форстеритового лазера и антистоксовым излучением из микроструктурированного волокна, от длины волны и времени задержки τ между импульсом второй гармоники и антистоксовым сигналом.

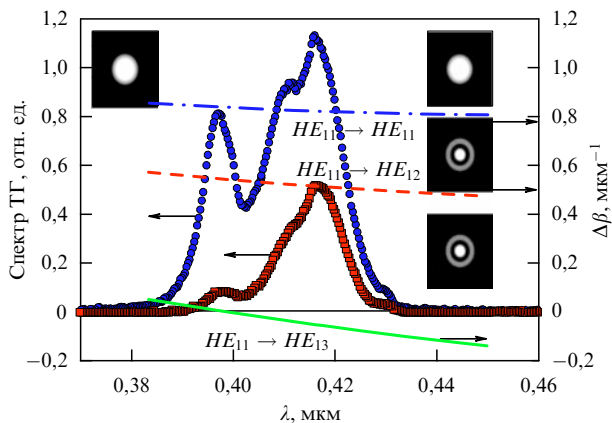


Рис. 6. Спектр излучения третьей гармоники, генерируемого в перетянтом волокне импульсами излучения хром-форстеритового лазера с длительностью 30 фс и длиной волны 1,25 мкм. Энергия импульсов накачки составляет 0,24 нДж (сплошная жирная кривая), 0,32 нДж (пунктирная кривая). На рисунке также показаны значения расстройки постоянных распространения $\Delta\beta_{m1}$ для моды HE_{11} излучения накачки и моды HE_{1m} третьей гармоники, рассчитанные для волокна, состоящего из кварцевой сердцевины с диаметром 2,6 мкм и воздушной оболочки: $m = 1$ (штрихпунктирная кривая), $m = 2$ (штриховая кривая), $m = 3$ (сплошная тонкая кривая). На вставках показаны поперечные распределения интенсивности излучения в модах HE_{1m} ($m = 1, 2, 3$) рассматриваемого перетянутого волокна, иллюстрирующие преобразование пространственных мод $HE_{11} \rightarrow HE_{1m}$ в процессе генерации третьей гармоники.

Разработанная и реализованная архитектура микроструктурированных волокон, таким образом, обеспечивает возможность преобразования несущей частоты фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера в спектральную область, наиболее интересную для фотохимических и фотобиологических исследований, что открывает новые области приложений методов фемтосекундной спектроскопии и управления сверхбыстрыми процессами в физике, химии и биологии.

В работах [40–42, 45, 46] экспериментально продемонстрирована возможность эффективного преобразования частоты фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера за счет прямых и каскадных нелинейно-оптических взаимодействий, сопровождающих распространение фемтосекундных импульсов в перетянутых волокнах. В частности, реализован режим синхронной ГТГ неусиленными импульсами хром-форстеритового лазера длительностью около 30 фс (рис. 6). Распространение фемтосекундных импульсов излучения такого лазера с длительностью 75 фс и энергией 10–200 нДж в перетянтом волокне в режиме аномальной дисперсии сопровождается каскадными нелинейно-оптическими процессами четырехволнового взаимодействия, приводящими к генерации набора новых спектральных компонент (рис. 7а), а также значительным уширением спектра излучения в диапазоне длин волн от 1300 до 1600 нм (рис. 7б). Оптические элементы для преобразования частоты на основе перетянутых волокон, таким образом, позволяют существенно расширить возможности фемтосекундных хром-форстеритовых лазеров, позволяя использовать сверхкороткие импульсы лазеров данного типа для решения широкого класса задач фундаментального и прикладного характера в области спектроскопии, телекоммуникационных технологий,

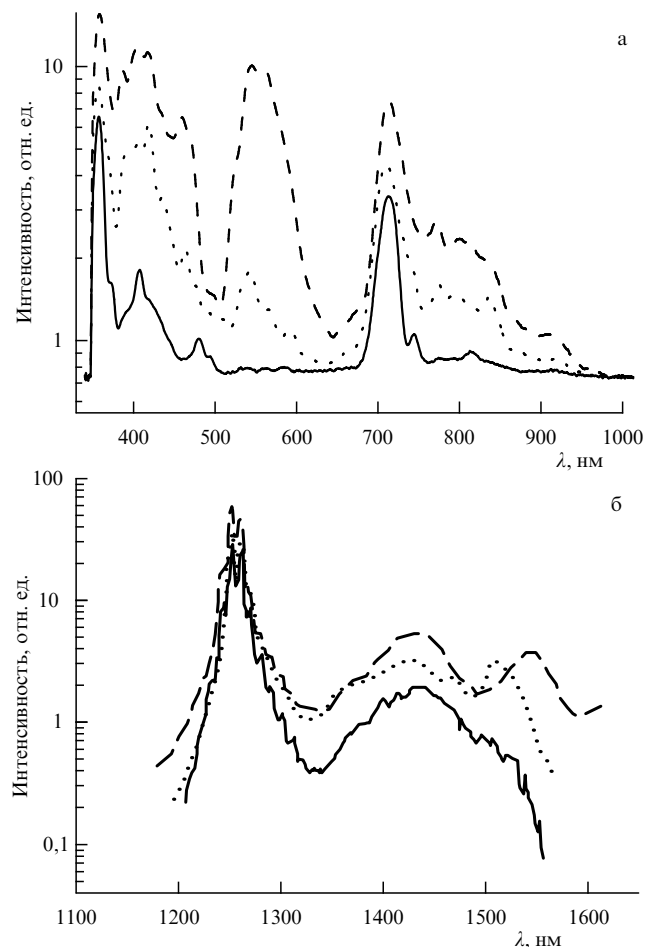


Рис. 7. Спектры излучения на выходе перетянутого волокна с диаметром перетяжки 2 мкм, измеренные в областях: (а) 350–950 нм, (б) 1200–1600 нм. В волокно заводились импульсы хром-форстеритового лазера длительностью 75 фс с энергией 100 нДж (сплошная кривая), 150 нДж (пунктирная кривая), 200 нДж (штриховая кривая).

когерентного и квантового контроля, измерения абсолютной фазы сверхкоротких импульсов и биомедицины.

3. Визуализация процесса J-агрегации на основе генерации третьей гармоники, усиленной в условиях двухфотонного резонанса

В этом разделе будет показано, что использование процесса ГТГ, усиленного за счет двухфотонного резонанса, позволяет достичь высокого уровня нелинейного сигнала из объемного образца раствора J-агрегирующих молекул этилтриакарбоцианина. Генерация третьей гармоники при этих условиях свободна от однофотонного поглощения излучения накачки и нелинейного сигнала, что позволяет использовать данный процесс для метрологии нелинейно-оптических свойств объемных образцов, а также контроля и визуализации процесса агрегации с высоким разрешением во времени и пространстве. Выявлено наличие корреляции между сигналом третьей гармоники и сигналом лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), возбуждаемой в условиях двухфотонного поглощения излучения накачки. Показана возможность использования процесса ГТГ в качестве

локального зонда для J-агрегирующих растворов, чувствительного к структуре и размерам J-агрегатов.

3.1. Новые материалы для оптических технологий и J-агрегаты

Создание новых материалов для оптических технологий — одна из наиболее актуальных задач физической химии. В последние годы на основе исследования влияния структуры химических соединений на их оптические свойства достигнут значительный прогресс в разработке физико-химических принципов создания новых материалов с сильными оптическими нелинейностями [6–11] для оптической обработки информации, переключения, мультиплексирования и демultipлексирования, фильтрации, выполнения логических операций и нелинейно-оптического преобразования частоты [12–16]. В результате этих исследований теоретически обоснованы и экспериментально реализованы концептуально новые подходы к архитектуре молекулярных соединений, позволяющие получать материалы с прогнозируемыми и управляемыми нелинейно-оптическими свойствами [17, 18], открывающие новые возможности для оптических технологий, оптики сверхкоротких импульсов, оптической передачи и обработки информации и лазерной физики. Эти подходы основаны на сочетании целого комплекса новых химико-технологических решений и физических методов, включающих разработку функциональных химических групп [4, 19], обеспечивающих пространственную делокализацию электронов вдоль молекулярного остова [11], использование сильных оптических нелинейностей молекулярных агрегатов [5, 92–94] и пространственно-организованных (например, хиральных) надмолекулярных соединений [4], а также увеличение оптической нелинейности за счет эффектов локального поля с помощью методов нанооптики и нанофотоники [95].

Для метрологии нелинейно-оптических свойств новых материалов для оптических технологий широко используются методы продольного сканирования (*z*-скан) [95] и вырожденного четырехволнового взаимодействия [96, 97], в том числе техника время-разрешенных измерений по схеме возбуждение–зондирование [96, 98]. Вырожденные по частоте нелинейно-оптические процессы позволяют получать важную информацию о величинах действительной и мнимой частей нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка, необходимую для анализа потенциальной области приложений новых материалов с сильными нелинейностями, в частности, надмолекулярных структур и J-агрегатов [5, 99–104]. Подобные методики обычно предполагают измерение параметров нелинейного сигнала, генерируемого в условиях однофотонного резонанса. Сильное однофотонное поглощение при этих условиях часто затрудняет измерения в случае объемных образцов, представляющие значительный интерес с точки зрения понимания процессов агрегации молекул и образования нано- и микрокристаллитов.

Использование процесса ГТГ, усиленного за счет двухфотонного резонанса, позволяет достичь высокого уровня нелинейного сигнала из объемного образца раствора J-агрегирующих молекул этилтиакарбонина. Процесс J-агрегации, открытый в 30-х годах прошлого века [105, 106], характерен для водных растворов определенного класса красителей, в спектрах погло-

щения которых при увеличении концентрации красителя появляются узкие полосы, смещенные в высокочастотную область относительно более широких полос поглощения, присущих спектрам молекул того же красителя в растворе с более низкими концентрациями. Процесс J-агрегации активно исследуется в связи с возможностями использования агрегатов этого типа в качестве сенсбилизаторов и наблюдения необычных когерентных явлений и нелинейно-оптических свойств, обусловленных коллективными делокализованными электронными состояниями [92–94]. Генерация третьей гармоники, усиленная в условиях двухфотонного резонанса, может быть использована для метрологии нелинейно-оптических свойств объемных образцов J-агрегатов и визуализации процесса агрегации с высоким разрешением во времени и пространстве. Результаты экспериментов [33] указывают на наличие корреляции между сигналом третьей гармоники и сигналом ЛИФ, возбуждаемой в условиях двухфотонного поглощения излучения накачки. Эта корреляция свидетельствует о селективном характере возбуждения J-агрегирующих молекул излучением накачки. Исследованы изменения сигнала третьей гармоники в зависимости от температуры раствора. Выявленная корреляция между изменениями спектра поглощения раствора и интенсивностью сигнала третьей гармоники свидетельствует о возможности использования процесса ГТГ для локального контроля J-агрегации в объеме раствора в процессе нагрева в реальном времени.

3.2. Генерация третьей гармоники в условиях двухфотонного резонанса

Генерация третьей гармоники — классический пример нелинейно-оптических взаимодействий и один из наиболее широко применяемых на практике нелинейно-оптических методов [56, 107]. Этот процесс используется для преобразования частоты лазерного излучения [56, 108], а также для нелинейно-оптической диагностики вещества в газовой и конденсированной фазах [107, 109], исследования поверхности и трехмерной микроскопии биологических объектов [110, 111] и лазерно-индуцированной плазмы [34, 112].

Эффективность процесса ГТГ определяется нелинейно-оптической восприимчивостью среды третьего порядка, а также условиями фазового согласования и поглощением излучения накачки и третьей гармоники [108]. Основная идея визуализации процесса J-агрегации, предлагаемая в работе [33], состоит в использовании процесса ГТГ, усиленной в условиях двухфотонного резонанса. Усиление процесса ГТГ в условиях двухфотонного резонанса, происходящее за счет резонансного увеличения нелинейно-оптической восприимчивости, не сопровождается, в отличие от усиления в режиме однофотонного резонанса, резонансным ростом поглощения излучения накачки. В отсутствие резонансно-усиленного однофотонного поглощения достигаются наиболее благоприятные условия для ГТГ и обеспечивается возможность получения пространственно-разрешаемого нелинейно-оптического сигнала из объемных и протяженных образцов. Данное обстоятельство обуславливает одно из основных преимуществ метода ГТГ в условиях двухфотонного резонанса над методиками, основанными на использовании вырожденных по частоте процессов с однофотонными резонансами.

Интенсивность излучения накачки, распространяющегося в нелинейно-оптической среде с резонансным двухфотонным поглощением вдоль оси z , затухает согласно закону [56] $I = I_0(1 + \omega\gamma I_0 z)^{-1}$, где I_0 — начальная интенсивность излучения накачки, γ — коэффициент двухфотонного поглощения. Выражение, описывающее уменьшение интенсивности излучения накачки в среде с двухфотонным поглощением, существенно отличается от закона Бугера – Ламберта – Бэра для изменения интенсивности излучения $I = I_0 \exp(-\alpha z)$ в среде с однофотонным поглощением с коэффициентом поглощения α . Двухфотонное поглощение вследствие малости добавки $\omega\gamma I_0 L$ (L — длина среды) по сравнению с единицей в приведенном выше выражении, как правило, не приводит к существенному ослаблению излучения накачки, что обеспечивает благоприятные условия для генерации и регистрации резонансно-усиленной третьей гармоники, позволяя получать пространственно-разрешаемый сигнал третьей гармоники из объемных и протяженных образцов.

3.3. Визуализация процесса J-агрегации на основе генерации третьей гармоники

Процесс J-агрегации исследовался [33] для водного раствора пиридиновой соли 3,3'-дисульфопропил-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакробоцианина (структурная схема молекулы показана на рис. 8). Раствор помещался в специально сконструированную кювету, позволявшую осуществлять контролируемый нагрев образца. Образование различных форм J-агрегатов в исследуемом растворе сопровождалось изменением спектра поглощения

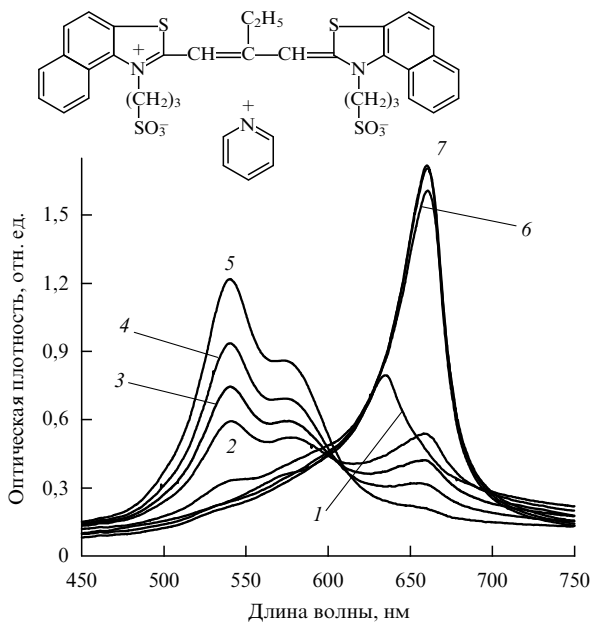


Рис. 8. Перестройка спектра поглощения раствора этилтиакробоцианина при увеличении температуры от 1,4 до 84 °С (кривые 1–5) и последующем уменьшении температуры до 5 °С (кривые 6–7): 1 — 1,4 °С, 2 — 70 °С, 3 — 75 °С, 4 — 79 °С, 5 — 84 °С, 6 — 55 °С, 7 — 5 °С. При уменьшении температуры наблюдается рост поглощения в области 658 нм, свидетельствующий о стабилизации соответствующей формы J-агрегатов. Содержание этилтиакробоцианина — 0,8 мг на 15 мл. Вверху представлена структурная схема молекулы пиридиновой соли 3,3'-дисульфопропил-9-этил-4,5,4',5'-добензотиакробоцианина.

раствора и появлением характерных, смещенных в длинноволновую область пиков поглощения, связанных с экситонными переходами и известных как J-полосы (см. рис. 8).

В качестве оптической накачки в наших экспериментах использовались фемтосекундные импульсы излучения хром-форстеритового лазера с длиной волны 1,25–1,27 мкм. Использование лазерного излучения с таким диапазоном длин волн обеспечивает выполнение условий двухфотонного резонанса для экситонных переходов J-агрегатов в области 625–635 нм. Режим фемтосекундного возбуждения представляется предпочтительным для целей наших экспериментов, так как при этом обеспечивается возможность достижения высоких интенсивностей излучения при небольших потоках энергии, что позволяет избежать проблем, связанных с оптическим пробоем и тепловыми процессами в исследуемых материалах. Лазер на хром-форстерите, таким образом, является оптимальным источником излучения накачки для экспериментов по ГТГ в растворе J-агрегирующих молекул этилтиакробоцианина в условиях двухфотонного резонанса.

Излучение, генерируемое хром-форстеритовой лазерной системой, описанной в разделе 2, фокусировалось в раствор молекул этилтиакробоцианина (рис. 9). Сигнал третьей гармоники, генерируемый в растворе J-агрегирующих молекул, регистрировался одновременно с сигналом двухфотонно-индуцированной флуоресценции, возбуждаемой излучением хром-форстеритового лазера. Измерение спектров поглощения выполнялось на спектрофотометре НІТАСНІ-330.

Использование процесса ГТГ, усиленного за счет двухфотонного резонанса, позволяет достичь высокого уровня нелинейного сигнала из объемного образца раствора J-агрегирующих молекул этилтиакробоцианина. Эффективность нелинейно-оптического взаимодействия в условиях наших экспериментов, выполненных с использованием фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера, была достаточной для визуального наблюдения сигнала третьей гармоники на белом экране после спектральной фильтрации, а также для регистрации сигнала третьей гармоники, генерируемого в широких пучках, с помощью фото- и видеокамеры. Изображение пространственной моды сигнала третьей гармоники, полученное с помощью видеокамеры, показано на рис. 10а. Генерация третьей гармоники при этих условиях свободна от однофотонного поглощения излучения накачки и нелинейного сигнала, что позволяет

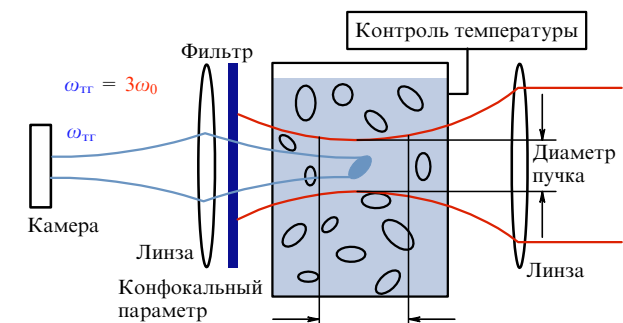


Рис. 9. Генерация третьей гармоники в нагреваемом J-агрегирующем растворе.

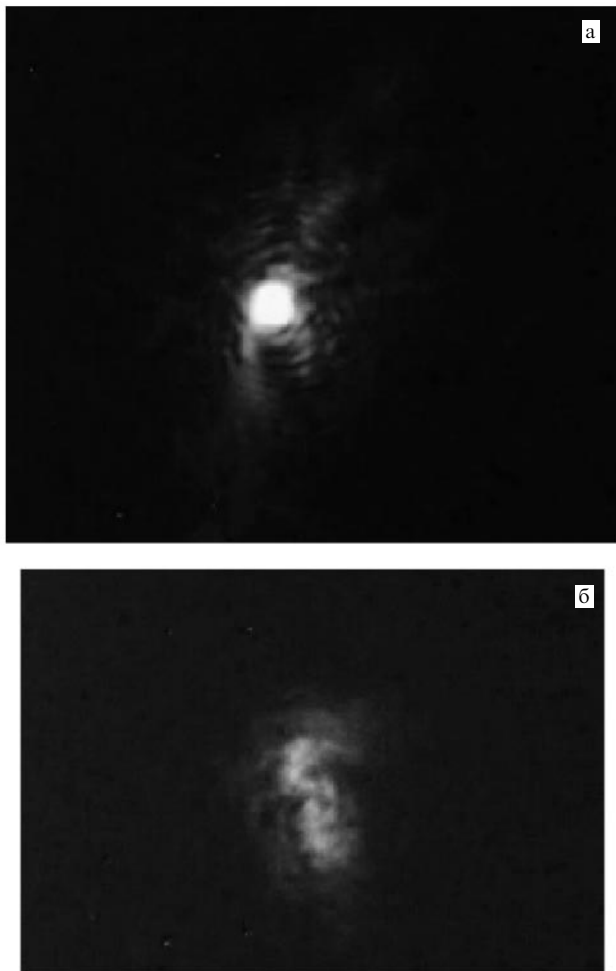


Рис. 10. Изображения пучка третьей гармоники из раствора J-агрегирующих молекул этилтиакарбоцианина, полученные с помощью видеокамеры, в условиях оптически однородного раствора (а) и в условиях сильных неоднородностей оптических характеристик среды, связанных с процессами агрегации в растворе и наличием микрокристаллов J-агрегатов (б). Диаметр сфокусированного пучка накачки в перетяжке составляет 50 мкм.

использовать данный процесс для метрологии нелинейно-оптических свойств объемных образцов и визуализации процесса агрегации с высоким разрешением во времени и пространстве.

Процесс J-агрегации в нагреваемом растворе вызывает изменения показателя преломления и нелинейно-оптической восприимчивости в области ГТГ, что приводит к видимым флуктуациям интенсивности и пространственного распределения сигнала третьей гармоники (ср. рис. 10а и 10б). Эти флуктуации вызывают определенные неудобства при исследовании зависимости сигнала третьей гармоники от температуры, но вместе с тем открывают широкие возможности для визуализации потоков в J-агрегирующих растворах и получения изображений микрокристаллов J-агрегатов. Использование в наших экспериментах схемы ГТГ в широких пучках позволило выявить существование микрокристаллов и кластеров J-агрегатов в нагреваемых растворах молекул этилтиакарбоцианина. Физический размер этих надмолекулярных структур существенно превосходил размер J-агрегатов. Оптические

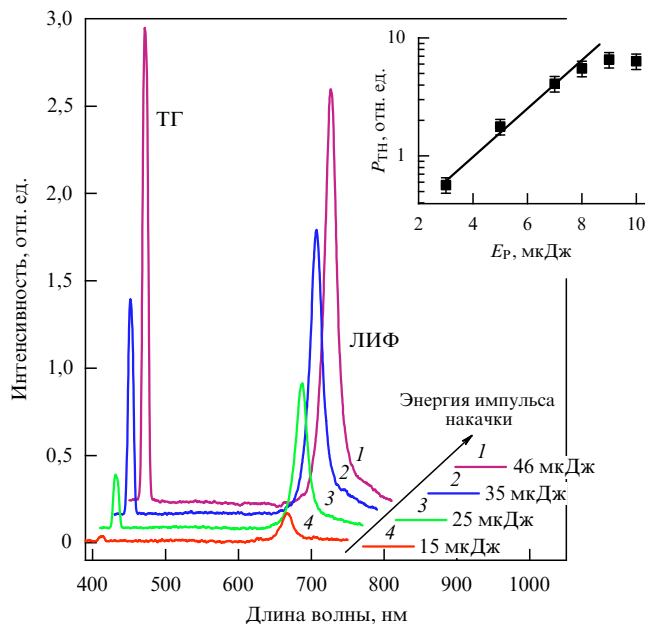


Рис. 11. Коррелированный рост интенсивности сигнала третьей гармоники и двухфотонно-индуцированной флуоресценции при увеличении энергии импульса накачки. Длина волны излучения накачки 1,26 мкм. На вставке показана зависимость мощности третьей гармоники $P_{ТГ}$ от энергии импульса накачки E_p (квадраты), сплошная линия — кубическая зависимость $P_{ТГ} \propto (E_p)^3$, соответствующая ГТГ в режиме теории возмущений без учета эффектов насыщения.

методы, однако, не позволяют судить о структуре и характере связей подобных образований.

Выполненные эксперименты указывают на наличие корреляции между сигналом третьей гармоники и сигналом ЛИФ, возбуждаемой в условиях двухфотонного поглощения излучения накачки (рис. 11). В частности, увеличение интенсивности накачки приводит к одновременному росту сигналов третьей гармоники и флуоресценции. Корреляция этих сигналов указывает на важную роль процессов изменения населенностей молекул этилтиакарбоцианина в условиях двухфотонного возбуждения и свидетельствует о селективном характере возбуждения J-агрегирующих молекул излучением накачки. Вывод о существенной роли эффектов изменения населенностей в исследуемой системе подтверждается также экспериментально наблюдаемым насыщением интенсивности третьей гармоники (см. вставку к рис. 11), измеренной в зависимости от энергии накачки. Выявленная корреляция процессов ГТГ и ЛИФ, а также явление насыщения ГТГ при высоких энергиях накачки указывают на возможность когерентного управления процессом ГТГ путем варьирования относительного вклада или относительной фазы вкладов в процесс ГТГ основного и возбужденных состояний J-агрегатов. Важным и во многих отношениях замечательным свойством температурной зависимости сигнала третьей гармоники является коррелированность этих изменений с изменениями в спектре поглощения нагреваемого раствора.

В отличие от методов спектроскопии поглощения, дающих усредненную по длине оптического пути зондирующего излучения информацию о структуре агрегатов, процесс ГТГ позволяет контролировать структурные свойства J-агрегатов в малой области пространства с продольным размером, определяемым конфокальным

параметром пучка накачки (см. рис. 9). Выявленное наличие корреляций между изменениями спектра поглощения раствора и интенсивностью сигнала третьей гармоники, таким образом, свидетельствует о чувствительности процесса ГТГ к структурным свойствам J-агрегатов и указывает на возможность использования процесса ГТГ в качестве локального зонда для J-агрегирующих растворов, чувствительного к структуре и размерам J-агрегатов.

Представленные результаты экспериментальных исследований показывают, что использование процесса ГТГ, усиленного за счет двухфотонного резонанса, позволяет достичь высокого уровня нелинейного сигнала из объемного образца раствора J-агрегирующих молекул этилтиакарбозианина. Генерация третьей гармоники при этом свободна от однофотонного поглощения излучения накачки и нелинейного сигнала, что обеспечивает наиболее благоприятные условия для ГТГ и позволяет получать пространственно-разрешаемый нелинейно-оптический сигнал из объемных и протяженных образцов. Использование фемтосекундных импульсов позволило достичь высоких уровней интенсивности накачки, обеспечивающих генерацию нелинейного сигнала с эффективностью, достаточной для визуализации процесса агрегации. Результаты экспериментов показывают наличие корреляции между сигналом третьей гармоники и сигналом ЛИФ, возбуждаемой в условиях двухфотонного поглощения излучения накачки. Эта корреляция сигналов указывает на важную роль процессов изменения населенностей молекул этилтиакарбозианина в условиях двухфотонного возбуждения и свидетельствует о селективном характере возбуждения J-агрегирующих молекул излучением накачки. Исследованы изменения сигнала третьей гармоники в зависимости от температуры раствора. Выявленная корреляция между изменениями спектра поглощения раствора и интенсивностью сигнала третьей гармоники позволяет использовать процесс ГТГ в качестве локального зонда для J-агрегирующих растворов, чувствительного к структуре и размерам J-агрегатов. Процесс генерации третьей гармоники, усиленной в условиях двухфотонного резонанса, таким образом, может быть предложен

как новая эффективная методика метрологии объемных образцов оптических материалов на основе J-агрегатов, разрабатываемых для оптических технологий, оптической обработки и передачи информации и лазерной физики.

4. Генерация оптических гармоник в системах углеродных нанотрубок

В этом разделе мы обсудим результаты экспериментов по генерации второй и третьей гармоник при прохождении фемтосекундных импульсов лазера на хром-форстерите через систему одностеночных углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных методом низкоскоростного распыления. Амплитуда сигнала оптических гармоник в условиях выполненных экспериментов увеличивается по степенному закону $(I_p)^n$, где $n = 2, 3$ — номер гармоники, при возрастании интенсивности импульсов накачки I_p вплоть до значений порядка 10^{12} Вт см⁻². Поляризация второй и третьей гармоник совпадает с поляризацией излучения накачки. Обсуждаются возможности структурного анализа УНТ с использованием нелинейно-оптических методов и пути создания твердотельных генераторов оптических гармоник на основе УНТ.

4.1. Нелинейно-оптический отклик углеродных нанотрубок

Нелинейная оптика углеродных нанотрубок — новое направление исследований, формирующееся на стыке физики твердого тела, лазерной физики, физики низкоразмерных структур, нанооптики и нанотехнологий. Развитие нелинейной оптики УНТ стимулируется прогрессом технологий получения УНТ и открывающимися возможностями создания на их основе новых материалов с уникальными свойствами, в частности со сверхвысокой прочностью и варьируемой в широком диапазоне электропроводностью [21–24]. Теоретические исследования указывают на наличие сильных оптических нелинейностей УНТ [113–116] и на возможность использования подобных наноразмерных систем для генерации оптических гармоник, в том числе гармоник высокого порядка [117, 118]. Краткая характеристика эксперимен-

Таблица 2. Нелинейно-оптические явления, экспериментально продемонстрированные в УНТ-материалах

Процесс	Нелинейная восприимчивость	УНТ-образцы	Тип лазера	Длительность лазерных импульсов	Литература
Оптическое ограничение	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$	Суспензии и полимерные композиты	Преимущественно Nd:YAG	Наносекундные и пикосекундные импульсы	[119–124]
Вырожденное четырехволновое взаимодействие	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$	Суспензия	Nd:YAG	8 нс, 30 пс	[125]
		Твердотельный образец	Nd:YAG	Наносекундные импульсы	[126]
Оптический эффект Керра	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$	Раствор	Титан-сапфировый лазер	120 фс	[127]
Оптическое переключение	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega), \chi^{(3)}(\omega_2; \omega_2, -\omega_1, \omega_1)$	Полимерные композиты	Волоконный лазер	150 фс	[128]
Генерация третьей гармоники	$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Твердотельный образец	Cr:форстерит	160 фс	[47]
				75 фс	[29, 48]
Генерация второй гармоники	$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$	Твердотельный образец	Cr:форстерит	75 фс	[29, 48]

тов по исследованию нелинейно-оптических явлений в системах УНТ и изучению их нелинейно-оптических свойств дается в табл. 2. Усилия экспериментаторов до недавнего времени были, в основном, сосредоточены на изучении явления оптического ограничения в УНТ-суспензиях и композитных материалах, состоящих из УНТ и полимеров [119–124]. Эксперименты по вырожденному четырехволновому взаимодействию [125, 126] свидетельствуют о перспективности использования УНТ для создания новых нелинейно-оптических материалов и разработки оптических устройств для управления световыми импульсами. В самое последнее время (см. табл. 2) получены экспериментальные данные, свидетельствующие о перспективности УНТ в качестве нелинейного материала для оптики сверхкоротких импульсов. Изучение оптического эффекта Керра в растворах УНТ в фемтосекундном масштабе времен [127] позволило установить наличие сильных оптических нелинейностей УНТ с малыми временами нелинейного отклика. Авторами работы [128] продемонстрирован эффект сверхбыстрого оптического переключения в УНТ-полимерных композитных материалах. В работах [29, 47, 48] наблюдалась ГТГ при отражении фемтосекундных импульсов накачки хром-форстеритового лазера от УНТ-образца. Результаты работы [29] указывают на возможность структурного и топологического анализа УНТ с использованием явления генерации оптических гармоник.

4.2. Взаимодействие лазерного излучения с углеродными нанотрубками

Особенности взаимодействия лазерного излучения с ансамблями УНТ связаны со структурой нанотрубок [129–131], представляющих собой квазиодномерные объекты. Квантовое ограничение движения электронов в направлениях перпендикулярных оси нанотрубки обуславливает характерный вид спектра плотности электронных состояний [132] с ярко выраженными сингулярностями ван Хова (рис. 12). Экспериментальные исследования процессов флуоресценции и комбинационного [133, 134] рассеяния указывают на сильно резонансный характер взаимодействия лазерного излучения с УНТ и на проявление резонансов, связанных с оптическими переходами ван Хова между состояниями валентной зоны и зоны проводимости (см. рис. 12).

Ключевая идея наших экспериментов по генерации оптических гармоник в системах УНТ заключается в использовании сильных оптических нелинейностей систем УНТ для получения надежно регистрируемых сигналов когерентного нелинейно-оптического рассеяния излучения накачки, несущих информацию о структуре и физических свойствах УНТ. Для генерации оптических гармоник в наших экспериментах использовалось излучение накачки с длиной волны 1,25–1,27 мкм, генерируемое фемтосекундным лазером на хром-форстерите. В этом диапазоне длин волн рассеяние излучения на системах УНТ может быть усилено, например, за счет целой группы однофотонных резонансов на частотах переходов $v_1 \rightarrow c_1$ между состояниями валентной зоны и зоны проводимости (см. рис. 12) для УНТ с индексами (10, 3), (10, 5), (11, 1), (8, 7), (13, 2), (9, 5), а также двухфотонных резонансов на частотах переходов $v_2 \rightarrow c_2$ (см. рис. 12) для УНТ типа (10, 3), (7, 5), (11, 1) и др.

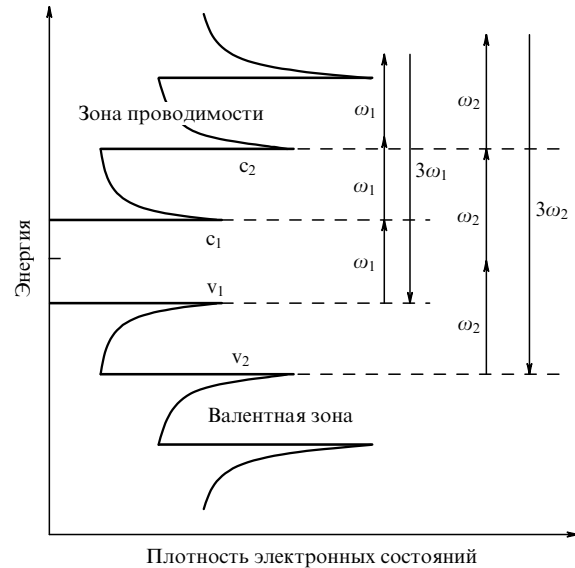


Рис. 12. Диаграмма спектра плотности электронных состояний углеродной нанотрубки с сингулярностями ван Хова. Генерация третьей гармоники в системе нанотрубок может быть усилена в условиях однофотонного и двухфотонного резонансов на частотах первого ($v_1 \rightarrow c_1$) и второго ($v_2 \rightarrow c_2$) переходов ван Хова между состояниями валентной зоны и зоны проводимости.

Спектры поглощения УНТ-образцов, использовавшихся в экспериментах [29, 48], характеризуются наличием пиков при значениях энергии 1,28 и 2,2 эВ. Частота излучения накачки в наших экспериментах отстроена в красную область от однофотонного и двухфотонного резонансов для преобладающего в образце типа УНТ. Оптическая плотность УНТ-образца при энергии 2 эВ, соответствующей точному двухфотонному резонансу, лишь на несколько процентов отличалась от значения оптической плотности в максимуме поглощения. Таким образом, исследуемые образцы характеризуются высоким содержанием УНТ, спектры электронных состояний которых удовлетворяют условиям двухфотонного резонанса с частотой излучения хром-форстеритового лазера.

Эффективность нелинейно-оптических процессов, в том числе генерации второй и третьей гармоник, увеличивается с ростом интенсивности излучения накачки. Явление оптического пробоя, однако, накладывает ограничение на величину интенсивности излучения накачки. Уменьшение длительности лазерных импульсов во многих случаях позволяет повысить эффективность нелинейно-оптических взаимодействий в твердом теле за счет увеличения значения интенсивности, соответствующего пороговой плотности энергии лазерного излучения, приводящей к оптическому пробую. Проиллюстрируем эту возможность с помощью следующего качественного рассуждения.

Интенсивности излучения второй и третьей гармоник I_{SH} и I_{TH} , которые достигаются вблизи порога оптического пробоя, можно оценить с помощью выражений

$$I_{SH} \propto |\chi^{(2)}|^2 \left[\frac{F_{th}(\tau)}{\tau} \right]^2, \quad I_{TH} \propto |\chi^{(3)}|^2 \left[\frac{F_{th}(\tau)}{\tau} \right]^3,$$

где $\chi^{(n)}$ — нелинейно-оптическая восприимчивость n -го порядка, $n = 2, 3$; $F_{th}(\tau)$ — плотность энергии лазерного излучения, соответствующая порогу оптического про-

боя; τ — длительность импульса накачки. Для широкого класса оптических материалов плотность энергии излучения, соответствующая оптическому пробоя, возрастает с увеличением длительности импульса $\tau > 10$ пс согласно закону $F_{th} \propto \tau^{1/2}$ [135–137]. Интенсивности второй и третьей гармоник, достижимые вблизи порога пробоя, в этом режиме характеризуются следующими зависимостями от длительности импульса: $I_{SH} \propto 1/\tau$ для генерации второй гармоники (ГВГ) и $I_{TH} \propto 1/\tau^{3/2}$ для ГТГ. Для более коротких лазерных импульсов, в частности для импульсов с длительностью в фемтосекундном диапазоне, зависимость пороговой плотности энергии от длительности импульса слабее, чем $F_{th} \propto \tau^{1/2}$ [136], что позволяет достигать еще более значительного выигрыша в величине интенсивности оптических гармоник вблизи порога пробоя [27]. Использование фемтосекундных импульсов в наших экспериментах, таким образом, позволяет добиться существенного увеличения уровня сигнала оптических гармоник по сравнению с уровнем сигнала в пикосекундном режиме. Данный вывод согласуется с результатами экспериментов по генерации гармоник в системах УНТ с использованием наносекундных импульсов накачки [126].

4.3. Генерация оптических гармоник и структурный анализ углеродных нанотрубок

В работах [29, 48] исследовались свойства второй и третьей оптических гармоник, генерируемых фемтосекундными импульсами хром-форстеритового лазера в УНТ-образцах, полученных методом низкоскоростного распыления [129, 130]. Одно из основных преимуществ данной методики связано с возможностью получения УНТ-образцов без использования металлических катализаторов, применяемых в стандартных технологиях изготовления УНТ-материалов [131, 132]. Получаемые без использования металлических катализаторов УНТ-материалы не требуют дополнительной очистки. Морфология и состав УНТ-образцов определялись с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Диаметр нанотрубок в исследованных образцах варьировался в диапазоне от 0,9 до 1,5 нм. Длина УНТ превышала 1 мкм. Анализ изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа [29], показывает, что УНТ образуют пучки диаметром около 30 нм.

Сигналы оптических гармоник регистрировались в направлении распространения излучения накачки. Исследовались спектральные и поляризационные свойства оптических гармоник, а также зависимости амплитуды сигналов от интенсивности излучения накачки. Как следует из экспериментальных данных, представленных на рис. 13 и 14, увеличение интенсивности импульса накачки I_p вплоть до значений порядка 10^{12} Вт см⁻² приводит к степенному росту энергии излучения на частотах второй (рис. 13) и третьей (рис. 14) гармоник по закону $(I_p)^n$, где n — номер гармоники. Подобное изменение амплитуды оптических гармоник как функции интенсивности излучения накачки характерно для режима теории возмущений. Интенсивность n -й гармоники в этом режиме определяется выражением

$$I_n \propto |\chi^{(n)}|^2 I_p^n,$$

где $\chi^{(n)}$ — нелинейно-оптическая восприимчивость n -го порядка. Наблюдающиеся зависимости свидетель-

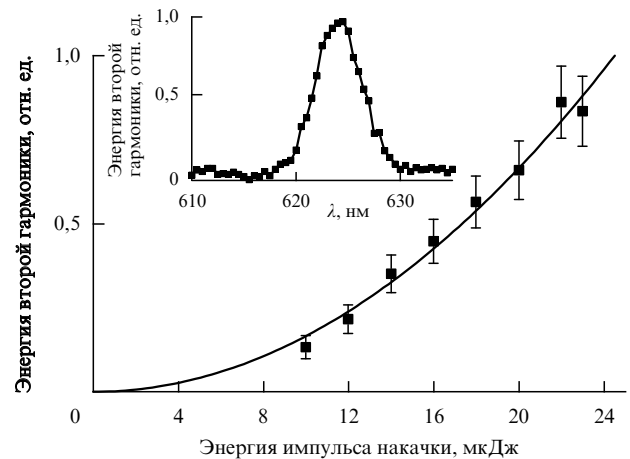


Рис. 13. Зависимость энергии излучения второй гармоники, генерируемой системой углеродных нанотрубок, от энергии импульса накачки. Длительность импульса накачки 75 фс. Диаметр сфокусированного на образце лазерного пучка накачки 120 мкм. Сплошной линией показана квадратичная функция энергии накачки. На вставке — спектр сигнала второй гармоники.

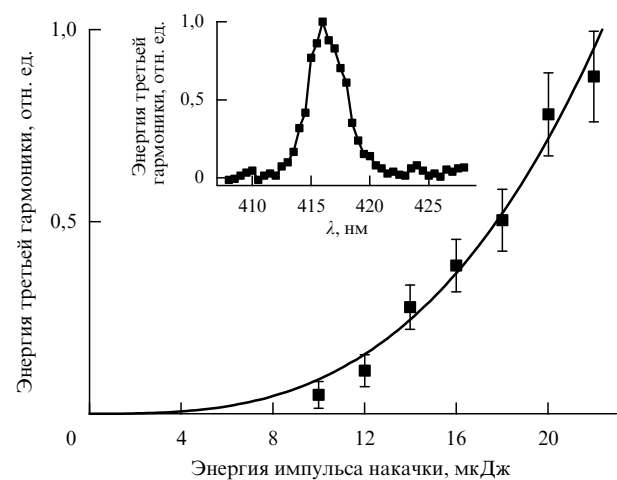


Рис. 14. Зависимость энергии излучения третьей гармоники, генерируемой системой углеродных нанотрубок, от энергии импульса накачки. Длительность импульса накачки 75 фс. Диаметр сфокусированного на образце лазерного пучка накачки 120 мкм. Сплошной линией показана кубическая функция энергии накачки. На вставке — спектр сигнала третьей гармоники.

ствуют о том, что нелинейно-оптические восприимчивости $\chi^{(n)}$, $n = 2, 3$, в наших экспериментальных условиях не зависят от интенсивности накачки. Наши эксперименты, таким образом, показывают возможность расширения области ненасыщенного роста сигнала оптических гармоник при интенсивностях накачки, достигающих значений порядка 10^{12} Вт см⁻².

Спектры сигналов второй и третьей гармоник, генерируемых при прохождении фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера через УНТ-образцы, приведены на вставках к рис. 13 и 14. Важной характеристикой спектров сигналов второй и третьей гармоник является отношение η максимальной амплитуды сигнала гармоники к величине нерезонансного фона. В наших экспериментах фактор η равнялся 30 для спектра третьей гармоники и 50 для спектра второй гармоники.

При использовании линейно-поляризованного излучения накачки сигналы второй и третьей гармоник были также линейно-поляризованы в направлении поляризации излучения накачки. Отсутствие деполаризации при нелинейно-оптическом преобразовании частоты является важным фактом, позволяющим использовать поляризационные измерения для определения структуры УНТ.

Ввиду разнообразия форм УНТ, характеризующихся различными группами симметрии и варьирующейся в зависимости от структуры нанотрубки шириной запрещенной зоны [138], нелинейно-оптические процессы представляют интерес также в качестве метода локальной диагностики УНТ, чувствительного к ширине запрещенной зоны и пространственной структуре УНТ. В частности, процесс ГВГ описывается нелинейно-оптической восприимчивостью второго порядка $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$, которая обращается в нуль для centrosymmetricных сред. Процесс ГВГ, таким образом, позволяет контролировать наличие нанотрубок в матрице из центрально-симметричного материала при максимально благоприятных условиях в отсутствие сигнала второй гармоники, связанного с нелинейностью материала матрицы. Генерация второй гармоники в УНТ-материалах может быть обусловлена поверхностными нелинейно-оптическими взаимодействиями и недипольными вкладками, а также может быть связана с хиральной структурой некоторых типов УНТ. Разделение этих вкладок является важной и сложной задачей, решение которой позволит использовать ГВГ для идентификации типа УНТ в образце и детектирования хиральных нанотрубок. Ансамбли хиральных нанотрубок также представляют значительный интерес для практической реализации идей нелинейной оптики сред с нарушенной зеркальной симметрией и наблюдения новых нелинейно-оптических явлений, присущих хиральным материалам [4, 139–142].

Результаты экспериментов показывают, что квазиодномерные УНТ-структуры открывают новые возможности для генерации оптических гармоник. Эффекты квантового ограничения приводят к возникновению сингулярностей в спектре плотности электронных состояний. Подобные системы обладают сильными нелинейностями, которые могут быть еще более усилены за счет однофотонных и многофотонных резонансов (см. рис. 12), что открывает возможности для создания твердотельных генераторов оптических гармоник высокого порядка. Роль однофотонных и многофотонных резонансов при генерации оптических гармоник детально проанализирована в классических монографиях по нелинейной оптике [56, 107]. Частоты оптических переходов ван Хова определяются диаметром d и хиральным углом α УНТ. В частности, для частот ν_i первого ($i = 1$) и второго ($i = 2$) переходов ван Хова $\nu_1 \rightarrow c_1$ и $\nu_2 \rightarrow c_2$ (см. рис. 12) имеем следующее приближенное выражение [133, 134]: $\nu_i = a/(b + c_i d) + A_{nm} \cos(3\alpha)/d^2$, где a — постоянная величина, b_i , c_i — константы, различные для различных оптических переходов, A_{nm} — постоянная, зависящая от индексов УНТ m и n . Как следует из приведенной выше формулы для частот переходов ван Хова, для определения структуры и размеров УНТ могут быть использованы методы нелинейной спектроскопии.

Представленные в настоящем разделе экспериментальные результаты дополняют имеющиеся опытные данные относительно нелинейно-оптических свойств

УНТ (см. табл. 2), позволяя установить ряд важных закономерностей процесса генерации оптических гармоник в системах УНТ. Усиленные импульсы хром-форстеритового лазера длительностью 75 фс при прохождении через систему одностеночных УНТ в условиях наших экспериментов приводили к генерации регистрируемого излучения на частоте второй и третьей гармоник. При увеличении интенсивности импульсов накачки I_p вплоть до значений порядка 10^{12} Вт см⁻² амплитуда сигнала оптических гармоник в условиях выполненных экспериментов увеличивается по степенному закону $(I_p)^n$, где n — номер гармоники. Высокая контрастность сигналов второй, третьей и пятой гармоник, наблюдаемых в наших экспериментах, указывает на возможность использования этих нелинейно-оптических процессов в качестве высокочувствительных методов диагностики УНТ.

5. Фемтосекундная нелинейно-оптическая метрология нанокompозитных материалов

В этом разделе мы покажем, что явление генерации оптических гармоник в поле фемтосекундных лазерных импульсов может быть использовано для нелинейно-оптической метрологии ансамблей нанокристаллов и нанопорошковых материалов. Мы обсудим результаты экспериментов, демонстрирующих возможность использования фемтосекундных импульсов для анализа структуры и свойств пространственной симметрии нелинейно-оптических нанокристаллов в прозрачной матрице на основе генерации второй и третьей гармоник. Резкий рост эффективности ГВГ, наблюдающийся при уменьшении длины волны излучения фемтосекундных импульсов, свидетельствует о существенном влиянии эффектов рассеяния на нелинейно-оптические взаимодействия в нанопорошковых материалах.

5.1. Методы нелинейной оптики и нанокompозитные материалы

Методы нелинейной оптики позволяют получать важную и богатую информацию о составе, структуре и свойствах пространственной симметрии вещества [56, 143, 144]. Нелинейно-оптические взаимодействия лазерных импульсов обеспечивают возможность исследовать в реальном времени фазовые переходы и динамику кристаллической решетки [145, 146], а также следить за сверхбыстрыми электронными процессами в ансамблях металлических наночастиц [147]. Генерация второй гармоники используется для микроскопии одиночных микрочастиц на поверхности [148] и визуализации субмикронных частиц [149, 150]. Процессы генерации оптических гармоник и четырехволнового взаимодействия открывают новые возможности в области нелинейной микроскопии. В частности, генерация третьей гармоники оказывается удобным методом микроскопии биологических объектов [110, 111] и лазерной плазмы [34, 112]. Все более широкое применение находит микроскопия КАРС [151–153], сочетающая преимущества микроскопии спонтанного комбинационного рассеяния [154, 155] с новыми возможностями, связанными с когерентной природой сигнала КАРС. Наноразмерные системы и нанокompозитные материалы представляют собой новый объект нелинейной оптики. Нелинейно-оптические методы могут быть с успехом использованы для получения уникальной информации об ансамблях нано-

кристаллов в нанокompозитных системах. Нанопорошковые материалы, в свою очередь, могут быть использованы для нелинейно-оптической трансформации спектра сверхкоротких импульсов, что открывает новые возможности для оптики сверхкоротких импульсов и фотоники.

В работах [27, 28, 32, 156] показана возможность использования явлений генерации второй и третьей гармоник для исследования свойств и метрологии нанокристаллов карбида кремния (SiC) в тонких пленках полиметилметакрилата (PMMA). Благодаря широкой запрещенной зоне, высокой прочности и химической стабильности, а также большой устойчивости по отношению к коррозии и высоким температурам карбид кремния [157–166] является перспективным технологическим материалом, используемым, в частности, для создания микросенсоров и микросистем, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

Карбид кремния представляет значительный интерес для нелинейной оптики. Этот материал характеризуется достаточно сильными оптическими нелинейностями [167–170] и обладает ярко выраженным политипизмом. Таким образом, открываются возможности создания на

основе карбида кремния новых нелинейных материалов, а методы нелинейной оптики могут быть использованы для получения информации не только о составе материалов, содержащих SiC, но и о политипе нанокристаллов карбида кремния.

5.2. Свойства сигналов второй и третьей гармоник

В экспериментах [27, 28, 32] исследовались свойства сигналов второй и третьей гармоник, генерируемых усиленными фемтосекундными импульсами хром-форстеритового лазера при прохождении пленок PMMA, содержащих нанокристаллы карбида кремния. Процесс изготовления нанокompозитных пленок состоял из двух этапов [27, 31]. Первый этап заключался в получении наночастиц карбида кремния требуемого размера путем диссоциации молекул силана (SiH_4) и ацетилена под действием непрерывного излучения CO_2 -лазера с длиной волны 10,6 мкм и мощностью 1,5 кВт. На втором этапе наночастицы карбида кремния вводились в мономер метилметакрилата, который затем полимеризовался в несколько этапов при повышенной температуре. Нанокompозитные пленки имели толщину 50–200 мкм и

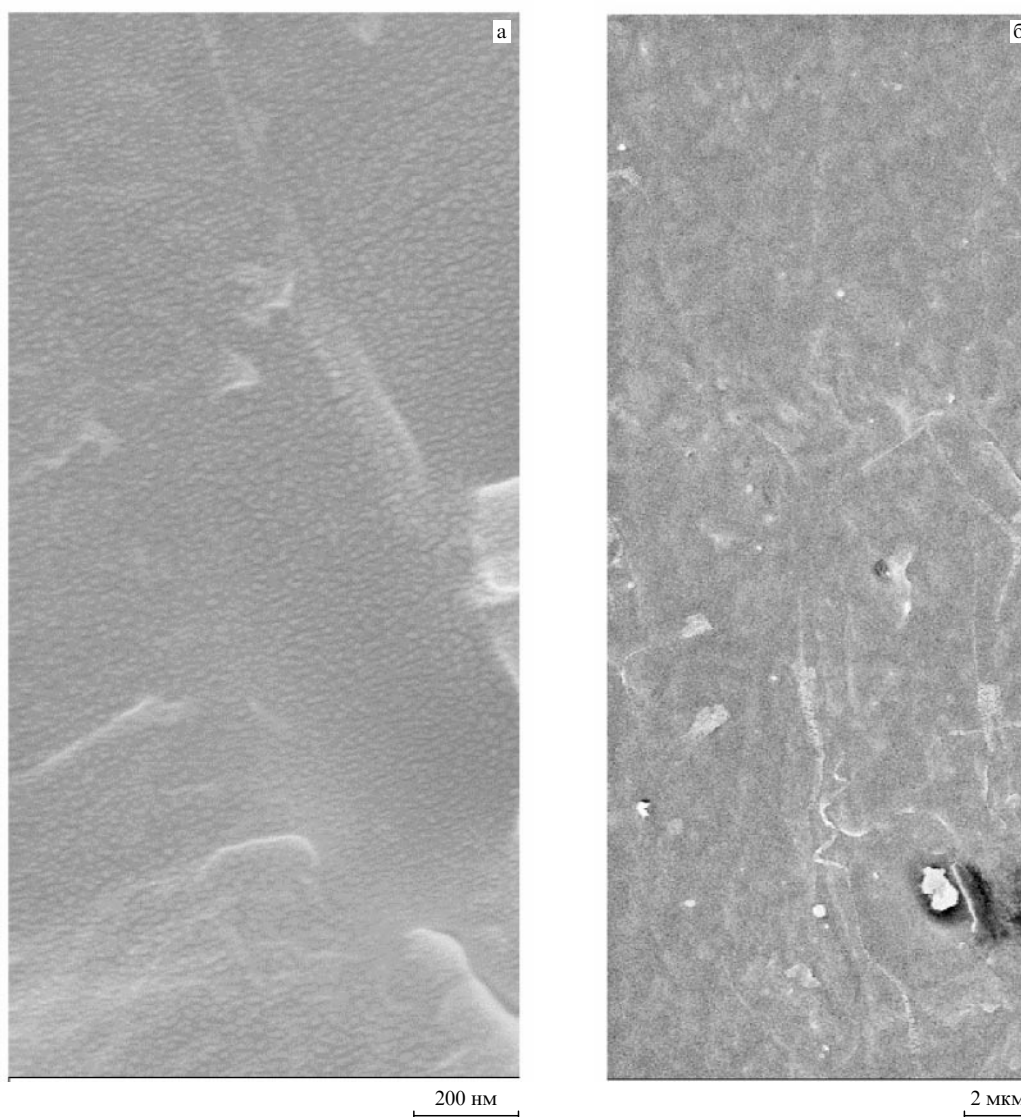


Рис. 15. Изображения полимерных пленок с нанокристаллами карбида кремния, полученные методом поверхностной сканирующей электронной микроскопии. Масштабная метка соответствует расстоянию 200 нм (а) и 2 мкм (б).

содержали наночастицы карбида кремния размером 10–80 нм. На рисунке 15 представлены изображения полимерных пленок с нанопорошком карбида кремния, полученные методом поверхностной сканирующей электронной микроскопии. Данные люминесцентной спектроскопии [27] указывают на преобладание в использованных нанокompозитных пленках нанокристаллов карбида кремния, соответствующих политутипу 6H-SiC.

Сигнал второй гармоники от нанокompозитных пленок, содержащих нанокристаллы карбида кремния, наблюдался [27, 28, 31, 32] как яркое красное пятно на образце, видимое невооруженным глазом. Эффективность генерации третьей гармоники была заметно ниже. Интенсивности сигналов второй и третьей гармоник изменялись соответственно пропорционально квадрату и кубу энергии импульса накачки во всем изучавшемся диапазоне интенсивностей лазерного излучения, который распространялся вплоть до порога пробоя (рис. 16, 17). Отклонения от подобных степенных зависимостей наблюдались только в условиях оптического пробоя и сопровождались необратимыми изменениями в структуре образцов. Данный результат свидетельствует о том, что нелинейно-оптические взаимодействия в исследуемых нанокompозитных пленках протекают в режиме, описываемом в рамках теории возмущений с независимыми от поля нелинейными восприимчивостями. Степенная зависимость сигналов оптических гармоник от энергии импульсов накачки допускает простую нормировку сигналов гармоник на энергию излучения накачки, что удобно для метрологических целей.

Поскольку процесс ГВГ разрешен в дипольном приближении только для нецентросимметричных сред, этот нелинейный эффект может быть использован для свободной от фона визуализации ансамблей нанокристаллов в подложке или пленке из центросимметричного материала. Нанокompозитные пленки SiC-PMMA, исследовавшиеся в экспериментах [27, 28, 32], принадлежат именно этому классу объектов. Генерация вто-

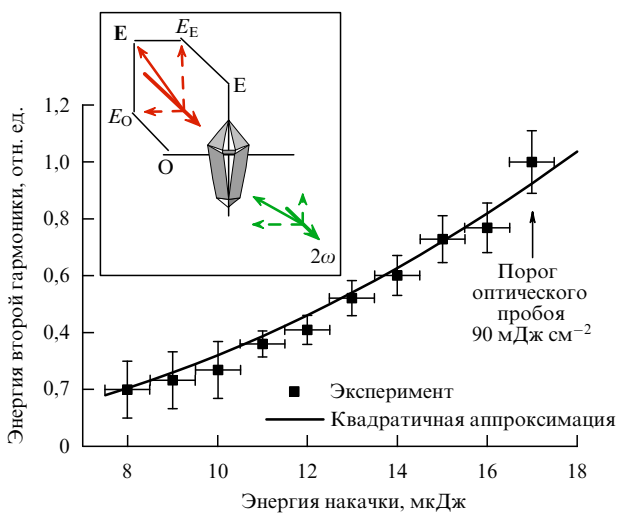


Рис. 16. Зависимость энергии излучения второй гармоники, генерируемой в полимерной пленке с нанокристаллами карбида кремния, от энергии импульса накачки. Длительность импульса накачки 75 фс. Диаметр сфокусированного на образце лазерного пучка накачки 120 мкм. Сплошной линией показана квадратичная функция энергии накачки. На вставке — схема генерации второй гармоники в случайно-ориентированных нанокристаллах карбида кремния.

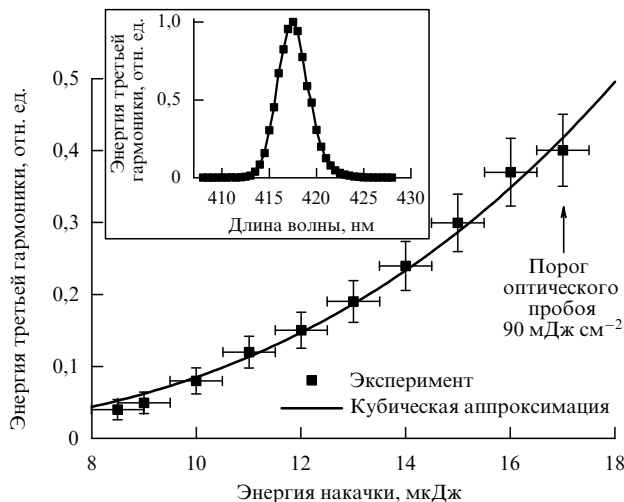


Рис. 17. Зависимость энергии излучения третьей гармоники, генерируемой в полимерной пленке с нанокристаллами карбида кремния, от энергии импульса накачки. Длительность импульса накачки 75 фс. Диаметр сфокусированного на образце лазерного пучка накачки 120 мкм. Сплошной линией показана кубическая функция энергии накачки. На вставке — спектр сигнала третьей гармоники.

рой гармоники в нанокристаллах карбида кремния связана с квадратичной по полю накачки нелинейной поляризацией среды $P_i(2\omega) \propto \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E_j E_k$, где $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ — нелинейно-оптическая восприимчивость среды второго порядка, ответственная за процесс ГВГ, E_j, E_k — составляющие вектора электрического поля накачки. Тензорные свойства нелинейно-оптической восприимчивости $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ определяются точечной группой симметрии нанокристаллов карбида кремния. Гексагональные политутипы кристаллов SiC характеризуются точечной группой симметрии $6mm$ и имеют три независимые ненулевые компоненты нелинейно-оптической восприимчивости второго порядка, ответственной за процесс ГВГ: $\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)}$ (ось z направлена вдоль оси симметрии шестого порядка [169]). Для процесса ГВГ выполняется условие $\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)}$. В статическом пределе ввиду соотношения Клеймана, $\chi_{zxx}^{(2)}(0) = \chi_{xzx}^{(2)}(0)$, имеем только две независимые компоненты тензора квадратичной восприимчивости, ответственной за процесс ГВГ. Теоретический анализ, выполненный в работах [169, 170], дает следующее отношение компонент тензора $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ для политутипа 6H-SiC: $|\chi_{zzz}^{(2)}/\chi_{xzx}^{(2)}| \approx 1,8$. На основании экспериментальных данных [171] получена несколько иная оценка: $|\chi_{zzz}^{(2)}/\chi_{xzx}^{(2)}| \approx 6$. Генерация второй гармоники нанокристаллами карбида кремния, случайно-ориентированными в полимерной пленке (см. вставку на рис. 16), приводит к деполаризации сигнала ГВГ (вставка на рис. 18). Деполаризация второй гармоники усиливается за счет эффектов рассеяния, влияние которых более подробно обсуждается в разделе 5.3.

5.3. Наноструктурированные материалы для фемтосекундных технологий

Наноструктурированные материалы открывают новые уникальные возможности для лазерной физики и лазерных технологий. В частности, нанопорошковые материалы все шире используются для создания лазеров новой архитектуры [172–174]. Нанопористые и мезопористые полупроводниковые материалы позволяют зна-

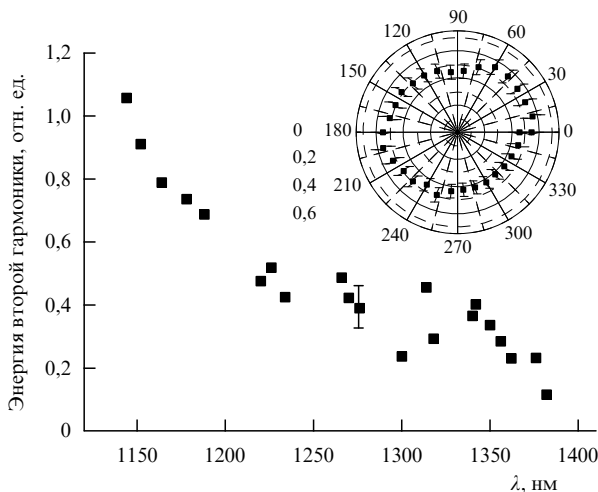


Рис. 18. Зависимость эффективности генерации второй гармоники при отражении от полимерной пленки толщиной около 100 мкм, содержащей нанокристаллы карбида кремния со средним размером около 50 нм, от длины волны излучения накачки. Результаты измерений нормированы на спектральную зависимость чувствительности фотоумножителя и монохроматора. На вставке — поляризационная зависимость эффективности генерации второй гармоники линейно поляризованным излучением накачки. Ориентация вектора поляризации излучения накачки соответствует 15° .

чительно увеличить эффективность нелинейно-оптического преобразования частоты лазерного излучения [175–177]. Фотонно-кристаллические структуры активно исследуются в связи с возможностями управления излучательными процессами и перспективами создания нового поколения элементов и устройств для телекоммуникаций, лазерной физики и нелинейной оптики [3]. Микроструктурированные и фотонно-кристаллические волокна [62–64] обеспечивают уникально высокие эффективности генерации суперконтинуума [3, 77] и нелинейно-оптического преобразования спектра сверхкоротких импульсов малой мощности [68, 77]. Оптические волокна этого типа находят широкое применение в оптической метрологии [178, 179], оптике сверхкоротких импульсов [180], оптической когерентной томографии [181], фотохимии [182] и спектроскопии [39, 183].

В настоящем разделе рассматриваются стратегии увеличения эффективности преобразования частоты сверхкоротких импульсов в полимерных пленках, содержащих нанокристаллы нелинейно-оптических материалов. Нелинейно-оптические процессы в порошковых материалах исследовались ранее в связи с различными задачами фундаментального и прикладного характера [184]. Классическим примером нелинейно-оптического процесса в порошковой системе может служить ГВГ в микрокристаллитах материалов с высокой квадратичной нелинейностью, лежащая в основе метода Курца [185], используемого для определения длины когерентности в нелинейно-оптических кристаллах. Основу предлагаемого в работах [27, 28, 32] подхода к ГВГ составляет использование тонких полимерных пленок, содержащих нанопорошки материалов с квадратичной нелинейностью. В качестве нелинейного материала в наших экспериментах используется карбид кремния. Исследованию квадратичной по полю оптической нелинейности

карбида кремния посвящены работы [167–171]. Размер нанокристаллов в нанокompозитных полимерных пленках, используемых в наших экспериментах [27, 28, 32], варьировался от 10 до 80 нм. Представленные ниже экспериментальные результаты [156] указывают на существенное влияние эффектов рассеяния на нелинейно-оптические взаимодействия в нанопорошковых средах и позволяют предложить стратегии радикального увеличения эффективности ГВГ в нанопорошковых материалах путем изменения соотношения между толщиной образца и длиной упругого рассеяния фотонов в нанопорошковом материале.

Генерация второй гармоники в исследуемых нанокompозитных пленках обусловлена квадратичной нелинейностью нанокристаллов карбида кремния. Генерация второй гармоники наблюдалась как при отражении импульсов оптического параметрического усилителя от нанокompозитной пленки, так и при прохождении импульсов накачки через пленку. На рисунке 18 представлена зависимость эффективности ГВГ при отражении от полимерной пленки толщиной около 100 мкм, содержащей нанокристаллы карбида кремния со средним размером около 50 нм, от длины волны излучения накачки. Как следует из представленных на рис. 18 результатов, эффективность ГВГ в системе случайным образом ориентированных нанокристаллов карбида кремния в нанокompозитной пленке увеличивается с уменьшением длины волны излучения накачки. Этот эффект указывает на ключевую роль процессов рассеяния света при нелинейно-оптических взаимодействиях в системах нелинейных нанокристаллов.

Длина упругого рассеяния излучения в неупорядоченной среде является ключевым параметром, определяющим роль процессов рассеяния при распространении излучения через рассеивающую среду. Теория рэлеевского рассеяния для системы сферических рассеивающих частиц радиусом a с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , распределенных случайным образом в материале с показателем преломления ϵ_2 , дает [186] следующее выражение для длины l упругого рассеяния излучения с длиной волны λ :

$$l = 9(2f)^{-1} \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^4 a^{-3} (\epsilon_1 - \epsilon_2)^{-2},$$

где f — относительный объем, занимаемый рассеивающими частицами (объемный фактор заполнения).

Длина волны излучения накачки, равная 1,35 мкм, для исследуемых пленок РММА, содержащих нанокристаллы карбида кремния, соответствует длине упругого рассеяния $l \sim 150$ мкм, превышающей толщину пленки. При длине волны излучения накачки, равной 1,15 мкм, длина упругого рассеяния $l \sim 80$ мкм оказывается меньше толщины нанокompозитной пленки. Перестройка длины волны излучения накачки в области 1,15–1,35 мкм в условиях наших экспериментов, таким образом, соответствует качественному изменению соотношения между длиной упругого рассеяния фотонов накачки и толщиной образца. Радикальное увеличение эффективности ГВГ, наблюдаемое при уменьшении длины волны излучения накачки, указывает на существенное влияние эффектов рассеяния на нелинейно-оптические процессы в нанопорошковых материалах. Эффективность рассеяния увеличивается при уменьшении длины волны падающего излучения. Процессы рассея-

ния приводят к возникновению фотонов накачки с широким пространственным спектром волновых векторов, обеспечивая благоприятные условия для фазового согласования процесса ГВГ в случайным образом ориентированных нанокристаллах карбида кремния.

Радикальное увеличение эффективности ГВГ, наблюдаемое в условиях экспериментов [156] при уменьшении длины волны излучения накачки, указывает на пути развития общей стратегии повышения эффективности нелинейно-оптических процессов в нанопорошковых материалах и открывает возможности для создания экономичных преобразователей частоты излучения сверхкоротких лазерных импульсов на основе полимерных пленок, содержащих нанокристаллы материалов с высокой оптической нелинейностью.

6. Фемтосекундная биофотоника

Лазерная биомедицина представляет собой быстро растущую пограничную область мультидисциплинарных научных исследований. В связи с тем, что излучение, используемое для визуализации микроструктуры биологических тканей при оптической биопсии, значительно ослабевает вследствие поглощения и рассеяния, одной из важных проблем на современном этапе исследований является поиск оптимальных источников излучения, которые одновременно обеспечивали бы максимальную глубину проникновения излучения в биологические ткани и достаточно высокую мощность излучения, достаточную для надежной регистрации сигнала в различных режимах построения изображений биологических систем. Хорошо известно, что поглощение излучения биологическими тканями человека (в основном, связанное с поглощением водой и меланином) значительно уменьшается в области так называемого терапевтического окна [187]. Известно также, что в области длин волн 1,2–1,3 мкм ослабление излучения вследствие рассеяния света в биологических тканях оказывается вполне умеренным, что делает данный диапазон весьма перспективным для медицинской диагностики. В последнее время [188–192] в оптической когерентной томографии [193] широкое распространение получили суперлюминесцентные диоды, излучающие в диапазоне длин волн от 850 до 1300 нм. Недостатки оптических систем на основе суперлюминесцентных диодов обычно связаны с низкой мощностью подобных источников (обычно милливатный уровень). При таких мощностях излучения трудно ожидать, что суперлюминесцентные диоды смогут обеспечить достаточно высокую эффективность активно развивающихся в последнее время методов, основанных на нелинейно-оптических процессах нелинейно-оптической визуализации и микроскопии различных биологических объектов. Использование в медицинских приложениях лазеров на сапфире с титаном, позволяющих обеспечить высокие мощности излучения, малые длительности импульса и высокое разрешение в схемах оптической когерентной томографии, ограничено вследствие малых глубин проникновения излучения лазеров данного типа в биологические ткани [194].

С учетом вышесказанного фемтосекундные лазеры на кристалле Cr^{4+} :форстерит представляются чрезвычайно перспективными для исследования биологических объектов. Длина волны излучения лазеров этого типа позволяет минимизировать потери, связанные как с поглоще-

нием, так и с рассеянием излучения биологическими тканями. В частности, полностью твердотельные лазеры на кристалле Cr^{4+} :форстерит обеспечивают высокое отношение сигнала к шуму и пространственное разрешение на уровне нескольких микрон в схемах оптической когерентной томографии [35, 195]. Обзор применений лазеров на Cr^{4+} :форстерит в биологических исследованиях и медицинских приложениях содержится в работах [37, 196].

Благодаря относительно высокой импульсной мощности лазеры на Cr :форстерите, наряду с их использованием в оптической когерентной томографии, представляются также перспективными для построения нелинейно-оптических изображений и нелинейно-оптической микроскопии биологических образцов и органических молекул, в том числе для микроскопии, основанной на процессах генерации второй и третьей гармоник [110, 111, 197–200]. Как показано в работах [111, 200], импульсы излучения длительностью 100 фс с длиной волны 1,2 мкм и мощностью 18 мВт позволяют реализовать, используя явления генерации третьей гармоники построение динамических изображений живых объектов. В работах [198, 199] ГТГ-микроскопия была реализована с использованием оптических параметрических усилителей. Учитывая энергетические и временные характеристики излучения созданного лазера на Cr :форстерите, можно надеяться, что подобный источник излучения позволит достичь высокой эффективности ГТГ и высокого временного разрешения в схеме динамической ГТГ-микроскопии. Достаточно большая импульсная мощность, малая длительность импульса и большая, чем в случае использования титан-сапфирового лазера глубина проникновения излучения в биологические ткани являются важными преимуществами лазера на Cr :форстерите с точки зрения реализации техники построения изображений биологических объектов с временным окном, обеспечиваемым за счет процесса ГВГ, возможности которой были продемонстрированы ранее при использовании лазера на сапфире с титаном [201].

Мощность импульсов излучения хром-форстеритовых лазеров с регенеративным усилением является вполне достаточной для многих биологических и медицинских приложений. Таким образом, благодаря своим энергетическим, временным и спектральным характеристикам лазерные системы этого типа позволяют обеспечить высокое пространственное разрешение схем оптической когерентной томографии и нелинейно-оптической визуализации. Внутррезонаторное и внерезонаторное управление фазовой модуляцией лазерных импульсов хром-форстеритового лазера [202] дает возможность осуществлять перестройку продольного разрешения в схемах когерентной оптической томографии.

Перспективное направление фемтосекундной биофотоники связано с применением методов квантового контроля для управления динамикой колебательных волновых пакетов в молекулярных системах, в том числе с целью разработки переключаемых светом биоматериалов и устройств биофотоники. Примером подобных материалов могут служить фотохромные соединения [203–207]. В основе явления фотохромизма соединений спиропирана лежит расщепление C–O-связи изначально невозбужденной молекулы (форма А, см. вставку на рис. 19) с образованием возбужденного промежуточного состояния X, релаксация которого

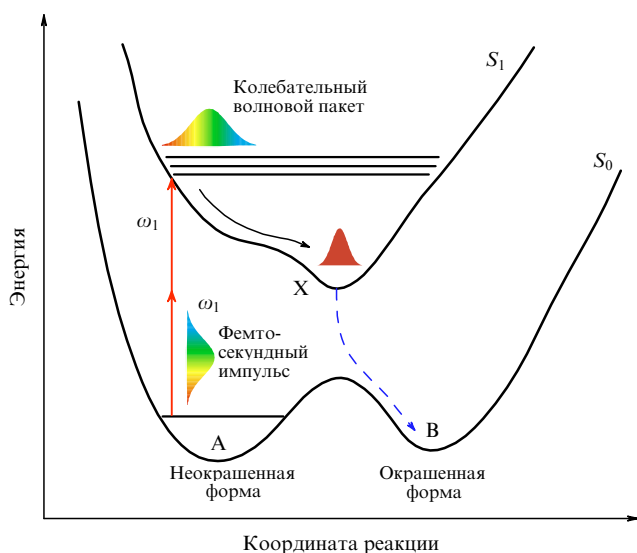


Рис. 19. Квантовое управление явлением фотохромизма. Волновой пакет, состоящий из колебательных состояний возбужденного электронного состояния (S_1) фотохромной молекулы, формируется в результате двухфотонного поглощения из основного состояния (S_0) в поле фемтосекундных лазерных импульсов с частотой ω_1 . Метастабильная форма В достигается через релаксацию из промежуточного состояния Х, к которому приходит система в результате эволюции колебательного волнового пакета. Вследствие ангармонизма потенциала, соответствующего возбужденному электронному состоянию, отдельным колебаниям, составляющим волновой пакет, требуется различное время для достижения состояния Х. Импульсы с начальным chirпом позволяют синхронизировать молекулярные колебания в момент достижения состояния Х.

приводит к образованию метастабильной формы (формы В) молекул спиропирана. Время-разрешенные исследования, выполненные с использованием фемтосекундных импульсов [208–210], показывают, что начальная стадия данной фотохромной реакции происходит за времена значительно меньшие пикосекунды. Результаты экспериментальных исследований [211, 212] фотохромных процессов, инициируемых двухфотонным поглощением фемтосекундных лазерных импульсов в объемном полимерном образце спиропирана, свидетельствуют о возможности управления явлением фотохромизма в твердотельной фазе путем изменения состояния поляризации и параметра фазовой модуляции (ФМ) лазерных импульсов. В частности, лазерные импульсы с отрицательным начальным параметром ФМ по сравнению со спектрально ограниченными импульсами и импульсами с положительным параметром ФМ позволяют достичь более высоких эффективностей фотохромных процессов. Данный результат может быть интерпретирован в терминах динамики колебательных волновых пакетов, возбуждаемых фемтосекундными импульсами в молекулярной системе спиропирана (рис. 19). Разрыв С–О связи в рамках этой модели представляется как эволюция волнового пакета, состоящего из колебательных состояний возбужденного электронного состояния молекулы спиропирана и формируемого в результате двухфотонного поглощения в поле фемтосекундных лазерных импульсов. Метастабильная форма В возникает, как свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные [209, 210], в результате релаксации из промежуточного состояния Х, к которому приходит система в процессе эволюции колебательного волнового пакета.

Вследствие ангармонизма потенциала, соответствующего возбужденному электронному состоянию, отдельным колебаниям, составляющим волновой пакет, требуется различное время для достижения состояния Х. Импульсы с начальной фазовой модуляцией в данном случае, согласно общей идее квантового управления с использованием ФМ-импульсов [213, 214], позволяют синхронизировать молекулярные колебания в момент достижения состояния Х. Более детальное, количественное описание эволюции волнового пакета на данном этапе не представляется возможным ввиду отсутствия данных о форме потенциальной поверхности для молекулы спиропирана в твердом теле. Квантовое управление фотохромными процессами, продемонстрированное в работах [211, 212], открывает возможности для создания когерентно- и поляризационно-управляемых элементов опико-технологических и телекоммуникационных систем и устройств трехмерной оптической памяти, а также для разработки фотопереключаемых биоматериалов и устройств биофотоники.

7. Заключение

Представленный в обзоре материал иллюстрирует основные физические факторы и явления, обуславливающие своеобразие взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов с наноструктурами, наноконструктивными материалами, надмолекулярными структурами и молекулярными агрегатами. Фемтосекундные лазерные импульсы, позволяющие достичь высоких интенсивностей электромагнитного излучения без необратимого разрушения материала, открывают возможности для осуществления уникальных режимов взаимодействия светового поля с наноструктурами и молекулярными агрегатами. Эффекты диэлектрического и электронного ограничения, а также резонансы, обусловленные квантово-размерными эффектами и коллективными взаимодействиями в надмолекулярных и агрегатных структурах, приводят к радикальному усилению нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких импульсов. Эффекты диэлектрического ограничения, как показывают приведенные в настоящем обзоре результаты экспериментов по генерации оптических гармоник в полимерных пленках, содержащих нанокристаллы карбида кремния, позволяют создавать новые материалы с управляемым оптическим откликом для нелинейной оптики, лазерной физики и оптики сверхкоротких импульсов. Эффекты электронного ограничения ярко проявляются в нелинейно-оптических явлениях, наблюдаемых в системах УНТ. Нелинейно-оптические процессы, усиленные за счет резонансов, связанных с коллективными взаимодействиями в надмолекулярных наноструктурах, оказываются удобным и эффективным средством для визуализации процесса молекулярной агрегации. Рассмотренные физические явления открывают широкие возможности для развития высокочувствительных нелинейно-оптических методов анализа состава, структуры и морфологии наноструктурированных материалов и определяют формирование новых стратегий управления, переключения и преобразования сверхкоротких импульсов.

Авторы глубоко благодарны С.О. Конорову, Д.А. Акимову, А.А. Подшивалову, А.Н. Петрову, Д.А. Сидорову-Бирюкову, А.Б. Федотову, П.К. Кашка-

рову, Л.А. Голованю, Е.П. Грабчаку за плодотворное сотрудничество и полезные обсуждения. Значительная часть представленного материала отражает результаты исследований, выполненных в Центре фотохимии РАН и на физическом факультете МГУ в сотрудничестве с Р. Фантони и С. Ботти (Центр ENEA, Фраскати, Италия), Д. Хорватом, Д. Хорватом мл. и И. Бугаром (Международный лазерный центр, Братислава, Словацкая Республика), М. Авелла и М.Э. Эррико (Институт химии и технологии полимеров, Поццуоли, Италия), В.И. Белоглазовым и Н.Б. Скибиной (Институт технологии и обработки стеклянных структур, Саратов), Ф. Расселлом, Т. Бирксом и У. Уодсуортом (Университет г. Бас, Великобритания), Ю.Н. Кондратьевым, В.С. Шевандиным, К.В. Дукельским и А.В. Хохловым (Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова). Всем им авторы обзора выражают самую искреннюю признательность.

Работа выполнена при поддержке гранта МД-42.2003.02 Президента Российской Федерации, грантов РФФИ № 02-02-17098 и № 03-02-16929, грантов ИНТАС 03-51-5037 и 03-51-5288, а также грантов Американского фонда гражданских исследований и разработок (CRDF, проект RP2-2558) и Европейского офиса научных исследований (проект 62558-03М-0033).

Список литературы

- Joannopoulos J D, Meade R D, Winn J N *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1995)
- Sakoda K *Optical Properties of Photonic Crystals* (Berlin: Springer, 2001)
- Bowden C M, Zheltikov A M (Eds) "Nonlinear optics of photonic crystals: Feature issue" *J. Op. Soc. Am. B* **19** (9) (2002)
- Verbiest T et al. *Science* **282** 913 (1998)
- Kobayashi T (Ed.) *J-Aggregates* (Singapore: World Scientific, 1996)
- Prasad P N, Williams D J *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (New York: Wiley, 1991)
- Bredas J L et al. *Chem. Rev.* **94** 243 (1994)
- Bubeck C, in *Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics* (Adv. in Nonlinear Optics, Vol. 3, Eds F Kajzar, J D Swalen) (Amsterdam: Gordon & Breach, 1996) p. 137
- Meier U et al. *Synthetic Met.* **109** 19 (2000)
- Beltrani T et al. *Polymer* **42** 4025 (2001)
- Gubler U et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 2322 (2002)
- Kuzyk M, in *Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics* (Adv. in Nonlinear Optics, Vol. 3, Eds F Kajzar, J D Swalen) (Amsterdam: Gordon & Breach, 1996) p. 759
- Boyd G T, in *Polymers for Electronic and Photonic Applications* (Ed. C P Wong) (Boston, MA: Academic Press, 1993) p. 467
- Lee K-S, Samoc M, Prasad P N, in *Comprehensive Polymer Science 1st Suppl.* (Eds S L Aggarwal, S Russo) (Oxford: Pergamon Press, 1992) p. 407
- Luther-Davies B, Samoc M *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2** 213 (1997)
- Stegeman G I, Torruellas W E *Philos. Trans. R. Soc. London A* **354** 745 (1996)
- Zyss J (Ed.) *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices* (Boston: Academic Press, 1994)
- Nalwa H S, Miyata S (Eds) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
- Marder S R et al. *Nature* **388** 845 (1997)
- Bertolotti M, Bowden C M, Sibilia C (Eds) *Nanoscale Linear and Nonlinear Optics: Intern. School on Quantum Electronics, Erice, Sicily, July 2-14, 2000* (AIP Conf. Proc., Vol. 560) (Melville, NY: AIP, 2001)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press, 1996)
- Endo M, Iijima S, Dresselhaus M S (Eds) *Carbon Nanotubes* (Oxford: Pergamon, 1996)
- Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press, 1998)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P (Eds) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Topics in Applied Physics, Vol. 80) (Berlin: Springer, 2001)
- Petričević V et al. *Appl. Phys. Lett.* **52** 1040 (1988)
- Petričević V, Gayen S K, Alfano R R *Opt. Lett.* **14** 612 (1989)
- Konorov S O et al. *Opt. Commun.* **224** 309 (2003)
- Konorov S O et al. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* (in press)
- Акимов Д А и др. *ЖЭТФ* **125** 247 (2004)
- Konorov S O et al. *J. Raman Spectrosc.* **34** 1018 (2003)
- Konorov S O et al. *J. Raman Spectrosc.* **34** 999 (2003)
- Konorov S O et al. *Laser Phys. Lett.* **1** 37 (2004)
- Akimov D A et al. *J. Raman Spectrosc.* **34** 1007 (2003)
- Konorov S O et al. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5** 362 (2003)
- Bouma B E et al. *Opt. Lett.* **21** 1839 (1996)
- Gayen S K et al. *Appl. Opt.* **37** 5327 (1998)
- Alfano R, Gayen S *Opt. Express* **4** 475 (1999)
- Ivanov A A, Alfimov M V, Zheltikov A M *Laser Phys.* **10** 796 (2000)
- Коновров С О и др., направлена в печать
- Акимов Д А и др. *Письма в ЖЭТФ* **77** 9 (2003)
- Акимов Д А и др. *Квантовая электрон.* **33** 317 (2003)
- Akimov D A et al. *Appl. Phys. B* **76** 515 (2003)
- Коновров С О и др. *Квантовая электрон.* **33** 989 (2003)
- Naumov A N et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 2183 (2002)
- Акимов Д А и др. *Письма ЖЭТФ* **74** 515 (2001)
- Akimov D A et al. *Appl. Phys. B* **74** 307 (2002)
- Stanciu C et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 4064 (2002)
- Akimov D A et al. *Laser Phys.* **13** 1279 (2003)
- Головань Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 229 (2003)
- Konorov S O et al. *Appl. Phys. B* **74** (Suppl.), S145 (2002)
- Yakovlev V V, Ivanov A, Shcheslavskiy V *Appl. Phys. B* **74** (Suppl. 1) S145 (2002)
- Evans J M et al. *Opt. Lett.* **23** 1692 (1998)
- Jonasuskas G, Oberle J, Rolliere C *Opt. Lett.* **23** 1918 (1998)
- Shcheslavskiy V et al. *Appl. Opt.* **38** 3294 (1999)
- Togashi T et al. *Appl. Phys. B* **68** 169 (1999)
- Shen Y R *The Principles of Nonlinear Optics* (New York: J. Wiley, 1984)
- Fejer M M et al. *IEEE J. Quantum Electron.* **28** 2631 (1992)
- Byer R L *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **6** 549 (1997)
- Scalora M et al. *Phys. Rev. A* **56** 3166 (1997)
- Желтиков А М, Тарасишин А В, Магницкий С А *ЖЭТФ* **118** 340 (2000)
- Dumeige Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 3021 (2001)
- Knight J C et al. *Opt. Lett.* **21** 1547 (1996)
- Knight J C et al. *Science* **282** 1476 (1998)
- Russell P *Science* **299** 358 (2003)
- Алфимов М В и др. *Письма ЖЭТФ* **71** 714 (2000)
- Желтиков А М *УФН* **170** 1203 (2000)
- Eggleton B et al. *Opt. Express* **9** 698 (2001)
- Желтиков А М *УФН* **174** 73 (2004)
- Birks T A, Wadsworth W J, Russell P St J *Opt. Lett.* **25** 1415 (2000)
- Reeves W H et al. *Opt. Express* **10** 609 (2002)
- Broderick N G R et al. *Opt. Lett.* **24** 1395 (1999)
- Fedotov A B et al. *Appl. Phys. B* **73** 181 (2001)
- Fedotov A B, Yakovlev V V, Zheltikov A M *Laser Phys.* **12** 268 (2002)
- Akimov D A et al. *Appl. Phys. B* **76** 515 (2003)
- Naumov A N, Zheltikov A M *Opt. Express* **10** 122 (2002)
- Fedotov A B et al. *Appl. Phys. B* **77** 313 (2003)
- Zheltikov A M (Eds) "Supercontinuum generation: Special issue" *Appl. Phys. B* **77** (2/3) (2003)
- Efimov A et al. *Opt. Express* **11** 910 (2003)
- Akimov D A et al. *Opt. Lett.* **28** 1948 (2003)
- Желтиков А М и др. *ЖЭТФ* **120** 570 (2001)
- Федотов А Б и др. *Квантовая электрон.* **31** 387 (2001)
- Желтиков А М и др. *Квантовая электрон.* **32** 542 (2002)
- Fedotov A B et al. *J. Raman Spectrosc.* **33** 887 (2002)
- Желтиков А М *Оптика и спектроскоп.* **95** 440 (2003)
- Желтиков А М, Наумов А Н *Квантовая электрон.* **30** 606 (2000)

86. Coen S et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 753 (2002)
87. Dudley J M et al. *Opt. Express* **10** 1215 (2002)
88. Zheltikov A M, Naumov A N *Quantum Electron.* **30** 606 (2000)
89. Zheltikov A M, Naumov A N *Laser Phys.* **10** 887 (2000)
90. Naumov A N, Zheltikov A M *J. Raman Spectrosc.* **32** 960 (2001)
91. Naumov A N, Zheltikov A M *Appl. Phys. B* **77** 369 (2003)
92. Spano F C, Mukamel S *Phys. Rev. A* **40** 5783 (1989)
93. Knoester J *J. Chem. Phys.* **99** 8466 (1993)
94. Wang N, Chernyak V, Mukamel S *J. Chem. Phys.* **100** 2465 (1994)
95. Sheikh-Bahae M et al. *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760 (1990)
96. Pang Y, Samoc M, Prasad P N *J. Chem. Phys.* **94** 5282 (1991)
97. Strohkendl F P et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 92 (1997)
98. Cao X F et al. *J. Appl. Phys.* **65** 5012 (1989)
99. Minoshima K et al. *Chem. Phys. Lett.* **218** 67 (1994)
100. Johnson A E, Kumazaki S, Yoshihara K *Chem. Phys. Lett.* **211** 511 (1993)
101. Gadonas R et al. *J. Chem. Phys.* **106** 8374 (1997)
102. Gaizauskas E, Pakalnis S, Feller K-H *Chem. Phys.* **266** 69 (2001)
103. Sasaki F, Kato T, Kobayashi S *Phys. Rev. B* **63** 205411 (2001)
104. Шелковников В В и др. *Химия высоких энергий* **36** 295 (2002)
105. Scheibe G *Angew. Chem.* **49** 563 (1936)
106. Jelley E E *Nature* **138** 1009 (1936)
107. Butcher P N, Cotter D *The Elements of Nonlinear Optics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1990)
108. Reintjes J F *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases* (New York: Academic Press, 1984)
109. Желтиков А М, Коротеев Н И *УФН* **169** 385 (1999)
110. Squier J et al. *Opt. Express* **3** 315 (1998)
111. Yelin D, Silberberg Y *Opt. Express* **5** 169 (1999)
112. Сидоров-Бирюков Д А и др. *Квантовая электроника* **30** 1080 (2000)
113. Xie R-H, Jiang J *Appl. Phys. Lett.* **71** 1029 (1997)
114. Wan X, Dong J, Xing D Y *Phys. Rev. B* **58** 6756 (1998)
115. Jiang J, Dong J M, Xing D Y *Phys. Rev. B* **59** 9838 (1999)
116. Margulis V I A, Gaiduk E A, Zhidkin E N *Diamond Relat. Mater.* **8** 1240 (1999)
117. Slepuyan G Ya et al. *Phys. Rev. A* **60** R777 (1999)
118. Slepuyan G Ya et al. *Phys. Rev. A* **63** 053808 (2001)
119. Vivien L et al. *Chem. Phys. Lett.* **307** 317 (1999)
120. Jin Z et al. *Chem. Phys. Lett.* **318** 505 (2000)
121. Riggs J E et al. *J. Phys. Chem. B* **104** 7071 (2000)
122. Vivien L et al. *IEEE J. Quantum Electron.* **36** 680 (2000)
123. Vivien L et al. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **9** 297 (2000)
124. Sun X et al. *Appl. Opt.* **39** 1998 (2000)
125. Liu X et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 164 (1999)
126. De Dominicis L et al., in *Abstracts of European Conf. on Nonlinear Optical Spectroscopy, March 30–April 1, 2003, Besançon, France*, p. 15
127. Wang S et al. *Chem. Phys. Lett.* **320** 411 (2000)
128. Chen Y-C et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 975 (2002)
129. Botti S et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 1441 (2002)
130. Botti S et al. *Chem. Phys. Lett.* **355** 395 (2002)
131. Hafner J H et al. *Chem. Phys. Lett.* **296** 195 (1998)
132. Cheng H M et al. *Chem. Phys. Lett.* **289** 602 (1998)
133. Bachilo S M et al. *Science* **298** 2361 (2002)
134. Rao A M et al. *Science* **275** 187 (1997)
135. Du D, Liu X, Mourou G *Appl. Phys. B* **63** 617 (1996)
136. Tien A-C et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 3883 (1999)
137. Lenzner M et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 4076 (1998)
138. Damjanovic M et al. *Phys. Rev. B* **60** 2728 (1999)
139. Shkurinov A P, Dubrovskii A V, Koroteev N I *Phys. Rev. Lett.* **70** 1085 (1993)
140. Fischer P et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 4253 (2000)
141. Belkin M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 4474 (2000)
142. Belkin M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 113001 (2001)
143. Ахмапов С А, Коротеев Н И *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: Активная спектроскопия рассеяния света* (М.: Наука, 1981)
144. Eesley G L *Coherent Raman Spectroscopy* (Oxford: Pergamon Press, 1981)
145. Govorkov S V et al. *Opt. Lett.* **16** 1013 (1991)
146. Govorkov S V et al. *J. Lumin.* **53** 153 (1992)
147. Voisin C et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 2264 (2001)
148. Yang N, Angerer W E, Yodh A G *Phys. Rev. A* **64** 045801 (2001)
149. Srivastava A, Eisenthal K B *Chem. Phys. Lett.* **292** 345 (1998)
150. Hartings J M et al. *Chem. Phys. Lett.* **281** 389 (1997)
151. Duncan M D, Reintjes J, Manuccia T J *Opt. Lett.* **7** 350 (1982)
152. Zumbusch A, Holton G R, Sunney Xie X *Phys. Rev. Lett.* **82** 4142 (1999)
153. Akimov D A et al. *Proc. SPIE* **4749** 101 (2002)
154. Puppels G J, Grond M, Greve J *Appl. Spectrosc.* **47** 1256 (1993)
155. Rosasco G J, Etz E S, Cassat W A *Appl. Spectrosc.* **29** 396 (1975)
156. Konorov S O et al. *Appl. Phys. B* **78** 73 (2004)
157. Lambrecht W R L et al. *Phys. Status Solidi B* **202** 5 (1997)
158. Harris G L (Ed.) *Properties of Silicon Carbide* (EMIS Datareviews Series, No.13) (London: INSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1995)
159. Choyke W J, Hamilton D R, Patrick L *Phys. Rev.* **133** A1163 (1964)
160. Logothetidis S, Petalas J J. *Appl. Phys.* **80** 1768 (1996)
161. Lambrecht W R L et al. *Phys. Rev. B* **50** 10722 (1994)
162. Powell J A J. *Opt. Soc. Am.* **62** 341 (1972)
163. Adolph B et al. *Phys. Rev. B* **55** 1422 (1997)
164. Käckell P, Wenzien B, Bechstedt F *Phys. Rev. B* **50** 10761 (1994)
165. Backes W H, Bobbert P A, van Haeringen W *Phys. Rev. B* **51** 4950 (1995)
166. Adolph B et al. *Phys. Rev. B* **53** 9797 (1996)
167. Chen J, Levine Z H, Wilkins J W *Phys. Rev. B* **50** 11514 (1994)
168. Feurer T, Glass A, Sauerbrey R *Appl. Phys. B* **65** 295 (1997)
169. Rashkev S N, Lambrecht W R L, Segall B *Phys. Rev. B* **57** 9705 (1998)
170. Adolph B, Bechstedt F *Phys. Rev. B* **62** 1706 (2000)
171. Niedermeier S et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 618 (1999)
172. Lawand N M et al. *Nature* **368** 436 (1994)
173. Sha W L, Liu C-H, Alfano R R *Opt. Lett.* **19** 1922 (1994)
174. Cao H et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 2278 (1999)
175. Golovan L A et al. *Appl. Phys. B* **73** 31 (2001)
176. Kashkarov P K et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 2273 (2002)
177. Golovan L A et al. *Appl. Phys. B* **76** 429 (2003)
178. Jones D J et al. *Science* **288** 635 (2000)
179. Holzwarth R et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2264 (2000)
180. Baltuska A, Fuji T, Kobayashi T *Opt. Lett.* **27** 1241 (2002)
181. Hartl I et al. *Opt. Lett.* **26** 608 (2001)
182. Konorov S O, Zheltikov A M *Opt. Express* **11** 2440 (2003)
183. Fedotov A B et al. *J. Raman Spectrosc.* **33** 888 (2002)
184. Kravtsov V E, Agranovich V M, Grigorishin K I *Phys. Rev. B* **44** 4931 (1991)
185. Kurtz S K, Perry T T *J. Appl. Phys.* **39** 3798 (1968)
186. Ishimaru A *Wave Propagation and Scattering in Random Media* (New York: Academic Press, 1995)
187. Anderson R R, Parrish J A *J. Invest. Dermatol.* **77** 13 (1981)
188. Schmitt J M, Yadlowsky M J, Bonner R F *Dermatology* **191** 93 (1995)
189. Fujimoto J G et al. *Nature Med.* **1** 972 (1995)
190. Feldchtein F I et al. *Opt. Express* **1** 432 (1997)
191. Feldchtein F I et al. *Opt. Express* **3** 257 (1998)
192. Feldchtein F I et al. *Opt. Express* **3** 239 (1998)
193. Huang D et al. *Science* **254** 1178 (1991)
194. Schmitt J M et al. *Phys. Med. Biol.* **39** 1705 (1994)
195. Tearney G J et al. *Opt. Lett.* **21** 1408 (1996)
196. Gayen S K et al. *Lasers Life Sci.* **8** 187 (1999)
197. Peleg G et al. *Bioimaging* **4** 215 (1996)
198. Barad Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **70** 922 (1997)
199. Müller M et al. *J. Microsc.* **191** 266 (1998)
200. Squier J A et al., in *XIth Intern. Conf. on Ultrafast Phenomena, Garmish, Germany, 11–17 July 1998*, Technical Digest (München: Inst. Medizinische Optik, 1998) p. 156
201. Kuditcher A et al., in *CLEO'98 — Conf. on Lasers and Electro-Optics, San Francisco, CA, USA, May 3–8, 1998* (Technical Digest Series, Vol. 6) (Washington, DC: Optical Society of America, 1998) p. 233
202. Ivanov A A et al. *Laser Phys.* **11** 158 (2001)
203. Dürr H, Bouas-Laurent H (Eds) *Photochromism: Molecules and Systems* (Studies in Organic Chemistry, Vol. 40) (Amsterdam: Elsevier, 1990)
204. Brown G H (Ed.) *Photochromism* (Techniques of Chemistry, Vol. 3) (New York: Wiley-Interscience, 1971)

205. Барачевский В А, Лашков Г И, Цехомский В А *Фотохромизм и его применения* (М.: Химия, 1977)
206. Berkovic G, Krongauz V, Weiss V *Chem. Rev.* **100** 1741 (2000)
207. Asanuma H et al. *Chem. Lett.* (2) 108 (2001)
208. Ernsting N P, Arthen-Engeland Th *J. Phys. Chem.* **95** 5502 (1991)
209. Zhang J Z et al. *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10921 (1992)
210. Antipin S A et al. *Chem. Phys. Lett.* **331** 378 (2000)
211. Коноров С О и др. *Письма ЖЭТФ* **78** 281 (2003)
212. Konorov S O et al. *Chem. Phys. Lett.* **381** 572 (2003)
213. Kohler B et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 3360 (1995)
214. Bardeen C J, Wang Q, Shank C V *Phys. Rev. Lett.* **75** 3410 (1995)

Femtosecond pulses in nanophotonics

A.A. Ivanov, M.V. Alfimov

*Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Novatorov 7a, 117421 Moscow, Russian Federation*

Tel. (7-095) 935-02 09

Fax (7-095) 936-12 55

E-mail: ivanov@photonics.ru

A.M. Zheltikov

International Laser Center, M.V. Lomonosov Moscow State University, Physics Department

Vorob'evy gory, 119899 Moscow, Russian Federation

Tel. (7-095) 939-51 74

Fax (7-095) 939-31 13

E-mail: zheltikov@top.phys.msu.ru

The field of femtosecond nanophotonics is reviewed, the term referring to physical phenomena involved in the interaction of ultrashort laser pulses with nanostructures, nanocomposite materials, supramolecular nanostructures, and molecular aggregates. The ability to provide high-intensity electromagnetic radiation without irreversibly damaging the material gives femtosecond laser pulses the potential for implementing unique interaction regimes between light field and nanostructures or molecular aggregates. Dielectric and electronic confinement, as well as quantum-size effects and collective phenomena in supramolecular and aggregate structures can radically enhance nonlinear-optical interactions involving ultrashort pulses. These phenomena open up wide possibilities for developing highly sensitive nonlinear-optical methods for analyzing the composition, structure, and morphology of nanostructured materials; and suggest new strategies for controlling, switching, and transforming ultrashort pulses.

PACS numbers: **42.55.-f**, **42.62.-b**, 42.65.Ky, 42.65.Re

Bibliography — 214 references

Received 28 January 2004