

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ И ТРЕТЬЕЙ ОПТИЧЕСКИХ ГАРМОНИК ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Д. А. Акимов^a, М. В. Алфимов^b, С. О. Коноров^a, А. А. Иванов^b,
С. Ботти^c, А. А. Подшивалов^d, Р. Чиарди^c, Л. Де Доминичис^c,
Л. С. Асилян^c, Р. Фантони^c, А. М. Желтиков^{a,d*}*

^a *Физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

^b *Центр фотохимии Российской академии наук
117421, Москва, Россия*

^c *Advanced Physics Technologies Dept., ENEA C. R. Frascati
I-00044, Frascati, Italy*

^d *Международный лазерный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 июня 2003 г.

Экспериментально исследована генерация второй и третьей гармоник при прохождении фемтосекундных импульсов лазера на хром-форстерите через систему одностеночных углеродных нанотрубок, синтезированных методом низкоскоростного распыления. При увеличении интенсивности импульсов накачки I_p амплитуда сигнала оптических гармоник в условиях выполненных экспериментов увеличивается по степенному закону $(I_p)^n$, где $n = 2, 3$ — номер гармоники, вплоть до интенсивностей накачки порядка 10^{12} Вт/см². Спектры второй и третьей гармоник характеризуются отношением максимальной величины сигнала к усредненному уровню нерезонансного пьедестала порядка 50 и 30, соответственно. Поляризация второй и третьей гармоник совпадает с поляризацией излучения накачки. Обсуждаются возможности структурного анализа углеродных нанотрубок с использованием нелинейно-оптических методов и пути создания твердотельных генераторов оптических гармоник на основе углеродных нанотрубок.

PACS: 42.65.Ky, 61.46.+w

1. ВВЕДЕНИЕ

Нелинейная оптика углеродных нанотрубок (УНТ) — новое направление исследований, формирующееся на стыке физики твердого тела, лазерной физики, физики низкоразмерных структур, нанооптики и нанотехнологий. Развитие нелинейной оптики УНТ стимулируется прогрессом в области технологий получения углеродных нанотрубок

и открывающимися возможностями создания на их основе новых материалов с уникальными свойствами, включая сверхвысокую прочность и варьруемую в широком диапазоне электропроводность [1–4]. Теоретические исследования указывают на наличие сильных оптических нелинейностей УНТ [5–7] и возможность использования подобных наноразмерных систем для генерации оптических гармоник, в том числе гармоник высокого порядка [9, 10]. Краткая характеристика выполненных к настоящему времени экспериментов, посвященных исследованию нелинейно-оптических явлений в сис-

*E-mail: zheltikov@top.phys.msu.su

Каталог нелинейно-оптических явлений, экспериментально продемонстрированных в УНТ-материалах

Процесс	Нелинейная восприимчивость	УНТ-образцы	Тип лазера	Длительность лазерных импульсов	Ссылка
Оптическое ограничение	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$	суспензии и полимерные композиты	преимущественно Nd:YAG	нано- и пикосекундные импульсы	[11–16]
Вырожденное четырехволновое взаимодействие	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$	суспензия	Nd:YAG	8 нс, 30 пс	[17]
		твердотельный образец	Nd:YAG	наносекундные импульсы	[18]
Оптический эффект Керра	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$	раствор	титан-сапфировый лазер	120 фс	[19]
Оптическое переключение	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$, $\chi^{(3)}(\omega_2; \omega_2, -\omega_1, \omega_1)$	полимерные композиты	волоконный лазер	150 фс	[20]
Генерация третьей гармоники	$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$	твердотельный образец	Cr:форстерит	160 фс	[21]
				75 фс	наст. работа
Генерация второй гармоники	$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$	твердотельный образец	Cr:форстерит	75 фс	наст. работа

темах УНТ и изучению их нелинейно-оптических свойств, дана в таблице. 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 [11–16]. Эксперименты по вырожденному четырехволновому взаимодействию [17, 18] свидетельствуют о перспективности использования углеродных нанотрубок для создания новых нелинейно-оптических материалов и разработки оптических устройств для управления световыми импульсами. В самое последнее время (см. таблицу) получены экспериментальные данные, свидетельствующие о перспективности УНТ в качестве нелинейного материала для оптики сверхкоротких импульсов. Изучение оптического эффекта Керра в растворах УНТ на фемтосекундном масштабе времен [19] позволило установить наличие сильных оптических нелинейностей УНТ с малыми временами

нелинейного отклика. Авторами работы [20] продемонстрирован эффект сверхбыстрого оптического переключения в УНТ-полимерных композитных материалах. В работе [21] наблюдалась генерация третьей гармоники (ГТГ) при отражении фемтосекундных импульсов накачки хром-форстеритового лазера от УНТ-образца. Сигнал третьей гармоники в условиях этих экспериментов испытывал насыщение при достаточно низких интенсивностях накачки порядка 10^{10} Вт/см².

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию второй и третьей гармоник, генерируемых при прохождении фемтосекундных импульсов лазера на хром-форстерите через систему углеродных нанотрубок, синтезированных методом низкоскоростного распыления. На основе полученных результатов мы обсудим новые возможности структурного и топологического анализа углеродных нанотрубок с использованием явления генерации оптических гармоник.

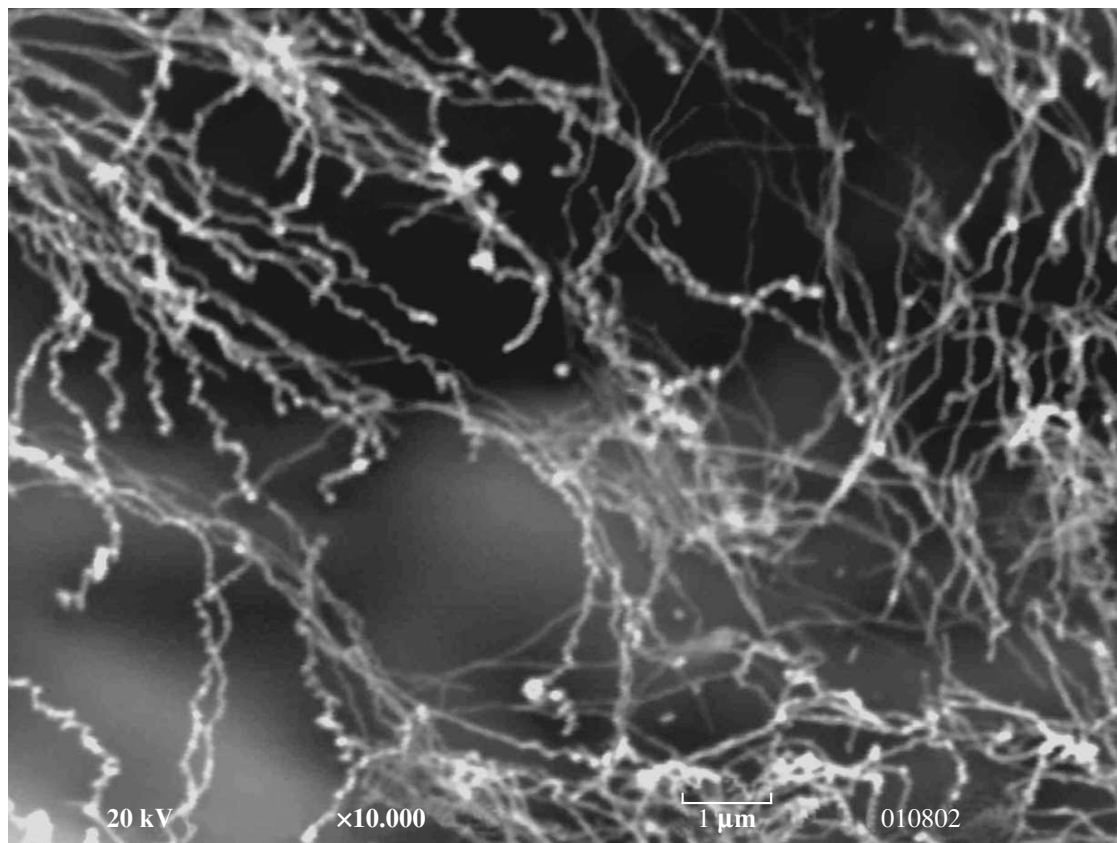


Рис. 1. Изображение системы углеродных нанотрубок, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Пространственный масштаб (1 мкм) указан на изображении

2. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Для получения УНТ в настоящей работе использовалась недавно разработанная методика низкоскоростного распыления [22, 23]. Одно из основных преимуществ данной методики связано с возможностью получения УНТ-образцов без использования металлических катализаторов, применяемых в стандартных технологиях изготовления УНТ-материалов [24, 25]. Получаемые без использования металлического катализатора УНТ-материалы не требуют дополнительной очистки.

Технологическая процедура изготовления УНТ-образцов состояла из двух этапов. На первом этапе пиролиз этилен-ацетиленовой смеси, индуцированный излучением CO_2 -лазера, приводил к наработке углеродных наночастиц с характерным средним размером 50 ± 20 нм. На втором этапе углеродные наночастицы пропускались через сопло в струе аргона и поступали в вакуумную камеру,

откачанную до давления 10^{-6} атм. Скорость потока газа поддерживалась постоянной на уровне 30 м/с. В вакуумной камере проводилось осаждение углеродных наночастиц на (100)-поверхность кремниевой подложки. Последующее нагревание подложки приводило к самоорганизованному росту систем одностеночных нанотрубок.

Морфология и состав УНТ-образцов определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (Jeol 5400) с пространственным разрешением около 3 нм и методами спектроскопии комбинационного рассеяния. Диаметр одностеночных 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 (рис. 1), показывает что УНТ образуют пучки диаметром около 30 нм.

3. ЛАЗЕРНАЯ СИСТЕМА

Лазерная система, использовавшаяся в наших экспериментах (рис. 2), состояла из задающего ла-

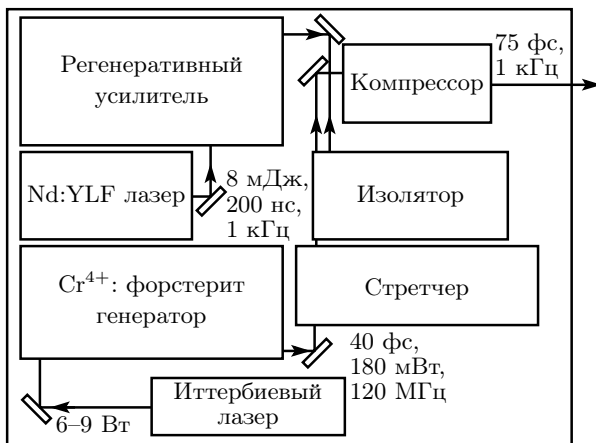


Рис. 2. Фемтосекундная лазерная система на хром-форстерите с регенеративным усилителем

зера на кристалле Cr⁴⁺:форстерит, стретчера, узла оптической развязки, регенеративного усилителя и компрессора. Для накачки задающего лазера использовался волоконный Nd:YAG-лазер. Задающий лазер генерировал импульсы с характерной длительностью 30–50 фс и частотой повторения 120 МГц. Центральная длина волны этих импульсов составляла 1250 нм при спектральной ширине 26 нм. Средняя мощность излучения лазера составляла около 180 мВт.

Фемтосекундные импульсы длительностью 30–50 фс с горизонтальной поляризацией поступали на вход решеточного стретчера (рис. 2), увеличивавшего их длительность до 700 пс. Изолятор Фарадея и пластинка $\lambda/4$ изменяли поляризацию излучения на вертикальную. Импульсы с вертикальной поляризацией подавались на вход регенеративного усилителя через широкополосный поляризатор таким образом, что момент инжекции совпадал по времени с максимумом 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 вертикальную. Усиленный импульс возвращался в изолятор по тому же пути. Обратный проход импульсов по изолятору не вызывал изменения поляризации благодаря тому, что по-

вороты 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. Излучение, генерируемое хром-форстеритовой лазерной системой, фокусировалось на образце, представляющий собой систему УНТ на стеклянной подложке (рис. 3).

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Особенности взаимодействия лазерного излучения с ансамблями УНТ связаны со структурой нанотрубок, представляющих собой квазиодномерные объекты. Квантовое ограничение электронов в направлениях, перпендикулярных оси нанотрубки, обуславливает характерный вид спектра плотности электронных состояний [26] с ярко выраженными сингулярностями ван Хофа (рис. 4). Экспериментальные исследования процессов флуоресценции и комбинационного [26, 27] рассеяния указывают на сильно резонансный характер взаимодействия лазерного излучения с УНТ и на важную роль резонансов, связанных с оптическими переходами ван Хофа между состояниями валентной зоны и зоны проводимости (рис. 4).

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 (рис. 4) УНТ с индексами (10, 3), (10, 5), (11, 1), (8, 7), (13, 2), (9, 5), а также двухфотонных резонансов на частотах переходов $v_2 \rightarrow c_2$ (рис. 4) УНТ типа (10, 3), (7, 5), (11, 1) и других.

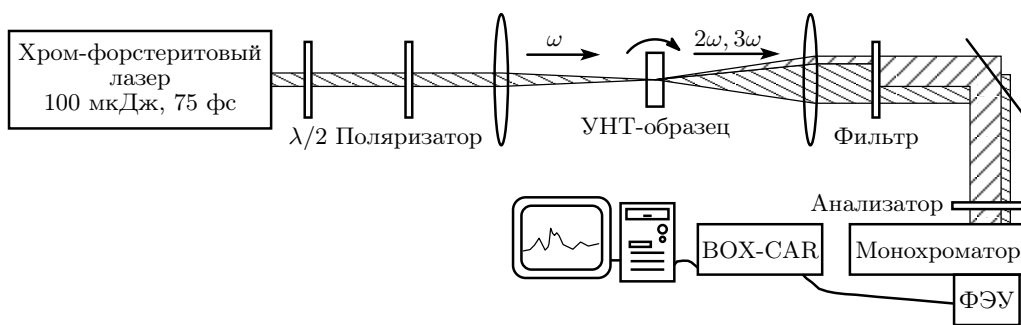


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для генерации второй и третьей гармоник в системе углеродных нанотрубок с использованием фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера

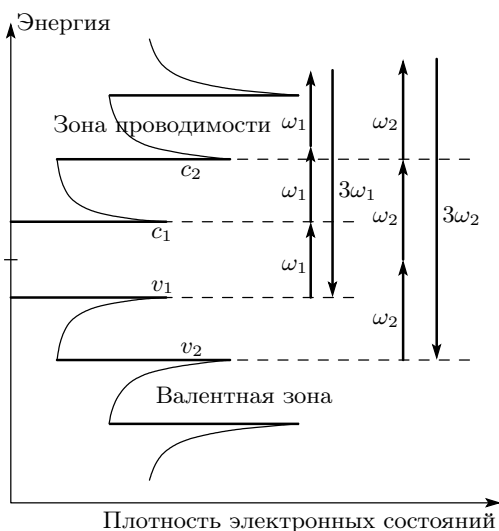


Рис. 4. Диаграмма спектра плотности электронных состояний углеродной нанотрубки с сингулярностями ван Хова. Генерация третьей гармоники в системе нанотрубок может быть усилена в условиях одно- и двухфотонных резонансов на частотах первого ($v_1 \rightarrow c_1$) и второго ($v_2 \rightarrow c_2$) переходов ван Хова между состояниями валентной зоны и зоны проводимости

Спектры поглощения УНТ-образцов, использованных в наших экспериментах (рис. 5а, б), 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 с преобладающим в образце типом УНТ. Оптическая плотность УНТ-образца при энергии 2 эВ, соответствующей точному двухфотонному резонансу, лишь на несколько процентов отличалась от значения оптической плотности в максимуме поглоще-

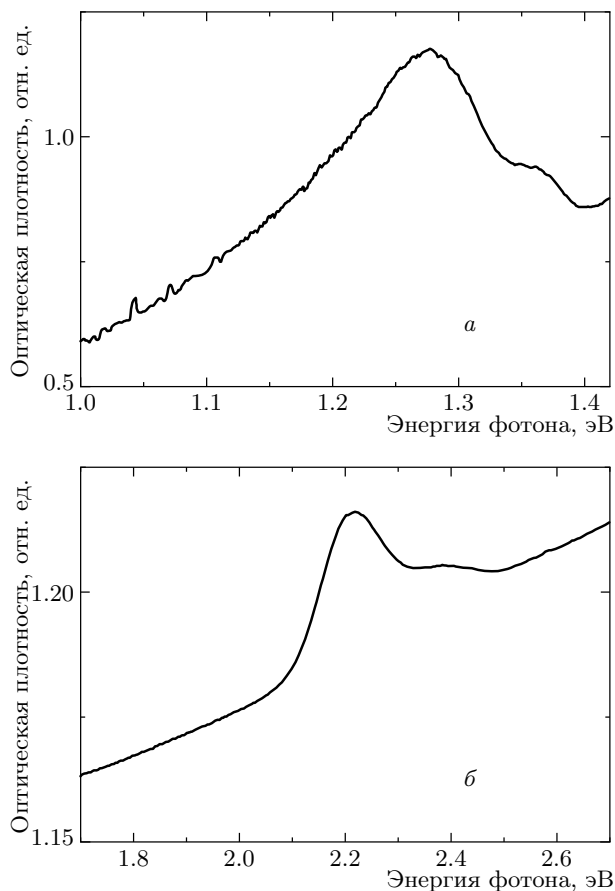


Рис. 5. Спектры оптической плотности УНТ-образцов, измеренные для различных диапазонов энергий фотонов: 1.0–1.4 эВ (а) и 1.7–2.7 эВ (б)

ния. Таким образом, исследуемые образцы характеризуются высоким содержанием УНТ, спектры электронных состояний которых удовлетворяют условиям двухфотонного резонанса с частотой излучения хром-форстеритового лазера (рис. 4, 5).

Эффективность нелинейно-оптических процессов, включая генерацию второй и третьей гармоник, увеличивается с ростом интенсивности излучения накачки. Явление оптического пробоя однако накладывает ограничение на интенсивность излучения накачки. Уменьшение длительности лазерных импульсов во многих случаях позволяет повысить эффективность нелинейно-оптических взаимодействий в твердом теле за счет увеличения интенсивности, соответствующей пороговой плотности энергии лазерного излучения, приводящей к оптическому пробоя. 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 следующих выражений:

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

где $\chi^{(n)}$ — нелинейно-оптическая восприимчивость n -го порядка, $n = 2, 3$, $F_{th}(\tau)$ — плотность энергии лазерного излучения, соответствующая порогу оптического пробоя, 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 [28–30]

$$F_{th} \propto \tau^{1/2}.$$

Интенсивности второй и третьей гармоник, достижимые вблизи порога пробоя, в этом режиме характеризуются следующими зависимостями от длительности импульса:

$$I_{SH} \propto 1/\tau \quad \text{для ГВГ},$$

$$I_{TH} \propto 1/\tau^{3/2} \quad \text{для ГТГ}.$$

Для более коротких лазерных импульсов, включая импульсы фемтосекундного диапазона длительностей, зависимость пороговой плотности энергии от длительности импульса слабее, чем $F_{th} \propto \tau^{1/2}$ [29], что позволяет достигать еще более значительного выигрыша в интенсивности оптических гармоник вблизи порога пробоя [31]. Использование фемтосекундных импульсов в наших экспериментах, таким образом, позволяет добиться существенного увеличения уровня сигнала оптических гармоник по сравнению с пикосекундным режимом. Данный вывод согласуется с результатами экспериментов по генерации гармоник в системах УНТ, выполненных с использованием наносекундных импульсов накачки [32].

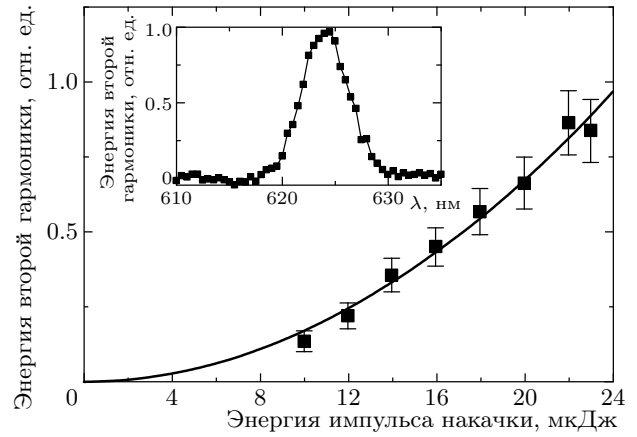


Рис. 6. Зависимость энергии излучения второй гармоники от энергии импульса накачки. Длительность импульса накачки 75 фс. Диаметр сфокусированного лазерного пучка накачки на образце 120 мкм. Сплошной линией показана квадратичная функция энергии накачки. На вставке показан спектр сигнала второй гармоники

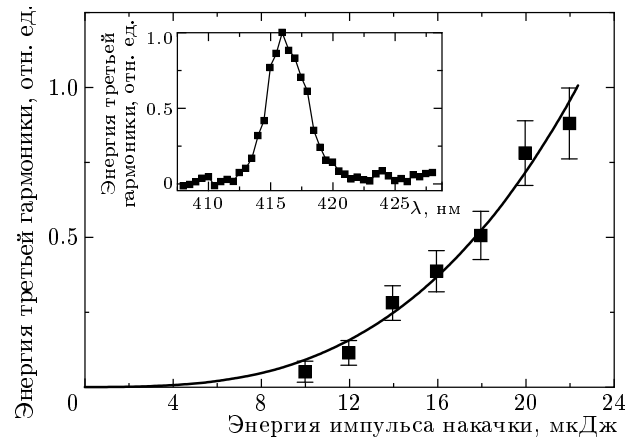


Рис. 7. Зависимость энергии излучения третьей гармоники от энергии импульса накачки. Длительность импульса накачки 75 фс. Диаметр сфокусированного лазерного пучка накачки на образце 120 мкм. Сплошной линией показана кубическая функция энергии накачки. На вставке показан спектр сигнала третьей гармоники

5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сфокусированное излучение хром-форстеритового лазера приводило к генерации второй и третьей оптических гармоник. Сигналы оптических гармоник регистрировались в направлении распространения излучения накачки. Нами исследовались спектральные и поляризационные свойства оптических гармоник, а также зависимости амплитуды сигнала

лов от интенсивности излучения накачки. Увеличение интенсивности импульса накачки I_p , как следует из экспериментальных данных, представленных на рис. 6 и 7, приводит к степенному росту энергии излучения на частотах второй (рис. 6) и третьей (рис. 7) гармоник по закону $(I_p)^n$, где n — номер гармоники, вплоть до интенсивностей накачки порядка 10^{12} Вт/см². Подобное изменение амплитуды оптических гармоник как функции интенсивности накачки характерен для режима теории возмущений. Интенсивность n -й гармоники в этом режиме определяется выражением

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

Наблюдающиеся зависимости свидетельствуют о том, что нелинейно-оптические восприимчивости $\chi^{(n)}$, $n = 2, 3$, для наших экспериментальных условий не зависят от интенсивности накачки. Генерация третьей гармоники, наблюдавшаяся в работе [21] при отражении от многостеночных УНТ, испытывала насыщение при интенсивностях накачки порядка 10^{10} Вт/см². Сигнал третьей гармоники при этом увеличивался как функция интенсивности излучения накачки по закону $(I_p)^q$, $q < 3$. Наши эксперименты, таким образом, показывают возможность расширения области ненасыщенного роста сигнала оптических гармоник вплоть до интенсивностей накачки порядка 10^{12} Вт/см².

Спектры сигналов второй и третьей гармоник, генерируемых при прохождении фемтосекундных импульсов хром-форстеритового лазера УНТ-образцов, приведены на вставках к рис. 6 и 7. Важной характеристикой спектров сигналов второй и третьей гармоник является отношение η максимальной амплитуды сигнала гармоники к величине нерезонансного фона. В условиях экспериментов [21] сигнал третьей гармоники наблюдался на фоне интенсивного нерезонансного излучения. В наших экспериментах фактор η составлял 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 деполяризации при нелинейно-оптическом преобразовании частоты является важным фактором, открывающим возможность использования поляризационных измерений для определения структуры УНТ.

На основе полученных экспериментальных данных, однако, не представляется возможным определить нелинейно-оптические восприимчивости второ-

го и третьего порядков, ответственные за генерацию второй и третьей гармоник. Измерение нелинейно-оптических восприимчивостей обычно основано на сравнении с результатами измерений, выполняемых с использованием калибровочного образца, состоящего из материала с известной нелинейной восприимчивостью. Подобная методика измерений, использовавшаяся ранее для оценки нелинейно-оптической восприимчивости УНТ в суспензиях [17], оказывается непригодной для исследуемой в наших экспериментах системы УНТ на подложке ввиду пространственной неоднородности образца и значительной роли эффектов рассеяния. Сравнение уровней нелинейных сигналов, получаемых из УНТ и калибровочного образца, в данных условиях не представляется корректным.

Ввиду разнообразия форм углеродных нанотрубок, характеризующихся различными группами симметрии и варьирующейся в зависимости от структуры нанотрубки ширины запрещенной зоны [33], нелинейно-оптические процессы представляют интерес также в качестве метода локальной диагностики углеродных нанотрубок, чувствительного к ширине запрещенной зоны и пространственной структуре углеродных нанотрубок. 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 связана с поверхностными нелинейно-оптическими взаимодействиями и недипольными вкладами, а также может быть обусловлена хиральной структурой некоторых типов углеродных нанотрубок. Разделение этих вкладов 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 целого набора новых нелинейно-оптических явлений, присущих хиральным материалам [34–38].

Результаты выполненных экспериментов показывают, что квазиодномерные УНТ-структуры открывают новые возможности для генерации оптических гармоник. Эффекты квантового ограничения при-

водят к возникновению сингулярностей в спектре плотности электронных состояний. Подобные системы обладают сильными нелинейностями, которые могут быть усилены за счет однофотонных и многофотонных резонансов (рис. 4), открывая возможности создания твердотельных генераторов оптических гармоник высокого порядка. Роль однофотонных и многофотонных резонансов при генерации оптических гармоник детально проанализирована в классических монографиях по нелинейной оптике [39, 40]. В рассматриваемой экспериментальной ситуации, однако, не следует ожидать проявления эффектов интерференции однофотонного и многофотонного каналов возбуждения [41–44], так как условия однофотонного и многофотонного резонансов для одной частоты накачки могут одновременно выполняться лишь для физически различных УНТ (УНТ различной структуры). Частоты оптических переходов ван Хофа определяются диаметром d и хиральным углом α УНТ. В частности, для частот ν_i первого ($i = 1$) и второго ($i = 2$) переходов ван Хофа $\nu_1 \rightarrow c_1$ и $\nu_2 \rightarrow c_2$ на рис. 1 имеем следующее приближенное выражение [26]:

$$\nu_i = \frac{a}{b_i + c_i d} + \frac{A_{nm} \cos 3\alpha}{d^2},$$

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 Хофа, методы нелинейной спектроскопии могут быть использованы для определения структуры и размеров углеродных нанотрубок.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в настоящей работе экспериментальные результаты дополняют имеющиеся к настоящему времени опытные данные относительно нелинейно-оптических свойств углеродных нанотрубок (см. таблицу), 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 углеродных нанотрубок в условиях наших экспериментов приводили к генерации регистрируемого излучения на частоте второй и третьей гармоник. При увеличении интенсивности импульсов накачки I_p амплитуда сигнала оптических гармоник в условиях выполненных экспериментов увеличивается по степенному закону $(I_p)^n$, где n — номер гармоники, вплоть до интенсивностей

накачки порядка 10^{12} Вт/см². Высокая контрастность сигналов второй, третьей и пятой гармоник, наблюдаемых в условиях наших экспериментов, указывает на возможность использования этих нелинейно-оптических процессов в качестве высокочувствительных методов диагностики углеродных нанотрубок. Тот факт, что сигналы второй и третьей гармоник сохраняют поляризацию излучения накачки, открывает возможность определения типа и топологии УНТ, а также исследования состава смешанных ансамблей УНТ на основе поляризационных измерений над сигналами второй и третьей гармоник.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента Российской Федерации (грант № МД-42.2003.02), РФФИ (грант № 03-02-16929), а также Volkswagen Foundation (грант № I/76869). Исследования, проводимые в ENEA, поддержаны контрактом NRIDR500110 ASI-ENEA.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego (1996).
2. *Carbon Nanotubes*, ed. by M. Endo, S. Iijima, and M. S. Dresselhaus, Pergamon, Oxford (1996).
3. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College, London (1998).
4. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, ed. by M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, Springer, Berlin (2001).
5. R. Xie and J. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1029 (1997).
6. X. Wan, J. Dong, and D. Y. Xing, *Phys. Rev. B* **58**, 6756 (1998).
7. J. Jiang, J. M. Dong, and D. Y. Xing, *Phys. Rev. B* **59**, 9838 (1999).
8. V. I. Margulis, E. A. Gaiduk, and E. N. Zhidkin, *Diamond Related Mater.* **8**, 1240 (1999).
9. G. Ya. Slepian, S. A. Maksimenko, V. P. Kalosha, J. Herrmann, E. E. B. Campbell, and I. V. Hertel, *Phys. Rev. A* **60**, R777 (1999).
10. G. Ya. Slepian, S. A. Maksimenko, V. P. Kalosha, A. V. Gusakov, and J. Herrmann, *Phys. Rev. A* **63**, 053808 (2001).

11. L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, and F. Hache, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 317 (1999).
12. Z. X. Jin, X. Sun, G. Q. Xu, S. H. Goh, and W. Ji, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 505 (2000).
13. J. E. Riggs, D. B. Walker, D. L. Carroll, and Y. P. Su, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7071 (2000).
14. L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, and F. Hache, *IEEE J. Quant. Electr.* **36**, 680 (2000).
15. L. Vivien, D. Riehl, F. Hache, and E. Anglaret, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mat.* **9**, 297 (2000).
16. Xuan Sun, Yuenan Xiong, Ping Chen, Jianyi Lin, Wei Ji, Jin Hong Lim, Sidney S. Yang, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *Appl. Opt.* **39**, 1998 (2000).
17. X. Liu, J. Si, B. Chang, G. Xu, Q. Yang, Z. Pan, S. Xie, and P. Ye, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 164 (1999).
18. L. De Dominicis, S. Botti, R. Fantoni, and L. Asilyan, in *Abstracts of European Conf. on Nonlinear Optical Spectroscopy*, Besancon, France (2003), p. 15.
19. S. Wang, W. Huang, H. Yang, Q. Gong, Z. Shi, X. Zhou, D. Qiang, and Z. Gu, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 411 (2000).
20. Y.-C. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang, and X.-C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 975 (2002).
21. C. Stanciu, R. Ehlich, V. Petrov, O. Steinkellner, J. Herrmann, I. V. Hertel, G. Ya. Slepyan, A. A. Khrutchinski, S. A. Maksimenko, F. Rotermund, E. E. B. Campbell, and F. Rohmund, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4064 (2002).
22. S. Botti, R. Ciardi, M.L. Terranova, S. Piccirillo, V. Sessa, M. Rossi, and M. Vittori-Antisari, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1441 (2000).
23. S. Botti, R. Ciardi, M.L. Terranova, S. Piccirillo, V. Sessa, and M. Rossi, *Chem. Phys. Lett.* **355**, 395 (2002).
24. J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzier, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 195 (1998).
25. H. M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 602 (1998).
26. S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
27. A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187 (1997).
28. D. Du, X. Liu, and G. Mourou, *Appl. Phys. B* **63**, 617 (1996).
29. An-Chun Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3883 (1999).
30. M. Lenzner, J. Kruger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4076 (1998).
31. S. O. Konorov, A. B. Fedotov, A. A. Ivanov, M. V. Alfimov, S. V. Zabolotnov, A. N. Naumov, D. A. Sidorov-Biryukov, A. A. Podshivalov, A. N. Petrov, L. Fornarini, M. Carpanese, G. Ferrante, R. Fantoni, and A. M. Zheltikov, *Opt. Comm.* **224**, 309 (2003).
32. R. Fantoni, L. De Dominicis, and S. Botti, in *Proc. 12th Int. Laser Physics Workshop (LPHYS'03), Book of Abstracts*, Hamburg (2003), p. 292.
33. M. Damjanović, I. Milosević, T. Vuković, and R. Sredanović, *Phys. Rev. B* **60**, 2728 (1999).
34. A. P. Shkurinov, A. V. Dubrovskii, and N. I. Koroteev, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1085 (1993).
35. P. Fischer, D. S. Wiersma, R. Righini, B. Champagne, and A. D. Buckingham, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4253 (2000).
36. M. A. Belkin, T. A. Kulakov, K.-H. Ernst, L. Yan, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4474 (2000).
37. M. A. Belkin, S. H. Han, X. Wei, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 113001 (2001).
38. Th. Verbiest, S. Van Elshocht, M. Kauranen, L. Hellemaans, J. Snauwaert, C. Nuckolls, Th. J. Katz, and A. Persoons, *Science* **282**, 913 (1998).
39. J. F. Reintjes, *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*, Academic, New York (1984).
40. P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1990).
41. Э. А. Маныкин, А. М. Афанасьев, *ЖЭТФ* **52**, 1246 (1967).
42. А. И. Маймистов, Э. А. Маныкин, Л. Б. Ходулев, *ЖЭТФ* **76**, 856 (1979).
43. N. Tsukada, R. Tsujinishi, M. Nagano, and K. Tomishima, *Phys. Rev. A* **21**, 1281 (1980).
44. Ce Chen, Yi-Yian Yin, and D. S. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 507 (1990).