06

Существенно нестационарное вынужденное комбинационное рассеяние на высокочастотном и низкочастотном фононных резонансах кристалла Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO₄

© Ю.А. Кочуков^{1,2}, К.А. Губина^{1,2}, Д.П. Терещенко¹, А.Г. Папашвили¹, В.Е. Шукшин¹, И.С. Воронина¹, Л.И. Ивлева¹, А.А. Ушаков¹, В.В. Булгакова¹, П.А. Чижов¹, С.Н. Сметанин^{1,2}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия ² Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", Москва, Россия e-mail: axiniy@list.ru

Поступила в редакцию 26.12.2024 г. В окончательной редакции 21.01.2025 г. Принята к публикации 28.02.2025 г.

> Представлено исследование характеристик вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в кристалле катионного твердого раствора Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO₄ под действием накачки субпикосекундным лазером при регулируемом чирпировании лазерных импульсов накачки с энергией 20 µJ и длительностью 0.25-6 ps. За счет повышения интегрального сечения рассеяния для вторичной низкочастотной колебательной моды относительно такового для первичной высокочастотной колебательной моды в сравнении с исходным кристаллом SrMoO₄ наблюдалось существенно нестационарное ВКР с комбинированным (высокочастотным и низкочастотным) сдвигом частоты и малым межволновым интервалом не только в стоксовой, но и в антистоксовой области спектра. В оптимальных условиях выходная энергия импульса первой стоксовой компоненты ВКР-излучения достигала 2.1 и 2.2 µJ при доле суперконтинуума 9% и 30% для высокочастотного и низкочастотного сдвигов соответственно. Исследование спектральной и временной структуры выходного излучения показало более сильное влияние конкурирующих нелинейных явлений фазовой само- и кросс-модуляции на ВКР с низкочастотным сдвигом. Это было выражено в том, что при отрицательном чирпировании импульса накачки происходило резкое сжатие импульса первой стоксовой компоненты с низкочастотным сдвигом (до 2.77 раз по сравнению с положительным чирпированием). При этом также происходило аномальное смещение ее спектральной линии в коротковолновую область в сравнении с первой стоксовой компонентой ВКР с высокочастотным сдвигом.

> Ключевые слова: вынужденное комбинационное рассеяние, нестационарный режим, твердый раствор, длительность импульса, фазовая самомодуляция, фазовая кросс-модуляция.

DOI: 10.61011/OS.2025.03.60241.11-25

Введение

В настоящее время для повышения локализованности и эффективности применения лазеров в различных биомедицинских задачах диагностики и лечения активно разрабатываются новые способы многоцветного двухили трехфотонного лазерного возбуждения флуорофоров или фотосенсибилизаторов, введенных в живые ткани [1,2]. Это создает необходимость разработки многоволновых источников ультракоротких импульсов излучения с длинами волн, лежащими в первом (650-950 nm), втором (1000-1350 nm) или третьем (1600-1870 nm) терапевтическом окне прозрачности биологических тканей [3]. Использование лазеров ультракоротких импульсов излучения на вынужденном комбинационном рассеянии (ВКР), в которых кроме лазерного излучения накачки с длиной волны 1050 nm генерировалось ВКРизлучение с длиной волны 1240 nm, ранее показало увеличение глубины и контраста многофотонной микроскопии живых тканей [4,5] благодаря одновременному возбуждению нескольких разноцветных флуорофоров. Значительное увеличение числа спектральных компонент лазерного излучения во втором (1000–1350 nm) терапевтическом окне прозрачности биологических тканей ранее было реализовано при ВКР в шеелитоподобных кристаллах MeMoO₄ и MeWO₄ (Me — двухвалентный металл) благодаря наличию не только первичного, но и вторичного фононного резонанса, а создание анионных твердых растворов Me(MoO₄)_{1-x}(WO₄)_x (x — регулируемое относительное содержание) на их основе позволило еще более обогатить спектр генерируемого ВКР-излучения благодаря управлению характеристиками комбинированных фононных резонансов [6–9].

Настоящая работа посвящена исследованию характеристик ВКР-излучения, генерируемого в новом кристалле катионного твердого раствора Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO₄, в котором интегральное сечение рассеяния для вторичной низкочастотной колебательной моды увеличено относительно такового для первичной высокочастотной колебательной моды в сравнении с исходным кристаллом SrMoO₄.



Рис. 1. Поляризованные КР-спектры монокристалла $Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO_4$ при Е || с (сверху) и Е \perp с (снизу).

Это обеспечило многокомпонентную ВКР-генерацию с малым межволновым интервалом при комбинированном (высокочастотном и низкочастотном) сдвиге частоты не только в стоксовой, но и в антистоксовой области спектра в существенно нестационарном режиме ВКР, при котором длительность импульса накачки соизмерима либо меньше времени фазовой релаксации фононных резонансов, что реализовано при накачке субпикосекундным иттербиевым лазером (1030 nm) с регулируемым чирпированием импульсов излучения.

Описание материала и методики эксперимента

Кристалл стронций-бариевого молибдата в пропорции 9:1 оптического качества был выращен в Научном центре лазерных материалов и технологий ИОФ РАН методом Чохральского из платинового тигля на воздухе в направлении [100]. На рис. 1 представлены его поляризованные КР-спектры, зарегистрированные при распространении возбуждающего света, поляризованного параллельно (**E** \parallel **c**) и перпендикулярно (**E** \perp **c**) оптической оси кристалла. В сравнении с исходным кристаллом SrMoO₄ обе моды испытали заметное уширение: Δv_s с $2.6 \, \text{cm}^{-1}$ до $6.5 \, \text{cm}^{-1}$ (в обеих геометриях рассеяния), а Δv_b с 10.5 до 12.3 сm⁻¹ при **Е** || с и до 16.4 сm⁻¹ при Е \perp с, что в принципе должно положительно сказаться на конкурентоспособности вторичной колебательной моды в существенно нестационарном режиме ВКР. Однако при условии $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ относительная интенсивность ν_b моды значительно ниже $(I_b/I_s = 0.17)$, чем при **E** || **c** $(I_b/I_s = 0.48)$. Тогда полагая коэффициент стационарного ВКР-усиления при длине волны накачки $\lambda_p \approx 1 \, \mu \mathrm{m}$ для высокочастотной моды gs равным 2.24 cm/GW (в $\Delta \nu_b (Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO_4) / \Delta \nu_b (SrMoO_4)$ раз меньшим, чем

для SrMoO₄ [9]), получаем $g_b = g_s I_b / I_s = 1.9 \text{ cm/GW}$ при **E** || **c** и всего 0.37 cm/GW при **E** \perp **c**. Поэтому даже при большем увеличении ширины вторичной колебательной моды величина $g_b \Delta v_b$, отвечающая за ВКР-усиление в существенно нестационарном режиме, остается достаточно низкой (6.06 GW⁻¹) в геометрии рассеяния **E** \perp **c**. Заметно лучший результат имеем при условии **E** || **c**. При уменьшении g_s до 2.24 cm/GW и сохранении $g_s \Delta v_s$ на том же уровне (14.6 GW⁻¹) в сравнении с исходным кристаллом молибдата стронция получаем g_b и $g_b \Delta v_b$ выше (1.9 cm/GW и 23.4 GW⁻¹ соответственно), что делает низкочастотную моду в катионном твердом растворе при условии **E** || **c** более конкурентоспособной и повышает шансы многоволновой ВКР-генерации.

Эксперимент по ВКР проводился при накачке иттербиевым фемтосекундным волоконным лазером ANTAUS-10W-20u/1M (AVESTA Ltd., Россия) с длиной волны 1030 nm, излучение которого фокусировали в центр ВКР-активного элемента Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO₄ длиной 6.5 cm с антиотражающими покрытиями на плоскопараллельных торцах. При использовании фокусирующей линзы с $f = 8 \, \mathrm{cm}$ радиус пучка в зоне перетяжки по уровню e⁻² составлял 40 µm. Энергию в импульсах накачки, следующих с частотой 20 Hz, поддерживали 20 µJ, а их длительность с помощью встроенной в лазер накачки системы чирпирования лазерных импульсов варьировали в диапазоне от минимальной $\tau_0 = 0.25$ ps до максимальной $\tau_p = 6$ ps. Поляризация входного излучения контролировалась с помощью полуволновой пластинки. Спектр выходного ВКР-излучения регистрировался спектрометром Ocean Optics USB4000, работающим в диапазоне от 650 до 1150 nm и имеющим спектральное разрешение 0.5 nm. Величины энергии импульсов фиксировались измерителем мощности и энергии Ophir с пироэлектрическим датчиком РЕ9-С, а их длительность оценивалась с помощью сканирующего автокоррелятора IRA-VISIR (AVESTA Ltd., Россия). Зарегистрированные автокорреляционные кривые аппроксимировались гауссовой кривой с шириной на полувысоте пика тас, соответствующей истинной длительности импульса $\tau_{\text{pulse}} = 0.707 \tau_{\text{AC}}$. Для исследования характеристик отдельной компоненты ВКР-излучение предварительно разделяли в пространстве отражательной дифракционной решеткой с периодом $600 \,\mathrm{mm^{-1}}$ и коэффициентом отражения 67% в первом порядке дифракции.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры антистоксовых и стоксовых компонент ВКР-излучения для исследуемого катионного твердого раствора $Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO_4$ при длительностях лазерного импульса накачки $\tau_p = 0.25, 1, 3$ и 6 рs, полученных при отрицательном и положительном чирпировании. Из рис. 2 видно, что на пьедестале



Рис. 2. Спектры ВКР-излучения антистоксовой (сверху) и стоксовой (снизу) областей для монокристалла Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO₄ при длительностях импульсов накачки 0.25, 1, 3 и 6 ps, полученных при отрицательном (сплошные линии) и положительном (штриховые линии) чирпировании.

суперконтинуума, более высоком при укорочении τ_p , происходит многоволновая ВКР-генерация как в стоксовой (1066, 1104 и 1134 nm), так и в антистоксовой (871, 889, 916, 944, 965 и 997 nm) области спектра. Идентификация частотных сдвигов для каждой компоненты ВКР-излучения также показана на рис. 2. Нужно отметить, что в сравнении с исходным кристаллом SrMoO₄ [8] в новом кристалле Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO₄ наблюдается генерация дополнительной полосы в районе длины волны 1100 nm, которая при $\tau_p = 3$ рѕ вырождается в компоненту ВКР $\lambda_{bb} = [\lambda_p^{-1} - (\nu_b + \nu_b)]^{-1} = 1104$ nm. Это можно объяснить повышением величины $g_b \Delta \nu_b$ и уменьшением пороговой интенсивности нелинейного захвата фаз комбинационно-параметрической связи на низкочастотной колебательной моде за счет повышения g_b [10].

На рис. 2 (снизу) можно отметить также, что компонента $\lambda_s = (\lambda_p^{-1} - \nu_s)^{-1} = 1134$ nm сдвигается в коротковолновую (длинноволновую) область спектра при положительном (отрицательном) чирпировании импульса накачки, что объясняется зарождением ВКР "в хвосте" импульса накачки в нестационарном режиме [11]. Однако в случае компоненты $\lambda_b = [\lambda_p^{-1} - \nu_b]^{-1} = 1066 \,\mathrm{nm}$ наблюдается нарушение данной закономерности, что говорит о более сильном влиянии конкурирующих нелинейных явлений, связанных с нелинейным показателем преломления, на процесс ВКР с низкочастотным сдвигом. Полученные измерения временных характеристик (рис. 3) для рассматриваемых компонент подтверждают это предположение. При отрицательном чирпировании импульса накачки импульсы ВКРизлучения сильнее сжимаются при низкочастотном сдвиге, чем при высокочастотном. Так, если на длине волны $\lambda_s = 1134 \, \text{nm}$ длительности ВКР-импульсов слабо зависят от знака чирпа при любой длительности импульса накачки, то на длине волны $\lambda_b = 1066 \text{ nm}$ эта зависимость существенна, например для $\tau_p = 4 \, \mathrm{ps}$ при положительном и отрицательном чирпировании импульса накачки получены ВКР-импульсы длительностью 3.01 и 1.39 ps соответственно — отличие в 2.16 раза, а для $\tau_p = 6$ ps соответственно получили 5.65 и 2.04 ps — отличие в 2.77 раза. Это явно свидетельствует о лучшей компенсации положительного чирпа, вызванного нелинейными явлениями фазовой самомодуляции излучения накачки и фазовой кросс-модуляции ВКРизлучения, отрицательным чирпом импульсов накачки в случае ВКР с низкочастотным сдвигом, чем с высокочастотным. Нужно заметить, что сжатие ВКРимпульсов, наблюдающееся при относительно длинных импульсах накачки $\tau_p \ge 4 \, \mathrm{ps}$, не может быть вызвано дисперсионным разбеганием импульсов накачки и ВКРизлучения, так как длина дисперсионного разбегания $L_{\rm GVM} = \tau_p / {\rm GVM} ~({\rm GVM} - {\rm pacctpoйka}$ групповых скоростей) существенно превышает длину ВКР-кристалла. Например, исходя из данных по дисперсии показателя преломления родственного кристалла SrMoO₄ [12] имеем $\operatorname{GVM}(\lambda_p, \lambda_b) = 9 \operatorname{fs/mm}$ и $\operatorname{GVM}(\lambda_p, \lambda_s) = 24 \operatorname{fs/mm}$, тогда при $au_p \geq 4\,\mathrm{ps}$ получаем $L_\mathrm{GVM} \geq 444$ и 167 mm соответственно. Также это не может быть вызвано дисперсией групповых скоростей, имеющей значения $\text{GVD}(\lambda_b) = 147 \text{ fs}^2/\text{mm}$ и $\text{GVD}(\lambda_s) = 135 \text{ fs}^2/\text{mm}$ (опять для SrMoO₄), что дает очень большую длину дисперсионного расплывания $L_{\text{GVD}} = \tau_0^2/\text{GVD}$, составляющую $L_{\rm GVD} = 425$ и 464 mm соответственно ($\tau_0 = 0.25 \, {\rm ps}$). Кроме этого, для λ_b -компоненты при длительности импульса накачки $au_p \geq 4 \, \mathrm{ps}$ наблюдается тонкая структура из подымпульсов, свидетельствующая о расщеплении импульса ВКР-излучения под действием нелинейных явлений, связанных с нелинейным показателем преломления. Причина же меньшего влияния этих нелинейных явлений на формирование компоненты ВКР с высокочастотным сдвигом заключается в снижении фазовой расстройки когерентного возбуждения ВКР за счет взаимной компенсации фазовой самомодуляции излучения накачки и фазовой кросс-модуляции ВКР-излучения [13]. Также нужно отметить, что при $0.25 \text{ ps} \le \tau_p \le 1 \text{ ps}$ получено субпикосекундное ВКР-излучение, но длительности импульсов были близки к 1 ps во всем этом диапазоне τ_p , а высота пьедестала суперконтинуума была соизмерима



Рис. 3. Автокорреляционные кривые для ВКР-компонент $\lambda_b = 1066$ nm и $\lambda_s = 1134$ nm при длительностях импульсов накачки 0.25, 1, 4 и 6 ps, полученных при отрицательном (синие линии) и положительном (красные линии) чирпировании.

с интенсивностью ВКР-пиков, что обусловлено сильной фазовой самомодуляцией излучения накачки и фазовой кросс-модуляцией ВКР-излучения. На рис. 4 приведены зависимости энергии в ВКРимпульсах от длительности импульса накачки для этих же двух ВКР-компонент, которые являются схожими с



Рис. 4. Полная (ВКР + суперконтинуум) выходная энергия в импульсе (красные линии) и доля суперконтинуума в ней (черные линии) в зависимости от длительности импульса накачки для ВКР-компонент: $a - \lambda_s = 1134$ nm, $b - \lambda_b = 1066$ nm. Погрешность измерения энергии не превышала 10%.

таковыми для исходного кристалла молибдата стронция [8]. На рис. 4 также показана доля пьедестала суперконтинуума в измеренных величинах энергий, что оценено по результатам спектральных измерений. Видно, что для обеих ВКР-компонент с увеличением длительности импульса накачки доля суперконтинуума уменьшается, а следовательно, доля чистого ВКР увеличивается, причем кривая для положительно чирпированного импульса накачки располагается на 5-10% выше кривой для отрицательно чирпированного импульса накачки, что наиболее ярко выражено у компоненты с высокочастотным сдвигом. Из рис. 4, а видно, что при увеличении длительности импульса накачки до 6 ps (отрицательное чирпирование) для λ_s -компоненты получено увеличение энергии в импульсе до 2.1 µJ (ВКР + доля суперконтинуума в окрестности λ_s) и снижение доли суперконтинуума до 9%, что можно объяснить ослаблением влияния со стороны фазовой само- и кросс-модуляции [9,13]. В свою очередь рис. 4, *b* показывает, что для λ_b -компоненты наблюдается некоторый оптимальный диапазон от 1 до 4 ps, что обусловлено конкуренцией не только с фазовой само- и кросс-модуляцией, но и с процессом ВКР на высокочастотной моде [9]. Нужно отметить, что в этом оптимальном диапазоне наблюдается не только максимум энергии импульса λ_b -компоненты —

Оптика и спектроскопия, 2025, том 133, вып. 3

2.2 μ J (ВКР + доля суперконтинуума в окрестности λ_b), но и локальный минимум доли суперконтинуума около 30%. Обсуждая энергию ВКР-излучения антистоксовой области спектра, следует отметить, что энергия в импульсе для компонент 944, 965 и 997 nm составляла порядка 1 μ J, для остальных — на порядок ниже.

Заключение

В настоящей работе представлено исследование характеристик ВКР-излучения, генерируемого в кристалле катионного твердого раствора Sr_{0.9}Ba_{0.1}MoO₄ при реализации существенно нестационарного ВКР. За счет повышения при **E** || **c** величин g_b и $g_b \Delta v_b$ до 1.9 cm/GW и 23.4 GW⁻¹ соответственно в сравнении с исходным кристаллом SrMoO₄ наблюдалась многоволновая ВКРгенерация с комбинированным сдвигом частоты и в стоксовой, и в антистоксовой области. Также с помощью спектральных и временных измерений продемонстрировано более сильное влияние конкурирующих нелинейных явлений, связанных с нелинейным показателем преломления, на компоненту ВКР с низкочастотным сдвигом, а использование отрицательного чирпирования импульса накачки позволило более чем в 2 раза сжать ее импульс излучения по сравнению с положительным чирпированием благодаря компенсации положительного чирпа, обусловленного фазовой само- и кроссмодуляцией.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РНФ № 24-12-00448.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- A.J. Bares, M.A. Mejooli, M.A. Pender, S.A. Leddon, S. Tilley, K. Lin, J. Dong, M. Kim, D.J. Fowell, N. Nishimura, C.B. Schaffer. Optica, 7 (11), 1587 (2020). DOI: 10.1364/optica.389982
- [2] V. Juvekar, D.J. Lee, T.G. Park, R. Samanta, P. Kasar, C. Kim, F. Rotermund, H.M. Kim. Coord. Chem. Rev., 506, 215711 (2024). DOI: 10.1016/j.ccr.2024.215711
- [3] L.A. Sordillo, Y. Pu, S. Pratavieira, Y. Budansky, R.R. Alfano.
 J. Biomed Opt., **19** (5), 056004 (2014).
 DOI: 10.1117/1.jbo.19.5.056004
- [4] Sh.A. Engelmann, A. Zhou, A.M. Hassan, M.R. Williamson, J.W. Jarrett, E.P. Perillo, A. Tomar, D.J. Spence, Th.A. Jones, A.K. Dunn. Biomed. Opt. Express, 13, 1888 (2022). DOI: 10.1101/2021.10.20.464141
- [5] E.P. Perillo, J.W. Jarrett, Y. Liu, A. Hassan, D.C. Fernée, J.R. Goldak, A. Bonteanu, D.J. Spence, H. Yeh, A.K. Dunn. Light Sci. Appl., 6 (11), e17095 (2017). DOI: 10.1038/lsa.2017.95

- [6] M. Frank, S.N. Smetanin, M. Jelínek, D. Vyhlídal, V.E. Shukshin, L.I. Ivleva, E.E. Dunaeva, I.S. Voronina, P.G. Zverev, V. Kubeček. Crystals, 9 (3), 167 (2019). DOI: 10.3390/cryst9030167
- [7] M. Frank, S.N. Smetanin, M. Jelínek, D. Vyhlídal, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovstov, K.A. Gubina, V.E. Shukshin, P.G. Zverev, V. Kubeček. Crystals, 12 (2), 148 (2022). DOI: 10.3390/cryst12020148
- [8] A.G. Papashvili, Y.A. Kochukov, D.P. Tereshchenko, S.N. Smetanin, P.D. Kharitonova, V.E. Shukshin, E.E. Dunaeva, I.S. Voronina, L.I. Ivleva. Opt. Lett., 48 (17), 4528 (2023). DOI: 10.1364/ol.499428
- Y.A. Kochukov, K.A. Gubina, D.P. Tereshchenko, S.N. Smetanin, A.G. Papashvili, P.A. Chizhov, A.A. Ushakov, V.E. Shukshin, E.E. Dunaeva, I.S. Voronina, L.I. Ivleva. Opt. Lett., 49 (19), 5575 (2024). DOI: 10.1364/ol.538841
- [10] D.P. Tereshchenko, S.N. Smetanin, A.G. Papashvili, K.A. Gubina, Yu.A. Kochukov, S.A. Solokhin, M.N. Ershkov, E.V. Shashkov, V.E. Shukshin, L.I. Ivleva, E.E. Dunaeva, I.S. Voronina. Tech. Phys., 68 (4), 455–461 (2023). DOI: 10.21883/TP.2023.04.55936.270-22
- [11] R.L. Carman, F. Shimizu, C.S. Wang, N. Bloembergen. Phys. Rev. A, 2 (1), 60–72 (1970). DOI: 10.1103/PhysRevA.2.60
- [12] Handbook of optics. Volume IV: Optical properties of materials, nonlinear optics, quantum optics, 3rd ed. (The McGraw-Hill Companies, Inc., N.Y., 2010).
- [13] A.V. Konyashchenko, P.V. Kostryukov, L.L. Losev,
 V.S. Pazyuk. Quant. Electron., 47 (7), 593–596 (2017).
 DOI: 10.1070/qe116404