

Существенно нестационарное вынужденное комбинационное рассеяние на высокочастотном и низкочастотном фононных резонансах кристалла $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4$

© 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 $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4$ под действием накачки субпикосекундным лазером при регулируемом чирпировании лазерных импульсов накачки с энергией $20\text{ }\mu\text{J}$ и длительностью $0.25\text{--}6\text{ ps}$. За счет повышения интегрального сечения рассеяния для вторичной низкочастотной колебательной моды относительно такового для первичной высокочастотной колебательной моды в сравнении с исходным кристаллом SrMoO_4 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 $2.2\text{ }\mu\text{J}$ 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 двух- или 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 ($650\text{--}950\text{ nm}$), втором ($1000\text{--}1350\text{ nm}$) или третьем ($1600\text{--}1870\text{ nm}$) 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 ВКР-излучение с длиной волны 1240 nm , ранее показало увеличение глубины и контраста многофотонной микроскопии живых тканей [4,5] благодаря одновременному воз-

буждению нескольких разноцветных флуорофоров. Значительное увеличение числа спектральных компонент лазерного излучения во втором ($1000\text{--}1350\text{ nm}$) терапевтическом окне прозрачности биологических тканей ранее было реализовано при ВКР в шеелитоподобных кристаллах MeMoO_4 и MeWO_4 (Me — двухвалентный металл) благодаря наличию не только первичного, но и вторичного фононного резонанса, а создание анионных твердых растворов $\text{Me}(\text{MoO}_4)_{1-x}(\text{WO}_4)_x$ (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 $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4$, в котором интегральное сечение рассеяния для вторичной низкочастотной колебательной моды увеличено относительно такового для первичной высокочастотной колебательной моды в сравнении с исходным кристаллом SrMoO_4 .

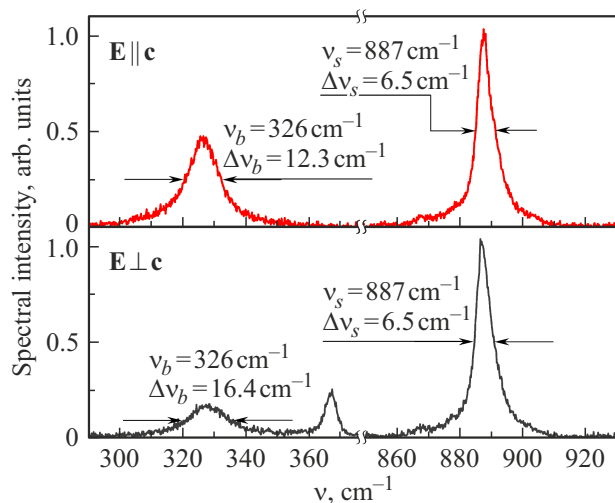


Рис. 1. Поляризованные КР-спектры монокристалла $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (сверху) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (снизу).

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 chirпированием 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 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) и перпендикулярно ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) оптической оси кристалла. В сравнении с исходным кристаллом SrMoO_4 обе моды испытали заметное уширение: $\Delta\nu_s$ с 2.6 cm^{-1} до 6.5 cm^{-1} (в обеих геометриях рассеяния), а $\Delta\nu_b$ с 10.5 до 12.3 cm^{-1} при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и до 16.4 cm^{-1} при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, 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 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ($I_b/I_s = 0.48$). Тогда полагая коэффициент стационарного ВКР-усиления при длине волны накачки $\lambda_p \approx 1 \mu\text{m}$ для высокочастотной моды g_s равным 2.24 cm/GW (в $\Delta\nu_b(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4)/\Delta\nu_b(\text{SrMoO}_4)$ раз меньшим, чем

для SrMoO_4 [9]), получаем $g_b = g_s I_b/I_s = 1.9 \text{ cm/GW}$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и всего 0.37 cm/GW при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Поэтому даже при большем увеличении ширины вторичной колебательной моды величина $g_b \Delta\nu_b$, отвечающая за ВКР-усиление в существенно нестационарном режиме, остается достаточно низкой (6.06 GW^{-1}) в геометрии рассеяния $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Заметно лучший результат имеем при условии $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. При уменьшении g_s до 2.24 cm/GW и сохранении $g_s \Delta\nu_s$ на том же уровне (14.6 GW^{-1}) в сравнении с исходным кристаллом молибдата стронция получаем g_b и $g_b \Delta\nu_b$ выше (1.9 cm/GW и 23.4 GW^{-1} соответственно), что делает низкочастотную моду в катионном твердом растворе при условии $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ 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 $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4$ длиной 6.5 см с антиотражающими покрытиями на плоскопараллельных торцах. При использовании фокусирующей линзы с $f = 8 \text{ cm}$ радиус пучка в зоне перетяжки по уровню e^{-2} составлял $40 \mu\text{m}$. Энергию в импульсах накачки, следующих с частотой 20 Hz, поддерживали $20 \mu\text{J}$, а их длительность с помощью встроенной в лазер накачки системы chirпирования лазерных импульсов варьировали в диапазоне от минимальной $\tau_0 = 0.25 \text{ ps}$ до максимальной $\tau_p = 6 \text{ ps}$. 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 пирозлектрическим датчиком PE9-C, а их длительность оценивалась с помощью сканирующего автокоррелятора IRA-VISIR (AVESTA Ltd., Россия). Зарегистрированные автокорреляционные кривые аппроксимировались гауссовой кривой с шириной на полувысоте пика τ_{AC} , соответствующей истинной длительности импульса $\tau_{\text{pulse}} = 0.707 \tau_{AC}$. Для исследования характеристик отдельной компоненты ВКР-излучение предварительно разделяли в пространстве отражательной дифракционной решеткой с периодом 600 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 $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4$ при длительностях лазерного импульса накачки $\tau_p = 0.25, 1, 3$ и 6 ps, полученных при отрицательном и положительном chirпировании. Из рис. 2 видно, что на пьедестале

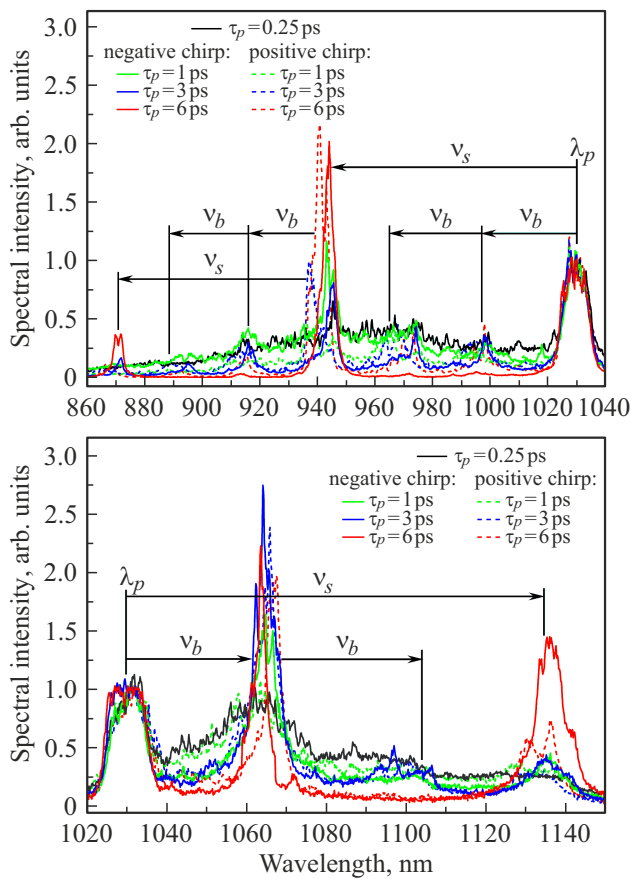


Рис. 2. Спектры ВКР-излучения антистоксовой (сверху) и стоксовой (снизу) областей для монокристалла $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4$ при длительности импульсов накачки 0.25, 1, 3 и 6 ps, полученных при отрицательном (сплошные линии) и положительном (штриховые линии) chirпировании.

суперконтинуума, более высоким 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 SrMoO_4 [8] в новом кристалле $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4$ наблюдается генерация дополнительной полосы в районе длины волны 1100 nm, которая при $\tau_p = 3$ ps вырождается в компоненту ВКР $\lambda_{bb} = [\lambda_p^{-1} - (\nu_b + \nu_s)]^{-1} = 1104$ 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) chirпировании импульса накачки, что объясняется зарождением ВКР „в хвосте“ импульса накачки в нестационарном режиме [11]. Од-

нако в случае компоненты $\lambda_b = [\lambda_p^{-1} - \nu_b]^{-1} = 1066$ 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 chirпировании импульса накачки импульсы ВКР-излучения сильнее сжимаются при низкочастотном сдвиге, чем при высокочастотном. Так, если на длине волны $\lambda_s = 1134$ nm длительности ВКР-импульсов слабо зависят от знака chirпа при любой длительности импульса накачки, то на длине волны $\lambda_b = 1066$ nm эта зависимость существенна, например для $\tau_p = 4$ ps при положительном и отрицательном chirпировании 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 chirпа, вызванного нелинейными явлениями фазовой самомодуляции излучения накачки и фазовой кросс-модуляции ВКР-излучения, отрицательным chirпом импульсов накачки в случае ВКР с низкочастотным сдвигом, чем с высокочастотным. Нужно заметить, что сжатие ВКР-импульсов, наблюдающееся при относительно длинных импульсах накачки $\tau_p \geq 4$ ps, не может быть вызвано дисперсионным разбеганием импульсов накачки и ВКР-излучения, так как длина дисперсионного разбегания $L_{\text{GVM}} = \tau_p / \text{GVM}$ (GVM — расстройка групповых скоростей) существенно превышает длину ВКР-кристалла. Например, исходя из данных по дисперсии показателя преломления родственного кристалла SrMoO_4 [12] имеем $\text{GVM}(\lambda_p, \lambda_b) = 9$ fs/mm и $\text{GVM}(\lambda_p, \lambda_s) = 24$ fs/mm, тогда при $\tau_p \geq 4$ ps получаем $L_{\text{GVM}} \geq 444$ и 167 mm соответственно. Также это не может быть вызвано дисперсией групповых скоростей, имеющей значения $\text{GVD}(\lambda_b) = 147$ fs²/mm и $\text{GVD}(\lambda_s) = 135$ fs²/mm (опять для SrMoO_4), что дает очень большую длину дисперсионного расплывания $L_{\text{GVD}} = \tau_0^2 / \text{GVD}$, составляющую $L_{\text{GVD}} = 425$ и 464 mm соответственно ($\tau_0 = 0.25$ ps). Кроме этого, для λ_b -компоненты при длительности импульса накачки $\tau_p \geq 4$ ps наблюдается тонкая структура из подимпульсов, 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 $0.25 \text{ ps} \leq \tau_p \leq 1 \text{ ps}$ получено субпикосекундное ВКР-излучение, но длительности импульсов были близки к 1 ps во всем этом диапазоне τ_p , а высота пьедестала суперконтинуума была соизмерима

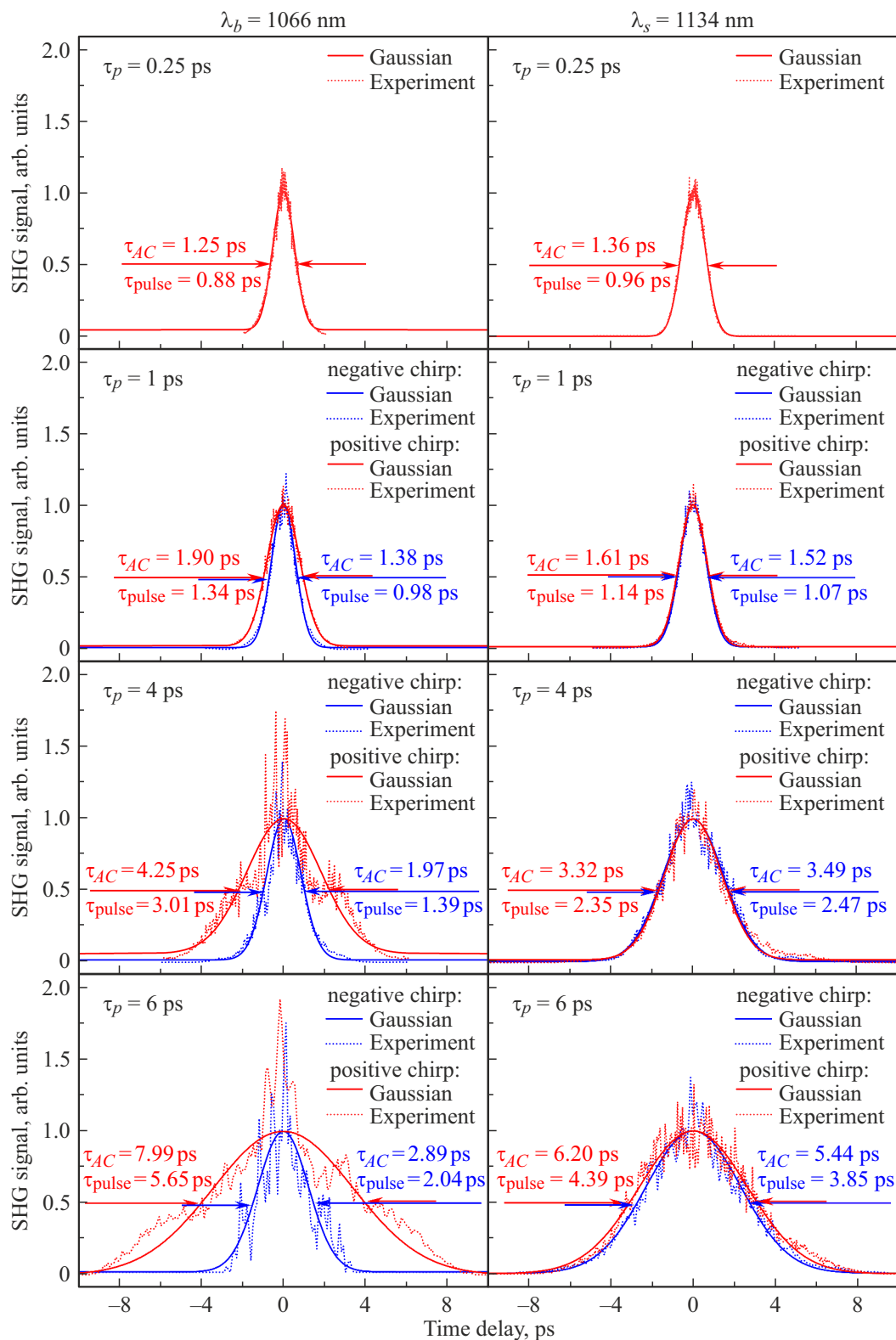


Рис. 3. Автокорреляционные кривые для ВКР-компонент $\lambda_b = 1066$ nm и $\lambda_s = 1134$ nm при длительностях импульсов накачки 0.25, 1, 4 и 6 ps, полученных при отрицательном (синие линии) и положительном (красные линии) чирпировании.

с интенсивностью ВКР-пиков, что обусловлено сильной фазовой самомодуляцией излучения накачки и фазовой кросс-модуляцией ВКР-излучения.

На рис. 4 приведены зависимости энергии в ВКР-импульсах от длительности импульса накачки для этих же двух ВКР-компонент, которые являются схожими с

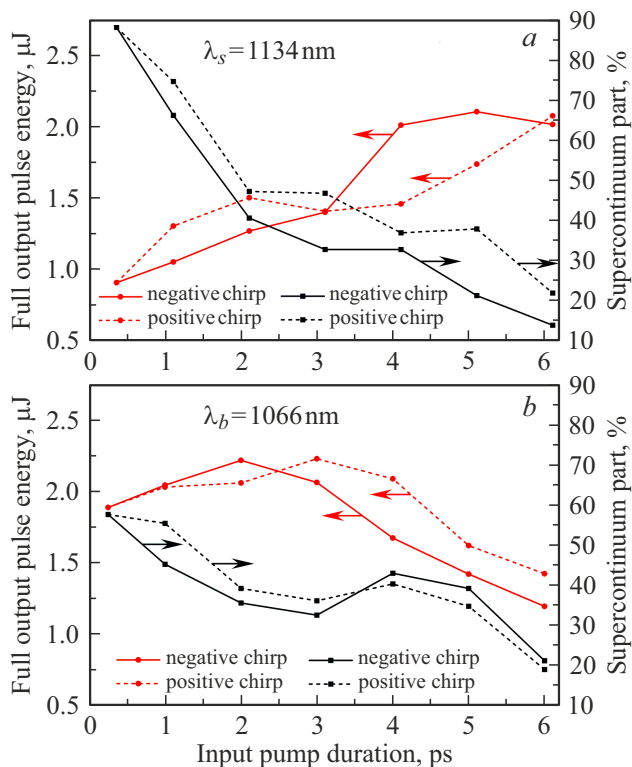


Рис. 4. Полная (ВКР + суперконтинуум) выходная энергия в импульсе (красные линии) и доля суперконтинуума в ней (черные линии) в зависимости от длительности импульса накачки для ВКР-компонент: *a* — $\lambda_s = 1134$ nm, *b* — $\lambda_b = 1066$ nm. Погрешность измерения энергии не превышала 10%.

такowymi 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 chirпированного импульса накачки располагается на 5–10% выше кривой для отрицательно chirпированного импульса накачки, что наиболее ярко выражено у компоненты с высокочастотным сдвигом. Из рис. 4, *a* видно, что при увеличении длительности импульса накачки до 6 ps (отрицательное chirпирование) для λ_s -компоненты получено увеличение энергии в импульсе до 2.1 μ J (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 —

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 $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MoO}_4$ при реализации существенно нестационарного ВКР. За счет повышения при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ величин g_b и $g_b \Delta \nu_b$ до 1.9 cm/GW и 23.4 GW⁻¹ соответственно в сравнении с исходным кристаллом SrMoO_4 наблюдалась многоволновая ВКР-генерация 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 chirпирования импульса накачки позволило более чем в 2 раза сжать ее импульс излучения по сравнению с положительным chirпированием благодаря компенсации положительного chirпа, обусловленного фазовой само- и кросс-модуляцией.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.J. Bares, M.A. Mejjooli, 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. Prataviciera, 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. Vyhliđal, 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. Vyhliđal, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovstov, K.A. Gubina, V.E. Shukshin, P.G. Zverev, V. Kubecek. *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
- [9] 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. Kostyukov, L.L. Losev, V.S. Pazyuk. *Quant. Electron.*, **47** (7), 593–596 (2017). DOI: 10.1070/qel16404