ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»

Физический факультет

Кафедра общей физики и волновых процессов

На правах рукописи

Ланин Александр Александрович

Когерентные взаимодействия сверхкоротких импульсов ближнего и среднего инфракрасного диапазонов в задачах микроспектроскопии и дистанционного зондирования

01.04.21 – Лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук, доцент

Андрей Борисович Федотов

Москва, 2014

Содержание

Введение
Глава 1. Когерентные взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов в задачах нелинейно-оптической спектроскопии16
§1.1 Нелинейно-оптические методы микроспектроскопии с использованием
§1.2 Управление амплитудно-фазовым профилем лазерных импульсов в
нелинейно-оптической спектроскопии когерентного комбинационного рассеяния света
§1.3 Спектрально-временные преобразования лазерных импульсов в микроструктурированных световодах для когерентной нелинейно-оптической спектроскопии
§1.4 Фемтосекундные импульсы в задачах дистанционного зондирования 39
Глава 2. Экспериментальная техника и методика измерений 46
§2.1 Генератор фемтосекундных импульсов в ближнем инфракрасном диапазоне на кристалле Cr:forsterite
§2.2 Генерация перестраиваемых сверхкоротких импульсов за счет солитонного самосдвига частоты
§2.3 Многофункциональный фемтосекундный лазерный комплекс на основе Ti:sapphire генератора, многопроходного усилителя и оптического
параметрического усилителя54
§2.4 Генерация перестраиваемых импульсов в среднем инфракрасном диапазоне в процессе генерации разностной частоты
Глава 3. Микроспектроскопия когерентного комбинационного рассеяния света с
использованием оптических волокон и фазово-модулированных импульсов накачки
§3.1 Спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) с
использованием фазово-модулированных импульсов

§3.3 Генерация перестраиваемых по частоте и длительности сверхкоротких
импульсов с использованием микроструктурированных световодов и нелинейных
кристаллов для КАРС-микроскопии 87
§3.4 Трехмерная визуализация с высоким пространственным разрешением
распределения плотности когерентных оптических фононов в алмазных пленках с
помощью неусиленных сверхкоротких импульсов 100
§3.5 КАРС-микроскопия тканей головного мозга с волоконным источником
перестраиваемых фемтосекундных импульсов
Глава 4. Когерентные взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов
ближнего и среднего инфракрасного диапазонов для дистанционного
зондирования газовых сред122
§4.1 Когерентное антистоксово рассеяние света в обратном направлении для
дистанционного зондирования газовых сред и атмосферы 124
§4.2 Зондирование примесей в атмосфере с использованием вынужденного
комбинационного усиления лазерно-индуцированного излучения в геометрии
встречных пучков134
§4.3 Измерение огибающей интенсивности и спектральной фазы импульсов
среднего инфракрасного диапазона методом широкополосного оптического
стробирования с разрешением по частоте в процессе четырехволнового
взаимодействия в газе
§4.4 Когерентное дистанционное зондирование резонансов поглощения в
атмосферном воздухе с использованием сверхкоротких импульсов среднего
инфракрасного диапазона160
Заключение
Приложение А. Список сокращений и условных обозначений177
Литература

Введение

Актуальность работы. Уникальные свойства лазерного излучения позволяют использовать его во многих областях науки и технологий на пространственновременных масштабах от единиц нанометров до сотен тысяч километров и от нескольких фемтосекунд до десятков часов и дней. Неотделимой частью лазерной физики является нелинейная оптика, которая привела к возникновению новых подходов в оптической спектроскопии [1–3], метрологии [4,5], создании новых уникальных источников когерентного излучения в различных спектральных областях [6,7]. В качестве одной из ярких демонстраций этих успехов можно привести возникновение и стремительное развитие нелинейно-оптической (многофотонной) микроскопии, нашедшей широкое применение в биомедицине для исследования и визуализации биологических тканей [8]. В основе многофотонной микроскопии может быть использован один или несколько нелинейно-оптических процессов: лазерно-индуцированная флуоресценция двухфотонном при поглощении, когерентное комбинационное рассеяние света, генерация оптических гармоник и другие [9]. Нелинейная и когерентная природа этих оптических эффектов позволяет формировать трехмерные изображения объектов с субмикронным пространственным разрешением, помогая определять не только внутреннюю структуру исследуемых объектов, но и их химический состав.

Высокий порядок нелинейности оптических процессов, лежащих в основе многофотонной микроскопии, накладывает серьезные требования на пиковые интенсивности используемого излучения, в связи с чем, развитие нелинейнооптических методик визуализации неразрывно связано с использованием источников сверхкоротких лазерных импульсов [10,11]. Стабильность, мегагерцовая частота повторения и высокая пиковая мощность фемтосекундных импульсов современных лазерных генераторов обеспечили их широкое применение в схемах многофотонной микроскопии и биовизуализации [8,12,13]. Когерентная природа нелинейных процессов открывает новые возможности для улучшения основных параметров микроскопии – спектральное, временное и пространственное разрешение, что диктует разработку новых технологичных источников сверхкоротких импульсов, а также методик управления спектром, длительностью и фазой этих импульсов.

Противоположными по пространственным масштабам являются задачи дистанционного исследования объектов оптическими методами. Высокая спектрально-угловая яркость лазерного излучения позволила реализовать ряд эффективных методик зондирования атмосферы и удаленных объектов, среди которых особенно важными являются лидарные технологии [14,15]. Один из путей направлении является сопряжение техник оптической развития В данном спектроскопии и дистанционного зондирования, что позволяет решать задачи химически селективного распознавания удаленных объектов [16,17]. Детектирование объектов на большом расстоянии требуют лазерных источников, генерирующих излучение большой мощности, поэтому в последнее время при реализации этих задач все чаще используются сверхкороткие импульсы [18,19].

Присущая методам нелинейной спектроскопии когерентность оптического сигнала позволяет радикально повысить оптический отклик молекул и атомов исследуемых веществ за счет сфазированности отдельных микроскопических излучателей, а высокая направленность генерируемого света помогает решить проблему сбора полезного сигнала и увеличить чувствительность зондирования в целом. Однако, в естественных атмосферных условиях, когерентный сигнал в направлении «назад» является очень слабым, так что до сих пор основным методом когерентного зондирование в обратном направлении было детектирование диффузно рассеянного излучения. Важным шагом в этом направлении явилась демонстрация возможности формирования удаленного когерентного источника света в воздухе, генерирующего свет как по направлению распространения импульса накачки, так и против него, а также обладающего всеми свойствами лазерного излучения. Недавно было продемонстрировано дистанционное формирование такого лазерного источника на атомах кислорода и молекулах азота, причем генерация когерентного излучения на азоте реализовывалась при филаментации мощного фемтосекундного импульса в газовой смеси с аргоном [20–24]. Высокое качество пучка, стабильность и мощность сгенерированных в воздухе импульсов позволят детектировать малые концентрации различных химических веществ в атмосфере с большой чувствительностью в схемах нелинейно-оптического взаимодействия встречных пучков, что открывает

- 5 -

перспективы развития новых подходов и методов когерентного дистанционного зондирования [25,26].

Спектр приложений нелинейно-оптических методик неуклонно увеличивается, и настоящей диссертационной работы включает широкий диапазон тематика исследований в области применения нелинейно-оптических взаимодействий в схемах когерентного оптического зондирования с использованием сверхкоротких лазерных импульсов в спектральном диапазоне от 0.6 мкм до 11 мкм. Важный акцент работы сделан на разработку новых волоконных источников перестраиваемых фемтосекундных импульсов и их интеграцию с нелинейно-оптическими кристаллами с целью реализации компактной лазерной системы для проведения КАРСмикроспектроскопии объектов различной природы.

Цели диссертационной работы заключаются в повышении эффективности спектроскопии и микроскопии когерентного комбинационного рассеяния света при использовании оптических волокон и фазово-модулированных фемтосекундных импульсов накачки; развитии методик когерентного дистанционного зондирования; характеризации сверхкоротких лазерных импульсов в среднем инфракрасном спектральном диапазоне.

В процессе выполнения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Развита методика когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС), позволяющая управлять фазой антистоксова сигнала при изменении задержки между фазово-модулированными сверхкороткими импульсами накачки. С помощью этой методики продемонстрирована КАРС-спектроскопия высокого спектрального разрешения сильно рассеивающих объектов.

2. Реализован КАРС-микроспектрометр на базе фемтосекундного Cr:forsterite источника, микроструктурированных световодов И нелинейно-оптических кристаллов, позволяющий генерировать перестраиваемое по длине волны излучение в диапазоне 630 – 1800 нм с длительностью импульсов от 50 до 580 фс. С целью повышения спектральной селективности КАРС-спектроскопии продемонстрированы методы компрессии спектра фемтосекундных импульсов в микроструктурированных световодах и нелинейно-оптических кристаллах. С помощью созданного КАРСмикроспектрометра получены данные ПО пространственному распределению

- 6 -

плотности оптических фононов в искусственной пленке алмаза, а также изображения распределения липидов в тканях головного мозга лабораторной мыши.

3. Развита методика дистанционного зондирования газовых сред и атмосферы на базе комбинационного рассеяния света в схеме когерентного нелинейно-оптического взаимодействия встречных пучков с использованием удаленно сформированного лазерного источника.

4. Реализована методика измерения огибающей интенсивности, спектральной и временной фазы сверхкоротких импульсов среднего инфракрасного диапазона (3 – 11 мкм) при помощи оптического стробирования излучения с разрешением по частоте в воздухе.

Научная новизна

1. Показано, что управление фазой и временной задержкой оптических импульсов позволяет осуществлять фазовый контроль процесса когерентного накачки антистоксова рассеяния света, который визуализируется при интерференции когерентного комбинационного сигнала с нерезонансным фоном и позволяет восстановить комбинационный отклик вешества. Экспериментально продемонстрировано использование методики фазового модулирования импульсов накачки для КАРС-спектроскопии сильно рассеивающих сред со спектральным разрешением не хуже 20 см⁻¹.

2. Продемонстрировано, что полое фотонно-кристаллическое волокно с диаметром сердцевины 15 мкм позволяет не только эффективно транспортировать в волоконном формате сверхкороткие лазерные импульсы в ближнем ИК диапазоне (1070 нм), но и осуществлять их сжатие от 510 фс до 110 фс по мере их распространения в полой сердцевине в режиме аномальной дисперсии. Временная компрессия фазово-модулированных импульсов с энергией 0.5 мкДж обеспечивает на выходе из волокна пиковую мощность порядка 5 МВт, что позволяет осуществлять локальное фоторазрушение тканей мозга мыши.

3. Создан источник сверхкоротких субнаноджоулевых импульсов длительностью от 50 до 580 фс, перестраиваемых в диапазоне от 630 до 1800 нм, что реализуется при спектрально-временном преобразовании импульсов накачки Cr:forsterite генератора с длиной волны 1.25 мкм за счет процесса солитонного самосдвиг частоты в

- 7 -

микроструктурированных световодах с последующей генерацией импульсов второй оптической гармоники в нелинейно-оптическом кристалле трибората лития (LBO).

4. Экспериментально продемонстрировано нелинейное формирование последовательности из двух или трех сверхкоротких импульсов на временном масштабе в несколько сотен фемтосекунд в процессе генерации второй оптической гармоники от импульсов накачки с длиной волны 1.25 мкм и длительностью 70 фс в кристалле ниобата лития с периодической доменной структурой (PPLN). Подобная последовательность импульсов находит свое применение в схемах фемтосекундной КАРС-спектроскопии долгоживущих резонансов.

5. Показано, что амплитуда, время дефазировки и параметры оптической нелинейности оптических фононов в синтетических алмазных пленках могут быть измерены с помощью техники фемтосекундной КАРС-спектроскопии, что позволяет контролировать локальное качество пленок синтетического алмаза.

6. Теоретически продемонстрировано, что когерентное антистоксово рассеяния света в геометрии встречных пучков позволяет осуществлять дистанционное зондирование атмосферы, в частности, реализовывать детектирование малых количеств примесей в воздухе в процессе комбинационного возбуждения их молекулярных вращательных переходов.

7. В схеме когерентного дистанционного зондирования на базе процесса вынужденного комбинационного усиления/ослабления в результате численного моделирования выявлены зависимости мощности регистрируемого сигнала от длительности лазерных импульсов и параметров фокусировки в геометрии встречных пучков.

 Продемонстрирована техника измерения огибающей интенсивности, спектральной и временной фазы сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона (3-11 мкм) на базе широкополосного оптического стробирования с разрешением по частоте в процессе четырехволнового взаимодействия в воздухе.

9. Показано, что модуляция спектра сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона (3-11 мкм), возникающая за счет резонансного взаимодействия света с компонентами атмосферного воздуха, приводит к возникновению субимпульсов, временные профили и задержки которых специфичны к колебательно-вращательному

- 8 -

движению молекул, что позволяет предложить новый альтернативный способ молекулярной импульсной (время-разрешенной) спектроскопии.

На защиту выносятся следующие положения

- I. Управление между линейно временной задержкой чирпированными импульсами накачки в процессе когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) позволяет осуществлять фазовый контроль нелинейного-оптического сигнала антистоксовой Взаимодействие на частоте. когерентного комбинационного сигнала с нерезонансным фоном формирует интерференционный профиль Фано в зависимости полного сигнала КАРС от времени задержки между импульсами, что позволяет восстановить керровский и комбинационно-активный отклик вещества.
- II. Полое фотонно-кристаллическое волокно с большим диаметром сердцевины (около 15 мкм) и специальным профилем дисперсии позволяет осуществлять транспортировку и временную компрессию (от 510 фс до 110 фс) лазерных импульсов в ближней инфракрасной области спектра (1070 нм), что обеспечивает на выходе из волокна высокую пиковую мощность (до 5-10 МВт) и интенсивность (30-70 ТВт/см²), достаточную для фоторазрушения биологических тканей.
- III. Солитонный самосдвиг частоты в микроструктурированных световодах фемтосекундных импульсов от Cr:forsterite генератора на длине волны 1.25 мкм и последующее удвоения их частоты в нелинейно-оптических кристаллах позволяют реализовать перестраиваемый в широком спектральном диапазоне от 630 нм до 1800 нм источник субнаноджоулевых импульсов длительностью от 80 фс до 580 фс, который может применятся в схемах микроспектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС).
- IV. В процессе генерации второй оптической гармоники импульсами накачки с длиной волны 1.25 мкм и длительностью 70 фс в кристалле ниобата лития с периодической доменной структурой (PPLN) происходит нелинейное формирование последовательности нескольких сверхкоротких импульсов на

субпикосекундном временном масштабе. Использование подобной последовательности в качестве импульсов накачки в схемах фемтосекундной КАРС-спектроскопии долгоживущих резонансов помогает подавить нерезонансный фон и повысить чувствительность методики.

- V. Оптическое стробирование с разрешением по частоте на основе четырехволнового взаимодействия в воздухе позволяет реализовать измерение огибающей интенсивности, временной и спектральной фазы сверхкоротких импульсов в широкой полосе частот, покрывающей средний инфракрасной диапазон частот (3-11 мкм).
- VI. Резонансное взаимодействие фемтосекундных импульсов среднего инфракрасного диапазона (4.3 мкм и 6.1 мкм) с молекулами углекислого газа и водяных паров, содержащимися в атмосферном воздухе, приводит к возникновению субимпульсов, временные профили и задержки которых специфичны к колебательно-вращательному движению молекул. Анализ спектрально-временного профиля искаженного зондирующего импульса позволяет реализовать новую методику импульсной (время-разрешенной) молекулярной спектроскопии.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались на научных семинарах кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова и на научных конференциях:

1) **A.A.Lanin**, A.B.Fedotov, A.M.Zheltikov, "Finely phase-tuned coherent Raman scattering with tailored optical driver fields" The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO) and The Lasers, Applications, and Technologies (LAT) ICONO/LAT, Technical digest ICONO-01, p.82, (18-22 June 2013), Moscow, Russia.

2) A.V.Mitrofanov, **A.A.Lanin**, D.A.Sidorov-Biryukov, A.M.Zheltikov, "Waveform shaping of stretched-pulse fiber laser output with a hollow photonic-crystal fiber" The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO) and The Lasers,

Applications, and Technologies (LAT) ICONO/LAT, Technical digest ICONO-01, p.78-79, (18-22 June 2013), Moscow, Russia

3) А.А.Ланин, Н.М.Качалова, В.С.Войцехович, Д.А.Сидоров-Бирюков, А.М.Желтиков, "Нелинейно-оптическая А.Б.Федотов, микроспектроскопия когерентного рассеяния света с использованием импульсов с управляемой фазой." IV Симпозиум когерентному оптическому излучению полупроводниковых по соединений и структур. Москва-Звенигород, 27-29 ноября 2013, Программа и тезисы докладов, стр.21-22.

4) **A.A.Lanin**, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov "Phase-tuning of coherent Raman scattering using temporally shaped optical driver pulses" Third Russian-Taiwan School-Seminar "Nonlinear Optics and Photonics" 14-18 June, 2013 (Vladimir/Suzdal, Russia) Program and Book of Abstract. p.17-18 (2013)

5) **A.A. Lanin**, I.V. Fedotov, A.B.Fedotov, D.A.Sidorov-Biryukov, A.M.Zheltikov "Coherent four wave mixing with chirped pulses" VI International Symposium "Modern Problems of Laser Physics" (MPLP2013). Novosibirsk, Russia, August 25 – 31, 2013 MPLP2013 Technical Digest Novosibirsk, p.68-69

6) P.N. Malevich, D. Kartashov, Z. Pu, S. Alisauskas, A. Pugzlys, A. Baltuska, L. Giniunas, R.Danielius, **A.A. Lanin**, A.M. Zheltikov, M. Marangoni, G. Cerullo "Standoff stimulated Raman scattering spectroscopy: modeling and a physical case study", Book abstract of 11th European Conference on Nonlinear Optics and Spectroscopy (ECONOS 2012), p.47 (2012)

7) **A.A.Lanin,** A.B. Fedotov and A.M. Zheltikov "Three-dimensional readout of coherent phonons oscillations with temporally shaped ultrafast laser pulses", The 15th International conference on Laser Optics "Laser Optics -2012" (25-29 June 2012, St.Petersburg, Russia), Technical Digest, p. 597 (2012).

8) A.B. Fedotov, **A.A.Lanin**, L.V. Doronina-Amitonova, I.V. Fedotov, O.I. Ivashkina, M.A. Zots, A.A. Voronin, K.V. Anokhin, and A.M. Zheltikov Nonlinear-optical brain neuroimaging using optical harmonic generation and, coherent Raman scattering. 5th

Finish-Russian Photonics and Laser Symposium (PALS'2011). St.Petersburg, Russia. October 18-20, 2011. Technical Digest, p. 19-20 (2011).

9) Fedotov A.B., Savvin A.D., **A.A. Lanin**, Dzbanovskii N.N., and Zheltikov A.M. "Coherent phonon Raman scattering in a synthetic diamond film" 18th International Laser Physics Workshop (LPHYS'09) (July 13-17, 2009, Barcelona, Spain). Technical Digest, p. 597 (2009).

10) Fedotov A.B., Voronin A.A., Fedotov I.V., Savvin A.D., A.A. Lanin, .Sidorov-Biryukov D.A, Serebryannikov E.E., Zheltikov A.M. "Ultrafast nonlinear optics with nanomanaged fibers". The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, The Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT-2010) (August 23-27, 2010, Kazan, Russia). Technical Digest, Advanced Lasers and Systems, p. 7 (2010).

11) **A.A. Lanin**, Fedotov I.V., Savvin A.D., Voronin A.A., Fedotov A.B., Zheltikov A.M.. "Photonic-crystal fibers for coherent Raman microspectroscopy". The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, The Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT-2010) (August 23-27, 2010, Kazan, Russia). Technical Digest, Ultrafast Phenomena and High-Precision Measurements, p. 16 (2010)

12) А.А. Ланин, Саввин А.Д., Федотов А.Б., Желтиков А.М. «Когерентное антистоксово рассеяние света оптических фононов в искусственной алмазной пленке» VI Международная конференция молодых ученых и специалистов "Оптика - 2009" (19 - 23 Октября 2009, Санкт Петербург, Россия). Труды конференции, стр. 325-326 (2009).

13) Savvin A.D., A.A. Lanin, Dzbanovskii N.N., Fedotov A.B., Zheltikov A.M."Coherent anti-Stokes Raman scattering by optical phonons in a diamond film" 8th European Conference on Nonlinear Spectroscopy and 28th European CARS Workshop (25-27 May, 2009, Frascatti, Rome, Italy). Book of Abstracts, p. 27 (2009).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 23 печатных работах, из них 10 в рецензируемых журналах Optics Letters, Optics Express, Scientific Reports, Applied Physics Letters, Laser Physics Letters, Письма в ЖЭТФ:

1. A. A. Ivanov, A. A. Voronin, A. A. Lanin, D. A. Sidorov-Biryukov, A. B. Fedotov, and A. M. Zheltikov "Pulse-width-tunable 0.7 W mode-locked Cr:forsterite laser", Optics Letters, 39, 205 (2014)

2. А. А. Ланин, А. Б. Федотов, and А. М. Желтиков. "Генерация сверхкоротких импульсов электромагнитного излучения среднего и дальнего инфракрасного диапазона." Письма в ЖЭТФ **98**, 423 (2013).

3. **A.A. Lanin**, I.V. Fedotov, A.B. D.A. Sidorov-Biryukov, and A.M. Zheltikov, "The phase-controlled Raman effect", Scientific Reports, **3**, 1842 (2013)

4. **A.A. Lanin**, A.B. Fedotov, and A.M. Zheltikov, "Broadly wavelength- and pulse width-tunable high-repetition rate light pulses from soliton self-frequency shifting photonic crystal fiber integrated with a frequency doubling crystal", Optics Lett. **37**, 3618-3620 (2012)

5. **A.A. Lanin**, A.B. Fedotov, and A.M. Zheltikov, "Ultrafast three-dimensional submicrometer-resolution readout of coherent optical-phonon oscillations with shaped unamplified laser pulses at 20MHz", Optics Lett. **37**, 1508-1510 (2012)

6. P. N. Malevich, D. Kartashov, Z. Pu, S. Ališauskas, A. Pugžlys, A. Baltuška, L. Giniūnas, R. Danielius, A. A. Lanin, A. M. Zheltikov, M. Marangoni, and G. Cerullo "Ultrafast-laser-induced backward stimulated Raman scattering for tracing atmospheric gases", Optics Express, 20, 18784 (2012)

7. **A.A. Lanin**, I.V. Fedotov, D.A. Sidorov-Biryukov, L.V. Doronina-Amitonova, O.I. Ivashkina, M.A. Zots, C.-K. Sun, F.O. Ilday, A.B. Fedotov, K.V. Anokhin, and A.M. Zheltikov, "Air-guided photonic-crystal-fiber pulse-compression delivery of multimegawatt femtosecond laser output for nonlinear-optical imaging and neurosurgery", Applied Phys. Lett. **100**, 101104 (2012)

8. L.V. Doronina-Amitonova, **A. A. Lanin**, O. I. Ivashkina, M. A. Zots, A.B. Fedotov, K. V. Anokhin, and A.M. Zheltikov, "Nonlinear-optical brain anatomy by harmonic-generation and coherent Raman microscopy on a compact femtosecond laser platform", Applied Phys. Lett. **99**, 231109 (2011)

9. L. Yuan, **A.A. Lanin**, P.K. Jha, A.J. Traverso, D.V. Voronine, K.E. Dorfman, A.B. Fedotov, G.R. Welch, A.V. Sokolov, A.M. Zheltikov, and M.O. Scully, "Coherent Raman Umklappscattering", Laser Phys. Lett. **1**, 1-6 (2011)

10. A.D. Savvin, A.A. Lanin, A. A. Voronin, A. B. Fedotov, A. M. Zheltikov, "Coherent anti-Stokes Raman metrology of phonons powered by photonic-crystal fibers", Optics Lett. **35**, 919-921 (2010)

и 13 статей в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Часть теоретического численного моделирования, использованного анализа И ДЛЯ сравнения с оригинальными экспериментальными результатами, была выполнена совместно с сотрудниками лаборатории фотоники и нелинейной спектроскопии кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, содержащее защищаемые положения, четырех оригинальных глав, заключения, приложения, в котором приведен список сокращений и условных обозначений, и списка литературы.

Первая глава посвящена обзору вклада нелинейно-оптических процессов в формирование методик многофотонной микроскопии и дистанционного зондирования. Представлены особенности подходов на базе различных нелинейнооптических явлений, освещены основные достижения в области визуализации биологических объектов и наноструктур, полученные с их помощью. Рассматривается вопрос когерентного управления многофотонными процессами для повышения качества микроспектроскопии, в том числе с использованием спектрально-временных преобразований сверхкоротких импульсов в специальных микроструктурированных световодах. В конце главы дан краткий обзор методик дистанционного зондирования, развитых с возникновением доступных источников фемтосекундных импульсов. Во второй главе будут описаны лазерные комплексы, используемые в представленных далее экспериментах.

В третьей главе будут описаны результаты экспериментальных работ по профилем управлению амплитудно-фазовым сверхкоротких импульсов ЛЛЯ проведения КАРС-спектроскопии и микроскопии. Рассмотрены случаи, когда фазовой происходит управление только модуляцией импульсов накачек, представлены пути компрессии спектра сверхкоротких импульсов в световодах и нелинейно-оптических кристаллах для повышения спектрального разрешения, продемонстрирован подход К формированию последовательности коротких импульсов для подавления нерезонансного фона. Представлены результаты КАРСисследования нелинейно-оптических характеристик методом микроспектроскопии объектов различной природы.

В четвертой главе обсуждаются экспериментальные и теоретические исследования новых методик зондирования атмосферы на базе нелинейно-оптических явлений в геометрии встречных пучков, а также с использованием импульсов среднего инфракрасного диапазона. Проведен анализ спектроскопических методик на базе когерентного комбинационного рассеяния света во встречных пучках для целей зондирования газовых Представлена экспериментальная сред. реализация концептуальной схемы методики вынужденного комбинационного усиления во встречных пучках с использованием атмосферного лазера. С экспериментальной и теоретической точек зрения рассмотрен процесс искажения огибающей интенсивности сверхкоротких импульсов при распространении в воздухе на частотах поглощения в среднем ИК диапазоне (4.3 и 6.1 мкм).

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы

- 15 -

Глава 1. Когерентные взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов в задачах нелинейно-оптической спектроскопии

Развитие лазерных технологий привело к широкому распространению в конце 90годов прошлого века источников лазерных импульсов фемтосекундной ЫΧ длительности [27]. Для широкого круга исследований стали доступны как квазинепрерывные лазерные генераторы, формирующие цуг когерентных коротких наноджоулевых импульсов с тактовой частотой около ста мегагерц [28-30], так и лазерные системы, формирующие мощные мульти-гигаваттные сверхкороткие импульсы [31–33]. Высокая пиковая мощность и сверхмалая длительность фемтосекундных импульсов открывают перспективы интеграции методик нелинейной спектроскопии с техниками оптической микроскопии и дистанционного зондирования для развития их функциональных возможностей. В данной главе представлен обзор различных методик микроспектроскопии и диагностики удаленных объектов, которые претерпели изменения или стали возможны с появлением источников импульсов сверхкороткой длительности.

В параграфе 1.1 представлен обзор нелинейно-оптических методик, используемых для построения изображений объектов с субмикронным разрешением, которые можно объединить термином "многофотонная" микроскопия. Когерентная и нелинейная природа многофотонной микроскопии требует наличие эффективных И технологичных источников сверхкоротких импульсов, более того, управление параметрами лазерных импульсов позволяет добиваться улучшения ее спектрального, временного и пространственного разрешения, что описано в параграфе 1.2. Микроструктурированные (MC) световоды являются перспективными кандидатами для спектрально-временных преобразований сверхкоротких импульсов и реализации на их основе источников накачки для нелинейно-оптической микроскопии, чему посвящен параграф 1.3. В последнем параграфе 1.4 рассмотрен вопрос применения нелинейных когерентных методик с использованием коротких импульсов для решения задач дистанционного зондирования. Актуальность темы очень высока после недавних демонстраций возможности удаленного формирования источников лазерных импульсов на атомах кислорода и молекулах азота в атмосфере [20,22,23].

§1.1 Нелинейно-оптические методы микроспектроскопии с использованием сверхкоротких лазерных импульсов

Применение сверхкоротких лазерных импульсов для сканирующей оптической микроскопии привело к зарождению ряда новых методик оптической визуализации объектов в биологии и науках о материалах. Развитие компактных и технологичных квазинепрерывных источников фемтосекундных импульсов с высокой пиковой мощностью в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне позволило реализовать различные методики неразрушающей микроскопии высокого пространственного разрешения биологических объектов на базе хорошо известных нелинейнооптических процессов (рис.1.1.1). Высокая нелинейность процессов, используемых в многофотонной микроскопии, накладывает серьезные требования на пиковые интенсивности используемого излучения, что требует наличия импульсов со сверхмалой длительностью при их относительно невысоких энергетических параметрах. Более того, во многих задачах короткая длительность импульсов является дополнительным преимуществом, позволяющим избежать лавинного образования электронов и фотоповреждения, характерных при работе с мощным излучением [34,35].

По используемым нелинейно-оптическим процессам для зондирования объекта семейство многофотонной методик микроскопии можно разделить на параметрические и непараметрические. К первому типу относятся: микроскопия когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) [36-39], четырехволновые взаимодействия (ЧВВ) [12,40,41], вынужденное комбинационного рассеяния (ВКР) [42-45], генерации второй (ГВГ), третьей (ГТГ) оптических гармоник [46-51] и суммарной частоты (ГСЧ) [52–54], а также методики «накачка-зондирование» [55,56]. Данные схемы приводят к генерации когерентного лазерного излучения, интенсивность или спектр которого обладает интересующей информацией о параметрах вещества в исследуемом микрообъеме. К непараметрическим методам относится лазерная флуоресцентная микроскопия при двухфотонном (ДФП) и трехфотонном (ТФП) поглощении [57–59], микроскопия с подавлением спонтанного излучения света (Stimulated Emission Depletion (STED)) [60-62]. Здесь, как и в линейных методиках флуоресцентной микроскопии, свет переизлучается во все стороны с одинаковой интенсивностью, что удобно для регистрации сигнала в обратном направлении. Каждая из перечисленных техник нелинейно-оптического зондирования обладает специфичностью либо к различным молекулам вещества, либо к микро- или даже наноструктуре образца, что позволяет всесторонне исследовать такие сложные объекты, как биологические ткани. Далее мы рассмотрим особенности этих методик, проанализируем, какую уникальную информацию можно извлечь с их помощью.



Рис.1.1.1. Энергетические диаграммы нелинейно-оптических процессов, находящие применения в многофотонной микроскопии. Расшифровка сокращений приведена в тексте.

Микроскопия ДФП впервые продемонстрирована в 1990 году в работе В.Денка [57] и представляется наиболее распространенной нелинейно-оптической методикой. Ее суть заключается в возбуждении специальных маркерных молекул красителя при поглощении двух фотонов накачки и последующем испускании одного фотона люминесценции на более короткой длине волны, чем у падающей накачки (рис.1.1.1.ж и рис.1.1.2.а). Нелинейная природа процесса ДФП позволяет формировать трехмерные изображения с высоким пространственным разрешением при жесткой фокусировке лазерного излучения, а также обуславливает малый объем возбуждения, что значительно понижает фотоповреждение образца и помогает решить проблему фотовыцветания маркеров. Использование импульсов накачки ближнего ИК диапазона имеющихся лазерных генераторов на кристаллах Ti:sapphire и Cr:forsterite (длины волн 0.8 и 1.25 мкм, соответственно) позволяет исследовать глубокие слои сильно рассеивающих тканей. Большое разнообразие доступных флуоресцентных красителей, маркирующих множество биологических, химических и электрофизических процессов в клетках живых организмов, а также простота методики, объясняет широкое распространение микроскопии ДФП в биологии и, в частности, в задачах нейрофизиологии [63-65]. Дальнейшее продвижение в ИК область спектра позволяет уменьшить рассеяние лазерного излучения накачки биотканями и проникнуть глубже в исследуемый объект. Демонстрация микроскопии трехфотонного поглощения (ТФП) с использованием мощных сверхкоротких импульсов на длине волны 1.65 мкм позволила исследовать ткани мозга на глубине до 1.4 мм (рис.1.1.1.з и рис.1.1.2.в) [59].



Рис.1.1.2. (а) Первое изображение клеток, полученное методикой ДФПмикроскопии, масштабная отметка - 10 мкм [57]. (б) Изображение пирамидальных нейронов, окрашенных желтым флуоресцентным белком YFP (выделены зеленым), и кровеносных сосудов, визуализированных с помощью маркера Texas Red (выделены красным), полученное из ткани главного мозга живой анестезированной мыши с помощью микроскопии ДФП [58]. (в) Визуализация нейронов мыши с помощью микроскопии ТФП с глубины 0.85 мм от поверхности мозга [59].

С другой стороны, активно развиваются безмаркерные подходы оптической химически-селективной визуализации биохимических процессов в живых тканях на зондирования колебательных комбинационно-активных базе (рамановских) резонансов молекул. Среди нелинейно-оптических методик, предоставляющих такую спектроскопическую информацию, одной из самых распространенных является когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС). КАРС – это резонансный случай четырехволнового нелинейно-оптического процесса, в котором взаимодействуют фотоны накачки $\omega_{\rm p}$, стоксовой волны $\omega_{\rm s}$ и зондирующего излучения $\omega_{\rm pr}$, таким образом, чтобы генерировался сигнал в антистоксовой части спектра $\omega_{\rm as} = (\omega_{\rm p} - \omega_{\rm s}) +$ $\omega_{\rm pr}$, когда разность частот $\omega_{\rm p}-\omega_{\rm s}$ попадает в комбинационный резонанс молекул вещества $\Omega_{\rm R}$ (рис.1.1.1.а). Впервые данный нелинейный процесс наблюдался в экспериментах П.Д.Мейкера и Р.В.Терхьюна в 1965 году при нелинейно-оптическом смешении волн в различных средах [66]. Детальный обзор множества родственных методик спектроскопии когерентного комбинационного рассеяния света приведен в монографиях С.А.Ахманова, Н.И.Коротеева [1] и Г.Л.Изли [67]. Первая работа по КАРС-микроскопии с пикосекундными импульсами была продемонстрирована М.Дунканом еще в 1982 году [68], но она не привела к бурному развитию этой области нелинейной микроскопии. Следующий важный шаг был сделан только в конце 90-ых годов XX века. Пионерские работы в направлении интеграции процесса КАРС с лазерной микроскопией были проведены в Гарвардском университете под руководством С.Ши. Данной группой проведены впечатляющие исследования методики КАРС-микроскопии, демонстрирующие ее потенциал для проведения химически-селективной визуализации биологических объектов с субмикронным пространственным разрешением (рис.1.1.3.а) [36,38,69,70].

Сигнал КАРС генерируется за счет неупругого рассеяния зондирующего излучения на наведенной импульсами накачки и стокса когерентности между основным и исследуемым колебательным уровнем (рис.1.1.1.а). Отвечающая за процесс КАРС кубическая нелинейно-оптическая восприимчивость $\chi^{(3)}$ состоит из недиспергирующей нерезонансной части $\chi^{(3)}_{nr}$ и резонансной $\chi^{(3)}_{r} = \chi^{(3)}_{r} (\omega_p - \omega_s)$ компоненты, сильно зависящей от разности частот накачки и стокса $\omega_p - \omega_s$; при этом каждая из частей дает свой вклад в формировании полного сигнала антистоксова рассеяния света. Физическая природа нерезонансного сигнала КАРС состоит в

нелинейно-оптическом взаимодействии света с электронами, располагающимися на внутренних орбиталях атомов вещества, которые почти мгновенно отвечают на воздействие внешнего электромагнитного поля. Резонансный сигнал связан с возбуждением колебательных движений ядер в молекуле и синхронизацией этих колебаний среди ансамбля молекул в возбуждаемом накачкой объеме вещества. Генерирующийся резонансный сигнал резко возрастает, когда разность частот волн накачки и стокса $\omega_{\rm p} - \omega_{\rm s}$ совпадает с частотой комбинационно-активного перехода в веществе. Микроскопия КАРС обладает всеми преимуществами нелинейнооптических техник формирования трехмерного микроскопического изображения и может быть реализована на длинах волн излучения, попадающих в окна прозрачности выбранного объекта исследования. Как было отмечено ранее, главное достоинство данной методики заключается В возможности химически избирательной безмаркерной микроскопии объектов, что позволяет визуализировать распределение липидов, различных белков, молекул ДНК/РНК в тканях живых животных [39,71–74], и находит свое применение для обнаружении раковых опухолей микроскопических размеров [71], диагностике и исследовании причин атеросклероза [75]. Особую распространенность методика КАРС-микроскопии нашла в задачах безмаркерной визуализации различных видов липидов, представляющие большую важность для живого организма (рис.1.1.3.б) [76-78].

Нелинейно-оптический процесс четырехволнового взаимодействия (ЧВВ) $\omega_{as} = (\omega_p - \omega_s) + \omega_{pr}$, упомянутый при описании методики КАРС, находит применение в оптической спектроскопии и при отсутствии низкочастотных колебательных резонансов. Спектроскопическая информация может быть получена, когда волны накачки ω_p , пробного излучения ω_{pr} или их комбинация $\omega_p + \omega_{pr}$ попадают в область электронных резонансов вещества, что отражается в усилении сигнала (рис.1.1.1.в). Таким образом можно увеличить ЧВВ сигнал от наноразмерных структур на несколько порядков, что позволяет визуализировать одиночные золотые наностержни, нанопровода и одностеночные углеродные нанотрубки [12,40,79,80].

Методика микроскопии вынужденного комбинационного (рамановского) рассеяния (ВКР) света близка по своей природе к нелинейной микроскопии КАРС, и также базируется на визуализации комбинационных резонансов молекул вещества

- 21 -

(рис.1.1.1.б). Впервые процесс ВКР наблюдался в экспериментах Е.Дж.Вудбери и В.К.Нг в 1962 году [81], а спектроскопическая методика была реализована с использованием двух непрерывных лазеров в 1977 году [82]. Первые демонстрации новой методики многофотонной микроскопии на основе ВКР были произведены только в 2008 и 2009 годах [43,44], что связано с высокой технической сложностью ее реализации. Спектроскопическая информация извлекается при записи усиления стоксовой волны в поле накачки, когда разность частот возбуждающих импульсов $\omega_{\rm p} - \omega_{\rm s}$ попадает в комбинационный резонанс $\Omega_{\rm R}$. Преимущества спектроскопии ВКР-усиления над процессом КАРС заключаются в том, что методика полностью свободна от нерезонансного фона, а спектральный профиль повторяет спектр линий спонтанного комбинационной рассеяния. В условиях, соответствующих проведению ВКР микроскопии, изменение мощности стоксовой волны крайне мало ($\Delta P/P < 10^{-4}$) [43], что принципиально усложняет задачу реализации оптической сканирующей микроскопии. Тем не менее, эта задача все же была решена для микровизуализации медикаментов и живых клеток (рис.1.1.3.в) [43,74,83].



Рис.1.1.3. (а) Одно из первых изображений распределения липидных тел в клетке HeLa, полученное при помощи КАРС-микроскопии, частоты излучений накачек настроены на резонанс колебаний группы СН [69]. (б) КАРС-микроскопия миелиновых оболочек нервных волокон в спинном мозге крысы [78]. (в) Составное микроизображение клетки дрозофилы, полученное при помощи ВКР-микроскопии. Зеленым отмечены области богатые липидами (2845 см⁻¹), голубым – белками, ненасыщенными жирами (линия Amide I 1655 см⁻¹), розовым и фиолетовым – области богатые нуклеиновыми кислотами (785 см⁻¹ и 1090 см⁻¹, соответственно), размер клетки около 25 мкм [74].

Для реализации нелинейно-оптических методик на основе процессов генерации оптических гармоник необходим только один лазерный источник и не требуются маркировки объекта, что делает их удобными кандидатами в качестве независимых или дополняющих методик визуализации В уже реализованных системах микроскопии КАРС или ДФП [13]. Процесс удвоения частоты падающего излучения (рис.1.1.1.г) впервые наблюдался при фокусировке импульсов рубинового лазера в кристаллический кварц в 1961 году [84]. Использование данного процесса для лазерной микроскопии было предложено еще в 1978 году в работе К.Дж.Шепарда [85], затем этот метод был развит этой же группой в 1998 году с использованием источников сверхкоротких импульсов [86]. Данный нелинейный процесс возможен только в средах не обладающих центром инверсии, поэтому микроскопия ГВГ чувствительна к зондированию упорядоченных структур, таких как ориентированные массивы биомолекул, белковые кристаллы, коллагены (рис.1.1.4.б) [46,87,88]. Использование специальных красителей, молекулы которых обладают высокой квадратичной гиперполяризуемостью и встраиваются в мембраны нервных клеток мозга, дает возможность с помощью ГВГ-микроскопии проводить оптическое исследование активности нейронов, в частности, распространение потенциала действия по нейронной сети [87,89]. Для целей визуализации клеток in vivo также может быть использована эффективная генерация второй гармоники от наночастиц [90–92].

Нелинейно-оптический процесс генерации третьей гармоники (ГТГ) (рис.1.1.1.д) не запрещен в изотропных средах, но сильно подавлен в случае жесткой фокусировки в однородную среду с нормальной дисперсией, что связано с включением в условие фазового согласования дополнительного геометрического набега фазы Гои, приводящего к деструктивной интерференции сигнала на утроенной частоте до и после фокальной плоскости [93]. Данная особенность этого параметрического процесса используется в микроскопии ГТГ для визуализации оптических И нелинейно-оптических неоднородностей исследуемой приводящих ткани, К нарушению баланса деструктивной интерференции и появлению ненулевого сигнала на утроенной частоте излучения накачки. Впервые данный подход для проведения оптической микроскопии был реализован в работах Я.Силберберга в конце 90-ых годов прошлого века (рис.1.1.4.а) [48,49]. ГТГ-микроскопия находит широкое

применение для визуализации интерфейсов между тканями, клеточных мембран, различных выемок и неоднородностей, а также позволяет восстанавливать трехмерную морфологию толстых биологических образцов (рис.1.1.4.в) [49–51,94]. Генерация третьей гармоники особенно эффективно может происходить от наночастиц за счет поверхностных плазмонов, что предлагает еще один дополнительный вариант зондирования таких биомаркеров [95,96].



Рис.1.1.4. (а) Одно из первых изображений биологического объекта (нейрон в культуре клеток), записанное методом микроскопии ГТГ, размер клетки 15 мкм [49] (б) Изображение сетчатой структуры легких, построенное при помощи микроскопии ГВГ (зеленые области: коллаген) и ДФП (красные: эластин, макрофаги), показывающее распределение макрофагов, масштабная отметка 100 мкм [88]. (в) Комбинированное изображение на основе микроскопии ГТГ (красные области: липиды в межклеточном пространстве) и ДФП (зеленые: тела клеток) среза ткани мозга мыши [51].

Совершенно уникальную возможность проводить оптическую микроскопию с пространственным разрешением в несколько раз превосходящим дифракционный предел (например, одно из рекордных значений составляет 6 нм для визуализации центров окраски в кристаллах [62]) представляет методика флуоресцентной микроскопии с подавлением спонтанного излучения света (Stimulated Emission Depletion Fluorescence Microscopy (STED)) (рис.1.1.1.к). Теоретическое предсказание и экспериментальная реализация нового подхода оптической микроскопии сверхвысокого разрешения было представлено Ш.Хеллем в 1994 году [60]. Основная идея состоит в формировании в фокальной плоскости двух пучков на разных длинах

волн и различной формы. Первое пятно излучения традиционной гауссовой формы на длине волны возбуждающей краситель, а излучение на большей длине волны, попадающей в полосу испускания красителя, имеет форму кольца с провалом интенсивности в центре. В тех областях пространства, где пучки пересекаются, происходит снятие возбуждения молекул за счет процесса вынужденного усиления лазерного излучения второго пучка. Таким образом, остается только малая область в центре кольца с флуоресцирующими молекулами, размер которой сильно зависит от интенсивности зондирующего излучения, и может составлять всего несколько десятков нанометров в поперечных координатах. С помощью этой методики продемонстрирована микроскопия сверхвысокого разрешения массивов различных наноразмерных объектов [61], центров окраски в кристаллах [62], отдельных синопсических пузырьков (везикул) (рис.1.1.5.а) [97].



Рис.1.1.5. (а) Визуализация отдельных синопсических пузырьков (везикул) в дендритах нейрона при помощи флуоресцентной STED-микроскопии. Масштабная отметка 0.5 мкм, поперечное пространственное разрешение около 66 нм [97]. (б) Определение связей и взаимодействий молекул воды на границе раздела гидрофобной жидкости (CCl₄) и воды по спектрам сигнала спектроскопии ГСЧ с использованием импульсов среднего ИК диапазона [98].

Все описанные выше методики нелинейно-оптической микроскопии реализуются на фемтосекундных или пикосекундных лазерных системах ближнего ИК диапазона. Использование излучения среднего ИК диапазона (3 – 15 мкм), которое попадает в

область характерных частот колебательных переходов в молекулах, представляет также большой интерес, как для линейных, так и для нелинейных методик спектроскопии [99]. На сегодняшний день, наиболее развитая нелинейно-оптическая методика с использованием сверхкоротких импульсов длинноволнового диапазона основывается на процессе генерации суммарной частоты (ГСЧ) $\omega_{SFG} = \omega_p + \Omega_{mid-IR}$, на границе раздела исследуемого объекта (рис.1.1.1.е) [29,79]. Наличие резкой границы двух сред обусловлено требованием отсутствия центральной симметрии В квадратичной объеме, приводящее к появлению ненулевой исследуемом восприимчивости $\chi^{(2)} \neq 0$. Плавное сканирование длины волны среднего ИК излучения $\Omega_{\text{mid-IR}}$ позволяет регистрировать резонансы колебательно-вращательных переходов молекул, расположенных на границе интерфейса. Данная методика помогла детальнее понять физические особенности процесса смачивания поверхностей, в частности, взаимодействие молекул воды на поверхности гидрофобных материалов (рис.1.1.5.б) и на границе раздела с воздухом [54,98].

Таким образом, появление новых источников сверхкоротких импульсов дало мощный толчок к интеграции методик нелинейно-оптической спектроскопии с техниками лазерной сканирующей микроскопии, что привело к возникновению и развитию за последние двадцать лет мощного инструмента исследования объектов различной природы. Особенно большой вклад внесен в разработку методик многофотонной микроскопии, представляющих интерес для решения фундаментальных и прикладных задач биомедицины.

§1.2 Управление амплитудно-фазовым профилем лазерных импульсов в нелинейно-оптической спектроскопии когерентного комбинационного рассеяния света

1.1 Реализация рассмотренных параграфе методик многофотонной В микроскопии, особенно использующих многоцветные импульсы накачки, представляется весьма сложной практической задачей, в решение которой входит манипулирование параметрами одного или нескольких лазерных импульсов

- 26 -

(центральная длина волны, длительность, спектральная ширина). В параграфах 1.2 и 1.3 рассмотрены возможности повышения эффективности нелинейно-оптических методик спектроскопии, а также улучшения их спектрального разрешения, основанные на формировании определенного спектрально-временного профиля сверхкоротких импульсов накачки. Особое внимание уделено нелинейно-оптическим методикам когерентного комбинационно рассеяния света, таким как КАРС и ВКР, что обусловлено их универсальностью, высокой селективностью к различным молекулам и востребованностью во многих областях науки. Основные задачи, которые стоят при практической реализации данных методик, включают генерацию лазерного излучения на нескольких длинах волн (как минимум на двух), плавную перестройку оптической частоты одного из пучков, сопоставление ширины спектра лазерного излучения и исследуемых комбинационных линий, отделение резонансного сигнала КАРС от нерезонансного фона. Поиск и реализация наиболее простых и эффективных решений всех этих задач является одной из основных целей диссертационной работы в целом.

Методики когерентного фазового контроля излучения при его взаимодействии с веществом появились на рубеже восьмидесятых и девяностых годов прошлого века при зарождении новой области науки – лазерной химии [101]. Манипулирование эволюцией квантовой системы позволяет заметно обогатить информацию, получаемую при помощи когерентных методик спектроскопии. Основная идея когерентного контроля заключается в сопровождении волновой функции системы из основного состояния до желаемого конечного за счет использования конструктивной и деструктивной интерференции между промежуточными квантовыми состояниями. Первые идеи манипулирования квантовой системой при помощи специально подготовленного были сформулированы оптического импульса ДЛЯ внутримолекулярных процессов, позднее этот подход был расширен на атомарные системы, полупроводники и плазмонные структуры [102,103]. Управлять квантовомеханической системой предлагалось лазерными полями с контролируемой временной фазой или точно структурированной во времени последовательностью коротких импульсов. В настоящее время контроль часто осуществляется фазовомодулированными фемтосекундными импульсами, ЧТО позволяет объединить предложенные ранее подходы [104].

- 27 -

Техники когерентного контроля по своей природе тесно связаны с нелинейнооптическими эффектами и, следовательно, могут быть реализованы для большинства нелинейных методик спектроскопии. Можно выделить две спектроскопические техники, которые ощутили на себе наибольшее влияние развития методик манипулирования квантовой системой - это спектроскопия двухфотонного поглощения (ДФП) и спектроскопия когерентного комбинационного рассеяния света (КАРС и ВКР). Мощной мотивацией развития этих методик является их высокий потенциал для решения задач микроскопии и визуализации объектов с возможностью получения специфической (химически селективной) информации о веществе.



Рис.1.2.1. (а) Резонансный, нерезонансный сигналы КАРС и их отношение, как функция длительности спектрально ограниченного импульса накачки. Расчет произведен для ширины комбинационной линии $2\Gamma = 5 \text{ см}^{-1}$ и отношения резонансной восприимчивости к нерезонансной $A_r/(\chi_{nr}) = 9.2$ – параметров, соответствующих линии полистирола $\Omega = 1601 \text{ см}^{-1}$. (б) КАРС-спектры как функция длительности импульса. Адаптированные графики из работы [37].

Управление процессом двухфотонного поглощения на атомарных линиях можно осуществлять с большой точностью [105], тогда как органические флуоресцирующие молекулы, используемые как красители в микроскопии биологических объектов, обладают гораздо большей шириной линии и, следовательно, малым временем когерентности, что немного ограничивает потенциал использования методик когерентного контроля. Несмотря на эти ограничения, техника управления амплитудно-фазовыми характеристиками сверхкоротких была импульсов использована для контроля эффективности возбуждения красителей, а также осуществления возбуждения специфических белков в многокомпонентной смеси [106]. Важным мотивирующим фактором развития методик когерентного контроля с помощью фазово-модулированных импульсов явилась идея применения техники спектроскопии когерентного комбинационного рассеяния для задач оптической микроскопии. Микроскопия живых биологических тканей, предоставляющая информацию о молекулярном составе образца и не требующая прокрашивания объекта специальными красителями, имеет большой потенциал развития для практических применений во многих областях биологии и медицины.

Традиционная оптическая схема для проведения КАРС-микроскопии базируется на использовании двух перестраиваемых узкополосных импульсных лазерных источниках, что сильно поднимает стоимость всей системы и делает ее сложной в эксплуатации [37]. В возможной альтернативы качестве недавно было продемонстрировано использование единственного фемтосекундного лазерного генератора, интегрированного микроструктурированным с световодом, формирующим широкополосное когерентное излучение или перестраиваемые по частоте импульсы [107, 108]. Основная проблема такой системы состоит в том, что спектральная ширина фемтосекундных импульсов (около 300 см⁻¹) на порядок больше, чем типичные ширины комбинационных линий в твердых телах и жидкостях (около 5-30 см⁻¹), что приводит к генерации сильного нерезонансного фона, маскирующего резонансный отклик колебательного движения ядер молекулы. На рисунке 1.2.1.а приведены результаты расчета резонансной части сигнала КАРС, его нерезонансной части и их отношение для импульсов накачки с различными длительностями [37]. Видно, что полезный резонансный сигнал растет медленно спектральной ширины после двукратного превышении импульсов накачки относительно ширину линии перехода (5 см⁻¹), тогда как нерезонансный сигнал растет квадратично, что приводит к падению селективности и чувствительности техники. Вместе с этим ухудшается спектральное разрешение методики, что отражено на рис.1.2.1.б, на котором представлены КАРС спектры этой узкой линии, записанные при различных длительностях (соответственно спектральных ширинах) импульсов накачки. Такая иллюстрация наглядно показывает, что управление спектром и

длительностью возбуждающих импульсов является необходимым условием в схемах с использованием фемтосекундных лазерных источников для проведения КАРСспектроскопии с приемлемым спектральным разрешением. Манипулирование спектрально-временными характеристиками импульсов можно осуществить двумя способами: за счет линейных и нелинейных эффектов.



Рис.1.2.2. Схема управления амплитудно-фазовым профилем спектра коротких импульсов при помощи пространственного фазового модулятора на жидких кристаллах.

Линейный метод управления спектром и формой огибающей интенсивности импульса состоит в использовании оптических систем, позволяющих изменять амплитуду, фазу и/или поляризацию каждой из спектральных компонент сверхкороткого импульса. Самым простым примером является узкополосный интерференционный оптически фильтр, помещаемый в пучок сверхкороткого импульса накачки для повышения спектрального разрешения КАРС-спектроскопии, очевидно, что такое решение неэффективно, поскольку как минимум приводит к сильным энергетическим потерям. В общем случае такую фильтрацию можно осуществить, реализовав оптическую 4-f-систему (элементы расположены на расстоянии f в фокальных плоскостях двух линзы или криволинейных зеркал), представленную на рисунке 1.2.2 на базе дифракционных решеток [108]. Система из двух решеток позволяет разложить все спектральные компоненты короткого импульса в пространстве, а затем вновь собрать все частоты вместе. Разделенные по пространству частоты проходят через пиксели жидкокристаллического (ЖК)

транспаранта, расположенного между решетками в Фурье плоскости 4-*f*-системы. Варьирование электрического потенциала на каждом пикселе экрана приводит к изменению оптических свойств жидких кристаллов, что позволяет управлять амплитудой, фазой и поляризацией каждой спектральной компонентной $M(\omega)$ широкополосного импульса. Такая оптическая система является настоящим синтезатором оптических волновых пакетов. К сожалению, управляемая ЖК-матрица является достаточно дорогим оптическим элементом и работает не во всех спектральных диапазонах, поэтому для амплитудной модуляции можно использовать набор щелей и диафрагм. Метод манипулирования амплитудно-фазовым профилем спектра излучения при помощи пространственного ЖК фазового модулятора не является единственным, например, активно развивается техника на основе акустооптического модулирования излучения [109].



Рис.1.2.3 Концептуальная схема нелинейно-оптической микроскопии с использованием фемтосекундных импульсов с управляемым амплитудно-фазовым профилем спектра.

Интересным и практически важным для КАРС-спектроскопии частным случаем фазового модулирования импульсов накачки является наведение линейного по частоте чирпа, при котором мгновенные частоты распределены по линейному закону. Сформировать такой чирп можно пропустив излучение через толстый слой стекла. Использование линейно чирпированных импульсов позволяет осуществить спектральную фокусировку широкополосных импульсов узкий накачки В спектральный диапазон реализации нелинейно-оптических процессов при четырехволнового взаимодействия и суммирования частоты [110]. Более подробное

описание данной техники для целей спектроскопии КАРС и ее развитие приведено в параграфе 3.1 данной работы.

Один из факторов, ограничивающий практическое применение методик спектроскопии на основе когерентного комбинационного рассеяния света, связан с необходимостью использовать лазерное излучение на как минимум двух длинах волн, что сильно усложняет работу на таких системах. Осуществление аккуратного контроля параметров широкополосного излучения позволяет подойти к решению этой проблемы. Формирование специального фазового профиля сверхкороткого импульса с широким спектром позволяет обойтись одним лазерным источником для исследования методикой КАРС-спектроскопии как микроскопических объектов [111], так и удаленных целей [112]. Основным ограничивающим фактором однопучковой КАРС-спектроскопии является необходимость использовать когерентное излучение со сверхшироким спектром. Например, чтобы зондировать очень важные в биологии колебания углеводородной группы (CH_x) необходима ширина спектра порядка 3000 см⁻¹, что соответствует спектрально-ограниченному импульсу длительностью 5 фс. Преодолеть эти трудности помогли исследования по генерации когерентного суперконтинуума с фазовым профилем относительно простым В микроструктурированных (МС) световодах [113] (краткий обзор этой тематики представлен в параграфе 1.3). Концептуальная схема экспериментов для проведения нелинейно-оптической микроскопии с амплитудно-фазовым управлением импульсов накачки состоит из генератора сверхкоротких импульсов, пространственного фазового модулятора, оптической системы микроскопии и системы регистрации сигнала (рис.1.2.3).

Методы линейного управления огибающей интенсивности и временной фазы импульсов накачки для увеличения чувствительности и спектральной селективности КАРС-спектроскопии обладают большим потенциалом и универсальностью, но остаются достаточно сложными и дорогими в реализации. При визуализации объектов на базе процесса когерентного комбинационного рассеяния света важно получать мощный нелинейно-оптический сигнал, отделенный от неинформативного фона, не проводя запись и анализ всего КАРС-спектра.

Как KAPCотмечалось выше, повышение спектрального разрешения спектроскопии и подавление нерезонансного фона при использовании спектральноограниченных фемтосекундных импульсов является очень важной задачей. Явления спектральной компрессии сверхкоротких импульсов при параметрических преобразованиях в МС световодах [114–116] и нелинейных кристаллах [117,118] отлично подходят для этих целей, позволяя, сохранив энергию импульса, повысить его спектральную яркость в узком диапазоне частот. Рассмотрим подробнее данные подходы управления спектрально-временными параметрами коротких импульсов.

Компрессию спектра импульса в световоде можно рассматривать как аналогию процесса компрессии импульса по длительности, в котором процедуры линейного и нелинейного преобразования изменены по порядку следования. На практике спектральная компрессия реализуется, когда отрицательно чирпированный импульс (синие компоненты расположены на фронте импульса, а красные – на хвосте), распространяясь в световоде, частично компенсирует свой линейный чирп за счет нелинейного самовоздействия. Обычно, при распространении в оптическом волокне спектрально-ограниченного импульса фазовая самомодуляция приводит к уширению спектра, что можно рассматривать как генерацию новых частотных компонент, рожденных двумя фотонами на центральной длине волны накачки: $\omega_0 + \omega_0 \rightarrow (\omega_0 + \omega_0)$ Ω) + ($\omega_0 - \Omega$). В случае отрицательно чирпированного импульса этот нелинейный процесс работает в обратную сторону - происходит генерации двух фотонов на центральной частоте, сформированная двумя фотонами из «синего» и «красного» крыльев спектра импульса $(\omega_0 + \Omega) + (\omega_0 - \Omega) \rightarrow \omega_0 + \omega_0$. В итоге на выходе из световода формируется практически спектрально-ограниченный импульс с узким спектром. Была экспериментально продемонстрирована компрессия спектра в 12 раз, но отмечено, что это значение не является фундаментальным пределом компрессии [119].

Метод спектральной компрессии фемтосекундных импульсов в нелинейных кристаллах базируется на фазово-согласованном параметрическом процессе преобразования фотонов из крыльев спектра импульса в одну центральную длину волны ($\omega_{FF} + \Omega$) + ($\omega_{FF} - \Omega$) $\rightarrow \omega_{SH}$. Данная техника основана на процессах генерации второй гармоники и суммарной частоты широкополосным импульсом при наличии большой групповой расстройки между излучениями на основной ω_{FF} и на удвоенной

 $\omega_{\rm SH}$ частотах. В случае широкого спектрального окна фазового синхронизма для процесса удвоения частоты и наличия условий быстрого разбегания импульсов по групповым скоростям, эффективность преобразования может оставаться высокой и достигать 30% по энергии. При этом спектральная ширина второй гармоники связанна с расстройкой групповых скоростей (group delay mismatch (*GDM*)) по формуле Δv =0.886/*GDM* [10,117,118], где *GDM* = δL_c , L_c – длина кристалла, δ = 1/ v_{gFF} – 1/ v_{gSH} – скорость разбегания импульсов на основной частоте и гармоники. Для того чтобы добиться спектральной компрессии в 5-10 раз, необходимо использовать протяженные кристаллы с большим δ , то есть с подходящей дисперсией [120].

Сужение спектра фемтосекундных импульсов на порядок с помощью методик нелинейной компрессии в световодах и оптических кристаллах позволяет достичь приемлемого спектрального разрешения на уровне 20 см⁻¹, достаточного для исследования комбинационных линий жидкостей и не обладающих кристаллической структурой твердых тел. Таким образом, представленные техники нелинейнооптического управления спектрально-временным профилем импульсов являются удобными инструментами реализации спектроскопии для когерентного комбинационного рассеяния света на базе источника фемтосекундных импульсов [120,121]. В следующем параграфе представлено дальнейшее развитие функциональных возможностей фемтосекундных лазерных систем для нелинейнооптической спектроскопии на основе сопряжения генераторов сверхкоротких импульсов с микроструктурированными световодами.

§1.3 Спектрально-временные преобразования лазерных импульсов в микроструктурированных световодах для когерентной нелинейно-оптической спектроскопии

Как уже отмечалось, для многих методик когерентной нелинейно-оптической спектроскопии важно обладать перестраиваемым по длине волны источником лазерного излучения. Варьирование оптической частоты генерации лазера в пределах полосы усиления активной среды зачастую недостаточно для проведения

спектроскопии в интересующем спектральном диапазоне. Создание лазеров на красителях [122] и оптических параметрических усилителей/генераторов света [123] дало мощный толчок к развитию многих методик нелинейной спектроскопии, включая спектроскопии двухфотонного поглощения и когерентного антистоксова Демонстрация эффективных рассеяния света [1,2,5]. нелинейно-оптических преобразований в твердотельных и полых микроструктурированных (МС) световодах века открыло новое направление в развитие источников начале XXI В перестраиваемых сверхкоротких лазерных импульсов.



Рис.1.3.1. Фотографии поперечного сечения различных микроструктурированных волокон, полученные с помощью электронно-лучевого микроскопа: (a),(b) — микроструктурированные волокна, работающее за счет полного внутреннего отражения, $n_{ob} < n_{cep}$; (в) полое фотонно-кристаллическое волокно, работающие за счет высокой отражательной способности оболочки в области фотонно-запрещенных зон.

Микроструктурированные (МС) оптические волокна - это световоды нового типа, отличающиеся по своей архитектуре, принципу действия и свойствам OT стандартных, используемых в телекоммуникационных приложениях [124,125]. Оболочка световодов представляет собой таких микроструктуру с промодулированным воздушными капиллярами показателем преломления. Большинство МС световодов с твердотельной сердцевиной (рис.1.3.1.а и 1.3.1.б) поддерживают распространение света за счет полного внутреннего отражения на границе раздела кварц-воздух, условие которого можно записать в виде: n_{oб} < n_{cep}, где n_{сер,} n_{об} – показатели преломления сердцевины и усредненный показатель преломления оболочки с воздушными капиллярами. В случае 1.3.1.в сердцевина

оптического волновода является полой, что делает принципиально невозможным поддержание режима полного внутреннего отражения, а волноводная мода в этом случае формируется за счет высокой отражательной способности оболочки в области фотонно-запрещенных зон периодической структуры [126,127]. Такие световоды мы будем называть полыми фотонно-кристаллическими волокнами. Хотя наличие строго периодически структурированной оболочки не является необходимым условием поддержания волноводной моды в волокнах с твердотельной сердцевиной, в англоязычной литературе все семейство световодов с модифицированной оболочкой называется фотонно-кристаллическими оптическими волокнами (Photonic Crystal Fibers (PCF)).

Преимущества МС световодов для реализации эффективных преобразователей излучения связаны с возможностью широкого варьирования архитектурой сердцевины И оболочки, что позволяет управлять составом, модовым поляризационными и нелинейными свойствами дисперсионными, волокон В масштабах принципиально не достижимых для стандартных телекоммуникационных световодов. МС световоды с твердотельной сердцевиной обладают способностью поддерживать одномодовый режим распространения света в широком спектральном диапазоне, что связано с различным заполнением излучения на разных длинах волн структурированной оболочкой, и приводит к выполнению условия одномодового распространения для широкого интервала оптических частот. Другое уникальное и важное свойство МС световодов связано с возможностью управления волноводной дисперсией волокна и эффективной площадью моды за счет изменения структуры оболочки. Перечисленные выше особенности МС световодов позволяют генерировать излучение суперконтинуума от неусиленных лазерных импульсов, при этом ширина спектра суперконтинуума может простираться на несколько октав. В основе физических механизмом, ответственных за генерации суперконтинуума в МС ряд нелинейно-оптических процессов, таких как фазовая волокнах, лежит самомодуляция (ΦCM), фазовая кросс-модуляция (ФКМ), четырехволновые взаимодействия, модуляционная неустойчивость [128,129] и др. Благодаря высокой контролируемой спектральной фазе спектрально-угловой яркости, излучение суперконтинуума широко применяется в когерентной лазерной спектроскопии, оптике сверхкоротких импульсов, лазерной биомедицине [130–135].

- 36 -
Широкое распространение техники генерации суперконтинуума связанно с эффективно преобразовывать неусиленные возможностью фемтосекундные импульсы. Излучение суперконтинуума с широким спектром и простой спектральной фазой быстро нашло применение в качестве стоксовой волны для реализации мультиплексной КАРС-спектроскопии, реализованной для всего низкочастотного диапазона «отпечатков пальцев» комбинационных мод молекул (от 500 см⁻¹ до 1700 см⁻¹), а также характерной области колебания связей СН (2900 см⁻¹) [136]. Уширенный когерентный спектр суперконтинуума позволяет формировать импульсы предельно короткой длительности порядка одного или нескольких циклов поля. Подобные импульсы позволяют проводить время-разрешенную спектроскопию когерентного комбинационного рассеяния большого количества резонансов одновременно [137]. Дальнейшее развитие источников широкополосного излучения позволило реализовать однопучковую КАРС-спектроскопию при формировании подходящего амплитудно-фазового профиля спектра излучения [111,113].

Не всегда одновременная генерация множества спектральных компонент суперконтинуума в МС световодах является оптимальным вариантом для реализации методик нелинейной спектроскопии, в частности, микроскопии когерентного комбинационного рассеяния и двухфотонного поглощения. Перестраиваемые в широком спектральном диапазоне источники фемтосекундных импульсов, позволяющие адресоваться к любому интересующему колебательному резонансу, являются привлекательной альтернативой. МС световоды прекрасно справляются с этой задачей за счет эффекта солитонного самосдвига частоты (ССЧ), позволяющего эффективно и плавно преобразовывать фемтосекундные импульсы по частоте. При распространении лазерного импульса в волноводе в режиме аномальной дисперсии нелинейный набег фаз может быть уравновешен дисперсионным, что создает условие для формирования солитонов. Распространение оптических солитонов в среде с запаздывающей нелинейностью (например, в сердцевине кварцевого световода) сопровождается постепенным центральной сдвигом частоты солитона В длинноволновую область спектра, это явление получило название солитонного самосдвига частоты. В спектральном представлении этот эффект наглядно интерпретируется как вынужденное комбинационное усиление низкочастотной части спектра солитона за счет его высокочастотного крыла [138,139].

- 37 -

Явление солитонного самосдвига частоты нашло практическое применение в задачах лазерной спектроскопии и оптической синхронизации при формировании импульсов методами оптического мощных сверхкоротких параметрического усиления [107,140]. Одним из примеров использования эффекта ССЧ является интеграция Ti:sapphire генератора фемтосекундных импульсов на длине волны 0.8 мкм с МС световодом с целью реализации дешевого и удобного источника бигармонического излучения для микроскопии когерентного комбинационного рассеяния, а также для возбуждения богатой линейки флуоресцентных красителей, используемых в микроскопии двухфотонного поглощения [107,141]. Условие балансом дисперсионных формирования солитонов определяется тонким И нелинейных свойств, что зачастую ограничивает энергию генерирующихся импульсов уровнем порядка несколько десятков-сотен пикоджоулей. Использование полых МС световодов или оптических волокон с большой площадью моды позволяет радикально повысить энергию в солитоне до 140 нДж [142]. Недавно была продемонстрирована новая методика нелинейно-оптической флуоресцентной микроскопии на базе трехфотонного возбуждения красителя мощным (67 нДж) фемтосекундным ИК импульсом, сформированным на выбранной длине волны за счет ССЧ в твердотельном МС световоде с большой площадью моды, что позволило исследовать ткани мозга мыши на глубине до 1.3 мм [59]. Аккуратное управление дисперсионным профилем световода и варьирование коэффициента нелинейности для разных длин волн позволяет осуществить спектральную компрессию солитонов в процессе ССЧ [143], что важно в контексте улучшения спектрального разрешения методики КАРС-спектроскопии.

Оптический параметрический генератор (ОПГ) на нелинейном кристалле с синхронной накачкой сверхкороткими импульсами является удобной, но достаточно сложной и дорогостоящей системой для осуществления генерации перестраиваемых по частоте импульсов фемтосекундной/пикосекундной длительности [144]. В последнее время наблюдается быстрое развитие альтернативного подхода к оптической параметрической генерации света, основанного высокой на эффективности ЧВВ процесса распада двух фотонов накачки $2\omega_0$ на два фотона в красном и синем крыльях $\omega_0 + \omega_0 \rightarrow (\omega_0 + \Omega) + (\omega_0 - \Omega)$ в MC световодах [145–147]. Подбор правильного профиля дисперсии МС волокна позволяет достичь эффективность преобразования в синюю компоненту до 20% от уровня накачки, в качестве которой использовались неусиленные импульсы пикосекундного генератора с энергией до 25 нДж. В результате, была продемонстрирована волоконно-оптическая система для проведения микроскопии когерентного комбинационного рассеяния света в диапазоне колебательных частот 2740 – 3100 см⁻¹ с использованием перестраиваемых пикосекундных импульсов [147].

Волоконно-оптические источники, преобразователи, трансляторы, зонды и линейные элементы управления излучением на базе микроструктурированных твердотельных и полых световодов находят все более широкое применения в оптике лазерных импульсов, когерентных сверхкоротких методиках спектроскопии, биологии и медицине. Лазерные системы, включающие твердотельный задающий лазерный генератор И ΟΠΓ, зачастую не обеспечивают компактность, транспортируемость и защищенность от внешних воздействий. Поэтому волоконные источники и преобразователи сверхкоротких импульсов представляют большой дальнейшего продвижения КАРС-микроскопии потенциал для методики В химические, биологические и медицинские лаборатории.

§1.4 Фемтосекундные импульсы в задачах дистанционного зондирования

Сразу после создания первых лазерных источников света были высказаны идеи о высоком потенциале их использования в задачах дистанционного зондирования [148,149]. Уникальные особенности лазерного излучения, такие как малая расходимость и высокая пиковая мощность, позволили развить множество методик дистанционного исследования объектов с использованием принципов лидарного зондирования [14,150] - методы спектроскопии линейного поглощения [151,152], спонтанного комбинационного рассеяния света [153], лазерно-индуцированной флуоресценции и пробоя [154–156]. Например, достигнутые на сегодняшний день успехи в развитии дистанционной спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя, позволили использовать эту технологию для комплектации марсохода Curiosity, приземлившегося поверхность Mapca августе 2012 года. Мощный на В

наносекундный лазер, установленный на марсоходе, помогает идентифицировать химический состав минералов, скальных и известняковых пород (рис.1.4.1), анализ которых позволил с уверенностью утверждать о существовании воды на Марсе несколько миллионов лет назад [157,158]. Одно из направлений модернизации перечисленных методик, расширение их функциональных возможностей, увеличение чувствительности и селективности, связано с возможностью использования мощных импульсов пико- и фемтосекундной длительности.



Рис.1.4.1. Художественная иллюстрация проведения дистанционной спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя скальных пород марсоходом Curiosity [157]

Одной важнейших характеристик лидарных систем для определения ИЗ объекта рассеивающего расстояния до является длительность импульса. Использование фемтосекундных импульсов позволяет определять дистанцию до объекта с невероятной точностью, было экспериментально так недавно продемонстрировано измерение расстояния до цели в несколько десятков метров с ошибкой не более одного микрона [159,160]. При реализации методики лазерноиндуцированного пробоя исследуемых объектов возникает ряд сложных физических эффектов, таких как образование, нагрев и разлет плазмы, которые сильно различаются в условиях поджигающего импульса нано- и фемтосекундной длительности. В последнем случае индуцированная плазма имеет меньшую

температуру, происходит взрывной выброс исследуемого вещества, что дает определенные преимущества над наносекундным вариантом методики [161,162].

Спектроскопия колебательных переходов является наиболее информативной методикой дистанционного зондирования, но сильно страдает OT малой эффективности процесса спонтанного рассеяния на комбинационных резонансах молекул. Использование нескольких лазеров или сверхкоротких импульсов с шириной спектра, накрывающей всю интересующую область резонансов, характерно для когерентных методик, имеющих цель резко увеличить эффективность рассеяния [163,164]. Однопучковые методики спектроскопии когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света и вынужденного комбинационного рассеяния были использованы для дистанционного зондирования на расстоянии 10-50 метров поверхностей, порошков, жидкостей, примесей, и продемонстрировали увеличение эффективности на несколько порядков по сравнению со спектроскопией спонтанного рассеяния света [18,112,165-169].

В начале XXI века выделилось новое направление в модернизации известных и развитии новых методик дистанционного зондирования, связанное с исследованием и более ясным пониманием такого нелинейно-оптического явления как фемтосекундная филаментация в воздухе [170–172]. Явление филаментации фемтосекундных импульсов можно рассматривать как динамическое равновесие процессов самофокусировки и дефокусировки сверхкоротких лазерных импульсов за счет нелинейности И генерации свободных эффектов керровской электронов, соответственно [10,170]. Уже на первых этапах развития этой тематики была предложена идея использовать процесса филаментации, позволяющий приостановить дифракционное расплывание лазерного пучка, для удаленной доставки интенсивных сверхкоротких импульсов и реализации спектроскопии лазерно-индуцированного [173]. С стороны, пробоя другой высокая интенсивность излучения В формирующимся лазерно-плазменном жгуте и его большая протяженность (от нескольких сантиметров до метров) приводят к генерации суперконтинуума за счет проходящих в филаменте нелинейно-оптических эффектов [174]. Широкий спектр [175]) частот (от терагерцовых до оптических высоконаправленного электромагнитного излучения, который можно сформировать в филаменте на

- 41 -

большом удалении от лазера накачки, удобно использовать для проведения мультиплексной спектроскопии линейного поглощения [176], когда в рассеянном назад излучении суперконтинуума «отпечатываются» линии поглощения вещества. Для поддержания филамента необходима высокая интенсивность излучения, поэтому с его помощью можно осуществлять нелинейно-оптические методики спектроскопии на протяженных трассах на основе двухфотонного поглощения и двухфотонного возбуждения флуоресценции [174]. Манипулирование филаментом является очень важной задачей дистанционного зондирования, которая может быть решена методами когерентного контроля. Простейшей техникой когерентного контроля является наведение линейного чирпа по частоте, что позволяет управлять точкой формирования филамента на пути распространения мощного импульса накачки [19]. Излучение суперконтинуума из филамента распространяется в том же направлении, что и формирующий его импульс накачки, поэтому детекторы излучения, расположенные рядом с лазерной системой, регистрируют только слабый рассеянный свет. Маломощность рассеянного в обратном направлении сигнала является главным ограничением большинства представленных методик когерентной спектроскопии. Возникает естественное желание научиться дистанционно «зажигать» источник света подобный лазерному, излучение которого распространялось бы в обратную сторону, то есть навстречу наблюдателю. Очевидно, что такой источник был бы очень полезен для реализации линейного и нелинейного поглощения, спектроскопии КАРС и ВКР, а также многих других методик.

В недавно опубликованной работе [20] была продемонстрирована возможность удаленной генерации лазерного излучения на длине волны 845 нм в атмосфере. В этом случае использовались возбужденные атомы кислорода в качестве усиливающей лазерными осуществлялась пикосекундными среды, а накачка импульсами ультрафиолетового (УФ) диапазона частот на длине волны 226 нм. Вынужденное излучение атомарного кислорода под действием накачки интенсивными УФ лазерными импульсами впервые наблюдалось в работе [177]. Спустя два десятилетия после этой пионерской работы интерес к данной тематике возродился с новой силой, что позволило продемонстрировать генерацию пучка света, обладающего всеми свойствами лазерного излучения, непосредственно В открытой атмосфере. Генерируемое таким способом лазерное излучение с энергией до 0.5 мкДж и

длительностью импульсов около 3 нс представляется многообещающим и перспективным инструментом для широкого класса полностью оптических методов и схем дистанционного зондирования, когда строго направленный лазерный пучок может быть сформирован в атмосферном воздухе непосредственно рядом с исследуемым объектом [21].

В настоящее время активно развиваются различные способы осуществления излучения В атмосфере наиболее генерации лазерного с использованием распространённых компонент воздуха - азота и кислорода. Недавно была продемонстрирована генерация вынужденного излучения на молекулах азота при филаментации фемтосекундных импульсов в газовой смеси аргона и азота [24]. Интенсивность излучения накачки ограничена условием поддержания динамического баланса самофокусировки и дефокусировки, что ограничивает применение распространённых источников сверхкоротких импульсов в видимом и ближнем ИК диапазоне [170,172], зато использование фемтосекундных импульсов среднего ИК диапазона на длине волны 3.9 мкм позволило радикально повысить эффективность переноса населенности на верхней уровень. В атмосферном воздухе также была показана генерация лазерных импульсов на длине волны 428 нм с энергией 0.1 мкДж длительностью 2.6 пс при накачке на длине волны 800 нм в присутствии слабой когерентной затравки на частоте второй гармоники от основного излучения [178]. Высокая актуальность разработки методик дистанционного поджига лазерных источников света приводит к появлению новых исследований по этой тематике, например, в работе [25] проводится анализ схем когерентной спектроскопии КАРС, ВКР, двухфотонного поглощения на базе формирования удаленного лазерного излучателя.

Развитие методик дистанционной спектроскопии на основе зондирования колебательных переходов молекул веществ, среди которых самой распространенной на сегодняшний день является спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света, осложняется малым сечением процесса неупругого рассеяния, что сильно ограничивает чувствительность методики. Излучение в среднем ИК диапазоне «попадает» в однофотонные переходы колебательных спектров молекул и взаимодействует с веществом на несколько порядков эффективнее, что позволяет

- 43 -

проводить эффективную спектроскопию низкочастотных резонансов в области «отпечатков пальцев» молекул. В частности, такой подход представляют интерес для дистанционного обнаружения взрывчатых веществ. Процедура зондирования состоит из двух этапов, сначала первым мощным лазерным импульсом осуществляется фрагментирование сложной молекулы материала объекта или порошка на простые составные части, а затем проводится их идентификация при помощи второго импульса в среднем ИК диапазоне. Существует целое семейство взрывчатых веществ, содержащих в молекулярной цепи достаточно простую группу связанных атомов *NO*_x, к которым, например, относятся гексоген, тринитротолуол, аммонит. Такое соединение азота с атомами кислорода при фрагментации сложной молекулы обычно остается неразрушенным, и его можно обнаружить по характерным линиям поглощения в средней ИК области спектра от 4 до 9 мкм. Описанная техника дистанционного зондирования взрывчатых веществ применяется для проведения первичного анализа подозрительных порошков и объектов [16,17].

Когерентные методики спектроскопии с использованием сверхкоротких импульсов ближнего и среднего ИК диапазонов частот представляют большой интерес для развития существующих подходов к дистанционному зондированию удаленных объектов, газовых трасс и окружающей среды. Особый интерес представляют подходы, обладающие высокой химической селективностью, к которым относятся методики на базе спонтанного/когерентного комбинационного рассеяния света и поглощения в средней ИК области спектра. Развитие этих подходов возможно как с использованием традиционных лазерных источников света, так и с применением последних достижений в области управляемого дистанционного формирования источников лазерного излучения, в частности, фемтосекундного филамента, излучающих свет в обратном направлении.

Таким образом, в заключение главы можно отметить, что развитие технологий генерации сверхкоротких импульсов дало мощный толчок к применению и развитию хорошо известных методик нелинейно-оптической спектроскопии для целей микроскопии и дистанционного зондирования объектов. Центральная длина волны в ближней ИК области спектра широко распространенных источников фемтосекундных импульсов на кристалле Ti:sapphire хорошо подходит для исследования сильно

- 44 -

рассеивающих биологических сред, а также благоприятна для распространения по длинным трассам в большинстве известных газов. Малая длительность импульсов позволяет избежать лавинного образования электронов, тем самым повышая уровень пробоя материалов и позволяя использовать более мощные импульсы. Доступные за счет нелинейно-оптических преобразований импульсные источники среднего ИК диапазона частот представляют большой интерес для задач колебательной спектроскопии и исследования динамики процессов внутренних степеней движения молекул при резонансном возбуждении.

Спектр приложений нелинейно-оптических методик неуклонно увеличивается, и настоящей диссертационной работы тематика включает широкий диапазон исследований в области применения нелинейно-оптических взаимодействия в схемах когерентного оптического зондирования с использованием сверхкоротких лазерных импульсов в спектральном диапазоне от 0.6 мкм до 11 мкм. Сильный акцент в работе разработку сделан на новых волоконных источников перестраиваемых фемтосекундных импульсов и их интеграцию с нелинейно-оптическими кристаллами с целью реализации компактной лазерной системы для проведения КАРСмикроспектроскопии объектов различной природы.

Глава 2. Экспериментальная техника и методика измерений

В нашей работе мы использовали существующие и развивали новые источники сверхкоротких лазерных импульсов, которые в дальнейшем использовались для модернизации методик линейной и нелинейно-оптической микроспектроскопии. Основой лазерных установок служили генераторы фемтосекундных импульсов на кристаллах Cr:forsterite и Ti:sapphire с мегагерцовой частотой повторения. Использование многопроходного и параметрического усилителей, а также линейных и нелинейных методик управления параметрами импульсов позволили в ходе проведения экспериментов варьировать их энергии от пикоджоулей до одного миллиджоуля, длительности от 45 фс до 16 пс и центральные длины волн от 620 нм до 11 мкм.

В настоящей главе подробно описаны использованные в экспериментах лазерные системы. В параграфе 2.1 представлен генератор сверхкоротких импульсов с высокой пиковой мощностью на кристалле Cr:forsterite. Неусиленное излучение этого лазера используется для накачки МС-световода с целью осуществления нелинейнооптического спектрально-временного преобразования фемтосекундных импульсов, что представлено в параграфе 2.2. Лазерная система, описанная в этом параграфе, является платформой для проведения КАРС-спектроскопии и микроскопии (параграфы 3.3, 3.4 и 3.5). В параграфах 2.3 и 2.4 приведено описание многофункционального фемтосекундного лазерного комплекса на кристалле Ti:Sapphire, включающего фемтосекундный генератор, многопроходный усилитель, оптический параметрический усилитель и генератор разностной частоты. Подробное описание и технические параметры источника сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона на базе генератора разностной частоты приведено в параграфе 2.4. Представленные в данной главе лазерные системы находятся в распоряжении лаборатории фотоники и нелинейной спектроскопии кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета и Международного учебно-научного лазерного центра МГУ имени М.В.Ломоносова.

§2.1 Генератор фемтосекундных импульсов в ближнем инфракрасном диапазоне на кристалле Cr:forsterite

Одним из основных источников сверхкоротких импульсов в проводимых экспериментах являлся лазерный генератор на кристалле Cr:forsterite, работающий в квазинеперывном режиме на длине волны около 1.25 мкм. Пассивная синхронизация мод и формирование фемтосекундных импульсов в резонаторе осуществлялась за счет наведения подходящей нелинейной (керровской) линзы наиболее интенсивными и короткими импульсами в активном элементе (Kerr-lens mode locking) [28].

В процессе сборки лазера нами использовалась Z-образная схема расположения оптических элементов резонатора (рис. 2.1.1), что позволяет компенсировать искажение пучка при фокусировки сферическими зеркалами в кристалл активного элемента длиной 13 мм, ориентированный под углом Брюстера к падающему излучению. Резонатор содержит набор широкополосных диэлектрических зеркал для длин волн 1.1 – 1.35 мкм, выходного зеркала с коэффициентом пропускания 12% и пары призм из высокодисперсионного стекла SF57 для компенсации спектральной фазы, набегающей при распространении импульса воздухе, при отражении от зеркал и фазовой самомодуляции в кристалле. Источником накачки является непрерывный волоконный иттербиевый лазер (НТО «ИРЭ-Полюс», Россия), позволяющий получать излучение на длине волны 1.05 мкм мощностью до 10 Вт. Фемтосекундный лазер работал в режиме генерации последовательности импульсов с частотой повторения 20 МГц в солитонном режиме. Конструктивной особенностью нашего лазера по сравнению с коммерчески доступными было использование длиннофокусной (17 см) линзы для фокусировки лазерного излучения накачки в активный элемент и расположенных рядом с кристаллом сферических зеркал с меньшим радиусом кривизны (8 см) [179,180]. Таким образом, был уменьшен нелинейный набег фазы в кристалле за счет фазовой самомодуляции, и лазер мог работать большей пиковой В односолитонном режиме при мощности фемтосекундных импульсов. Одновременно с этим была увеличена общая оптическая длина резонатора до 7.5 м, что увеличило время прохождения импульса по резонатору до 50 нс и время накопления инверсной населенности, соответственно. Для уменьшения дифракционных потерь при распространении импульсов в резонаторе на большой трассе в осциллятор был установлен телескоп из двух сферических зеркал с радиусами кривизны 200 см на расстоянии около 212 см друг от друга. В результате лазер мог генерировать импульсы длительностью 50-70 фс на центральной длине волны 1.25 мкм с максимальной энергией до 18 нДж при частоте повторения 20 МГц. Длительность импульсов контролировались при помощи автокоррелятора и методики оптического стробирования с разрешением по частоте SHG FROG (second harmonic generation frequency resolved optical gating [181,182]) на кристалле бета-бората бария (BBO) толщиной 0.5 мм. Анализ гребенки импульсов проводился при помощи быстрого фотодиода InGaAs (время нарастания фронта менее 10 нс). Разработка и сборка лазерного генератора шла в тесном сотрудничестве с А.А.Ивановым (Центр фотохимии РАН).

Подобный источник фемтосекундных импульсов на длине волны 1.25 мкм с энергией около 20 нДж в импульсе и высокой частотой повторения импульсов представляет большой интерес для практического применения в нелинейной спектроскопии, микроскопии и многих других методиках экспресс диагностики объектов [183–185]. Одна из задач, поставленная в ходе реализации лазерного генератора, была связана с формированием на его платформе лазерной системы для проведения нелинейно-оптической микроскопии на основе процессов когерентного комбинационного рассеяния света и генерации оптических гармоник.



Рис. 2.1.1 Схема фемтосекундного генератора на кристалле Cr:forsterite.

В качестве одного из ключевых элементов лазерной системы для нелинейнооптической микроскопии предполагался источник перестраиваемых инфракрасных импульсов на основе МС-волокон, и для его оптической накачки было удобно использовать лазерный генератор на кристалле Cr:forsterite. Центральная длина волны генерируемых импульсов располагается вблизи нуля дисперсии групповых скоростей (ДГС) - 1.3 мкм для плавленого кварца, из которого вытягиваются используемые нами МС-световоды. В оптических волокнах дисперсия состоит из материальной части, определяемой дисперсией кварца, и волноводной составляющей. Влияние волноводной составляющей дисперсии тем значительнее, чем меньше диаметр сердцевины световода. В случае МС-световодов волноводная дисперсия может значительно сместить ноль дисперсии групповых скоростей в коротковолновую область [128]. Однако для излучения лазера на кристалле Cr:forsterite (1.25 мкм) достаточно лишь немного «сдвинуть» ноль дисперсии групповых скоростей в синюю область спектра, чтобы обеспечить распространение импульсов накачки в сердцевине волокна либо вблизи нуля дисперсии групповых скоростей, либо в режиме аномальной дисперсии. Эти режимы распространения могут обеспечить либо генерацию суперконтинуума и формирование оптических солитонов. Достаточный для этих целей сдвиг длины волны нуля дисперсии волокна можно осуществить при (3-5 относительно больших диаметрах сердцевины мкм), что позволяет реализовывать преобразование мощных лазерных импульсов в широкополосное излучение или осуществить солитонный самосдвиг частоты [186–189]. Для накачки МС-волокон с увеличенной сердцевиной (3-5 мкм) предпочтительнее иметь источник высокоэрегетичных импульсов для достижения интенсивностей, достаточных для осуществления эффективных нелинейно-оптических преобразований. Реализованный Cr:forsterite генератор с удлиненным резонатором позволяет получать импульсы с энергией до почти 20 нДж, что позволяет эффективно осуществлять спектральновременные преобразования в МС-волокнах и получать на выходе импульсы с высокой пиковой мощностью, достаточной для реализации нелинейно-оптических методик спектроскопии. Кроме того, Cr:forsterite генератор обладает высокой (мегагерцовой) частотой следования импульсов – важным фактором при проведении сканирующей микроскопии. [184]. Все указанные факторы делают реализованный источник

фемтосекундных импульсов на кристалле Cr:forsterite удобным инструментом для создания системы для нелинейно-оптической микроскопии

§2.2 Генерация перестраиваемых сверхкоротких импульсов за счет солитонного самосдвига частоты

Как обсуждалось ранее, многие методики нелинейно-оптической спектроскопии требуют наличие лазерных источников с перестраиваемыми параметрами импульсов (длительность и центральная длина волны). В частности, для наиболее распространенного двухцветного варианта спектроскопии когерентного антистоксова света (КАРС) требуется как минимум один перестраиваемый источник для реализации резонансного возбуждения исследуемых резонансов. В задачи работы входит развитие техники КАРС, необходим атрибутом которой является перестраиваемое лазерное излучение. Для выполнения этих целей нами была реализована перестраиваемая по частоте в ближней ИК области спектра лазерная система на базе генератора сверхкоротких импульсов на кристалле Cr:forsterite и микроструктурированного (МС) световода. Световод подбирался таким образом, чтобы центральная длина волны импульсов задающего генератора 1.25 мкм находилась в области аномальной дисперсии групповых скоростей, что является необходимым условием формирования оптических солитонов. Распространение солитонов в среде с запаздывающей комбинационной (рамановской) нелинейностью оптических фононов кварца в стеклянном световоде сопровождается постепенным сдвигом центральной частоты импульса в длинноволновую область спектра [138,139]. Данное явление, получившее название солитонного самосдвига частоты (ССЧ), позволяет создавать волоконно-оптические компоненты для плавной регулируемой перестройки центральной длины волны сверхкоротких лазерных импульсов. Микроструктурированные волокна обеспечивают существенное увеличение скорости ССЧ за счет высокой степени концентрации лазерного излучения в сердцевине МСволокна с малой площадью поперечного сечения [190,191]. Центральная длина волны генерируемых солитонов на выходе из световода зависит от коэффициента нелинейности, дисперсии и длины волокна, а также энергии, длительности и чирпа входных лазерных импульсов [139,192].

Для реализации перестраиваемого источника мы ограничились подбором конкретного МС волокна из уже имеющегося ряда световодов, обладающих областью аномальной дисперсии на длине волны 1.25 мкм. Выбранный МС-световод обеспечивает эффективную площадь моды 20 мкм² и параметр нелинейности $\gamma \approx 10$ Вт⁻¹км⁻¹ на длине волны 1 мкм (поперечный профиль световода представлен на вставке к рис.2.2.1.б) [186]. Дисперсия групповых скоростей световода проходит через ноль на длине волны 960 нм и монотонно возрастает от 0 до 110 пс/(нм км) в диапазоне длин волн от 960 до 1650 нм (штрих пунктирная линия на рис.2.2.1.а).



Рис.2.2.1. (а) Спектр импульса лазера Сг:форстерит (пунктирная линия) и спектр излучения из МС световода протяженностью 20 см, измеренный при входной энергии импульса накачки 5 нДж (сплошная линия); (б) XFROG-карта солитона на длине волны 1650 нм длительностью 55 фс; (в) спектры сдвинутых по длине волны солитонов в МС-волноводе при энергии заводимого в световод импульса 3.5 нДж (1), 4 нДж (2), 4.4 нДж (3), 4.9 нДж (4), 6.3 нДж (5), и 7.5 нДж (6);(г) спектрохронограмма изменения временной задержки солитона относительно импульса из лазера накачки от его центральной длины волны.

Использование асферических микролинз с высокой числовой апертурой и просветлением на длины волны 1.25 мкм позволило добиться эффективности заведения излучения лазера в МС-световод протяженностью 20 см до 75%. При заведении импульсов накачки с длительностью 68 фс и энергией 5 нДж (рис.2.2.1.а) в спектре излучения на выходе из волокна выделяется изолированный по спектру солитон на длине волны 1550 нм длительностью 47 фс. Сценарий нелинейнооптической трансформации подтверждается проведенным в нашей лаборатории теоретическим анализом эволюции импульса в волокне с заданным профилем дисперсии на основе решения обобщенного нелинейного уравнения Шредингера [186]. Эффективность преобразования энергии из импульса накачки в солитон зависит от центральной длины волны последнего и достигает 35%. В эксперименте длительности импульсов измерялись при помощи методики оптического стробирования с разрешением по частоте в кристалле бета-бората бария (ВВО) (Cross-correlation Frequency Resolved Optical Gating, XFROG) толщиной 0.5 мм [181]. В качестве эталона был взят импульс из лазера на длине волны 1.25 мкм, параметры которого измерялись независимо с помощью методики SHG FROG. На рис.2.2.1.б показана типичная спектрохронограмма, полученная при измерении солитонного импульса на длине волны 1640 нм, его длительность составила 55 фс.

Солитон с большей энергией испытывает более сильный частотный сдвиг, поэтому одним из методов управлении перестройкой солитонов по частоте является изменение энергии заводимого в световод импульса накачки. Варьирование энергии импульса накачки при помощи аттенюатора позволила нам реализовать источник перестраиваемых по длине волны импульсов в диапазоне от 1300 до 1800 нм (рис.2.2.1.в), длительностью от 47 фс до 70 фс, энергией 1-2.5 нДж и пиковой мощностью до 40 кВт (частота следования импульсов 20 МГц). Импульсы с разными центральными длинам волн распространяются в световоде с различными групповыми скоростями, это отражается на временной задержке между полученными на различных длинах волн солитонами, что проиллюстрировано методикой XFROG при смешении солитона и импульса из лазера в нелинейном кристалле (рис.2.2.1.г). Спектрохронограмма демонстрирует принципиальную возможность синхронизации по времени перестраиваемых по частоте солитонов и импульсов на основной длине

- 52 -

волны лазера Cr:forsterite, что важно для дальнейшей реализации методов нелинейной спектроскопии.

Небольшие флуктуации мощности вводимого в волокно импульса приводят к нежелательным изменениям центральной длины волны солитона, и следовательно к флуктуациям времени задержки смещенного по частоте солитона (рис.2.2.1.г), что ограничивает точность временной синхронизации смещенного по частоте солитона со сверхкоротким импульсом накачки в схемах нелинейно-оптической спектроскопии. Однако, существуют условия, позволяющие заметно снизить влияние подобной нестабильности. Начальный этап «быстрого» ССЧ может сменяться режимом, в котором смещение частоты солитона существенно замедляется. Частотная зависимость ДГС и обусловленное дифракцией увеличение в области длинных волн эффективной площади волноводной моды приводят К существованию асимптотического предела ССЧ, определяемого профилем дисперсии и видом частотной зависимости площади волноводной моды. Замедление ССЧ уменьшает нежелательные изменения центральной длины волны и флуктуации времени задержки смещенного по частоте солитона относительно импульса на входе волокна. Это обстоятельство позволяет улучшить стабильность и точность временной синхронизации импульсов накачки в схемах нелинейно-оптической спектроскопии [191–193].

В заключение отметим, что на основе лазерного генератора на кристалле Cr:forsterite и MC-световодов был разработан источник плавно перестраиваемых по частоте сверхкоротких импульсов в диапазоне длин волн от 1.25 мкм до 1.8 мкм с длительностями от 47 фс до 70 фс и энергиями до 3 нДж. Данная лазерная система представляет собой простой, дешевый и надежный инструмент для реализации различных методик нелинейной спектроскопии и микроскопии. В параграфах 3.3, 3.4 и 3.5 диссертационной работы представлены конкретные области практического КАРС приложения ЭТОГО источника, В частности, создания схемы микроспектроскопии, использующей нелинейно-оптического преобразования перестраиваемых импульсов для улучшения спектрального разрешения и увеличения чувствительности методики.

- 53 -

§2.3 Многофункциональный фемтосекундный лазерный комплекс на основе Ti:sapphire генератора, многопроходного усилителя и оптического параметрического усилителя

Ряд экспериментов был проведен на многофункциональном фемтосекундном лазерном комплексе (ОАО «КДП», Россия), имеющийся в распоряжении нашей лаборатории. Лазерная система состояла из задающего Ti:sapphire генератора фемтосекундных импульсов с центральной длиной волны около 800 HM, многопроходного усилителя чирпированных импульсов И оптического параметрического усилителя. Оптические элементы в резонаторе фемтосекундного осциллятора образовывали стандартную Z-образную схему (рис.2.3.1) [28]. В элементную базу лазера входили плоские широкополосные отражающие диэлектрические зеркала, выходное зеркало с коэффициентом пропускания на длине волны генерации 25%, фокусирующие зеркала, которые вместе с активной средой обеспечивали пассивную синхронизацию мод за счет формирования керровской линзы. Компенсация спектрального набега фазы при распространении короткого импульса в резонаторе осуществлялась парой призм из плавленого кварца. Оптическая накачка кристалла Ti:Sapphire длиной 5 мм осуществлялась непрерывным излучением на длине волны 532 нм мощностью до 4.5 Вт лазера Verdi-V5 (Coherent inc., США). Фемтосекундный генератор импульсов работал в солитонном режиме и формировал непрерывную последовательность сверхкоротких импульсов с частотой следования 87 МГц, длительностью от 30 до 60 фс и энергией в импульсе до 5 нДж.



Рис.2.3.1 Схема фемтосекундного генератора на кристалле Ti:sapphire.



Рис.2.3.2 (а) Структурная схема многопроходного усилителя, (б) SHG FROG спектрохронограмма усиленного импульса с энергией 0.8 мДж и длительностью 45 фс; (в, г) восстановленные по карте SHG FROG огибающая интенсивности и спектральная фаза усиленного импульса.

Для многих задач требуются импульсы со значительно большими энергиями, поэтому получаемое в генераторе излучение требует дальнейшего усиления. Чтобы избежать самовоздействия интенсивных импульсов и пробоя кристалла в процессе усиления, используется метод усиления чирпированных импульсов [31,32]. Концепция подхода состоит в том, чтобы растянуть фемтосекундный импульс во времени до длительностей порядка сотен пикосекунд, поднять его энергию в кристалле на 5-6 порядков и затем сжать до первоначальной длительности с сохранением высокой энергии. Мы использовали многопроходный усилитель (МПУ) чирпированных импульсов, оптической затравкой для которого служили импульсы из генератора фемтосекундных импульсов на кристалле Ti:sapphire. Система временного растяжения импульсов (стретчер) в усилителе была реализована базе на дифракционной решетки и цилиндрических диэлектрических зеркал, тогда как система сжатии импульсов во времени после усиления (компрессор) – на основе пары дифракционных решеток. Между стретчером и компрессором располагалась система

выделения одиночного импульса, состоящая из поляризатора, электрооптической ячейки Поккельса И полуволновой пластинки, а также непосредственно конфокальный резонатор усилителя с кристаллом активного элемента в центре (структурная схема приведена на рис.2.3.2.а). В усилителе было организовано восемь проходов лазерных импульсов через область активного элемента, накачиваемого внешним источником. Для оптической накачки усилителя использовался лазер на С неодимом, работающий В режиме модуляции добротности гранате с внутрирезонаторным удвоителем частоты. Лазер генерировал импульсы на длине волны 532 нм длительностью 80 нс, с энергией до 9 мДж и частотой повторения 1 кГц. В результате на выходе МПУ генерировались импульсы на центральной длине волны 800 нм, длительностью до 45 фс с энергией до 0,9 мДж (рис.2.3.2) при частоте повторения 1 кГц. Длительность импульсов контролировалась при помощи методики SHG FROG на кристалле BBO толщиной 0.5 мм (рис.2.3.2.б).

Излучение из многопроходного усилителя могло непосредственно использоваться либо В экспериментах служить ДЛЯ накачки двухпроходного оптического параметрического усилителя (ОПУ). При необходимости формирования излучения на более длинах волн одновременно процессе **ДВУХ** И В параметрического преобразования, большая часть излучения (около 90% мощности) из МПУ направлялась в ОПУ, а оставшаяся часть использовалась для других целей. В оптическом параметрическом усилителе выделялся слабый блик мощностью менее 1%, а остальное излучение делилось пополам и разводилось в разные оптические плечи. Слабый блик фокусировался в плоскопараллельную пластинку из сапфира для формирования широкополосного излучения – «белого света», которое использовалось в качестве затравки при оптическом параметрическом усилении в нелинейном кристалле. Излучение затравки совмещалось на дихроичном зеркале по пространству и времени с мощным излучением накачки первого оптического плеча и направлялось в кристалл ВВО толщиной 3 мм. Процесс параметрического усиления проходил при II-типе взаимодействия волн в кристалле, так что вертикально поляризованные излучение накачки на длине волны 800 нм распадалось на горизонтально поляризованную сигнальную и вертикально поляризованную холостую волны. Кристалл ВВО был установлен на юстируемый по углу столик, что позволяло менять условия фазового синхронизма параметрических процессов И формировать

перестраиваемое по длине волны короткие импульсы. Выделенный спектральными фильтрами импульс сигнальной волны после первого каскада усиления совмещался с излучением накачки второго оптического плеча для реализации повторного этапа усиления в том же кристалле BBO [194]. После второго каскада усиления импульсы сигнальной и холостой волн отфильтровывались от излучения накачки и выводились из оптического параметрического усилителя. В результате на выходе из усилителя перпендикулярно поляризованные сигнальная И холостая имелись волны, перестраивающиеся в диапазоне 1150 – 1550 нм и 1650 – 2500 нм, соответственно. Энергия в импульсе сигнальной волны в максимуме перестроечной кривой достигала 80 мкДж, а длительность импульсов варьировалась от 80 до 180 фс. Импульсы холостой волны имели энергию до 40 мкДж и длительности от 60 до 150 фс. Частота следования импульсов повторяла тактовую частоту ИМПУЛЬСОВ накачки ИЗ многопроходного усилителя и составляла величину 1 кГц

Лазерный комплекс, включающий многопроходный усилитель и оптический параметрический усилитель, использовался ДЛЯ развития И расширения функциональных возможностей методики спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света с использованием фазово-модулированных импульсов (параграфы 3.1 и 3.2). Перестраиваемые импульсы фемтосекундной длительности в диапазоне 620-710 нм (вторая гармоника от сигнальной волной ОПУ) и излучение на длине волны 800 нм использовались для бигармонической накачки в схемах когерентного комбинационного спектроскопии колебательных рассеяния ДЛЯ реализации резонансов симметричных и несимметричных деформационных мод растяжениясжатия углеводородной группы CH_x в полимерах, жидкостях и биологических тканях.

§2.4 Генерация перестраиваемых импульсов в среднем инфракрасном диапазоне в процессе генерации разностной частоты

Генерация сверхкоротких электромагнитных импульсов в среднем инфракрасном диапазоне частот является актуальной задачей современных оптических технологий. Такие импульсы обладают большим потенциалом для нелинейной молекулярной

- 57 -

спектроскопии колебательных переходов [98,99,195,196], удаленного зондирования [17,24], исследования опасных веществ новых режимов взаимодействия сверхсильных лазерных полей с веществом [197], генерации гармоник высоких порядков, что открывает новые пути формирования беспрецедентно коротких импульсов аттосекундной длительности [198,199]. На сегодняшний день предложено несколько вариантов решения задачи генерации фемтосекундных импульсов среднего ИК диапазона. Среди них можно выделить подход на основе генерации холостой волны в низкочастотной области спектра в оптическом параметрическом усилителе (ОПУ), накачиваемым мощными сверхкороткими импульсами [200, 201], метод разностной нелинейно-оптическом генерации частоты В кристалле при взаимодействии бигармонического излучения ИЗ ОПУ [202, 203],а также четырехволновые взаимодействия (ЧВВ) в двуцветном филаменте в газах [175]. Развитие и продвижение методики усиления чирпированных импульсов в средний ИК диапазон позволило сформировать мощные импульсы на длине волны около 4 мкм с длительностью меньше 100 фс и энергией несколько милиджоулей [204]. Нелинейнооптическая трансформация таких импульсов В режиме фемтосекундной филаментации помогает формировать мощные короткие импульсы, сдвинутые еще дальше в длинноволновую область спектра [205].

В наших экспериментах мы использовали метод генерации разностной частоты. Импульсы накачки формировались в подробно описанной фемтосекундной лазерной системой на кристалле Ti:sapphire, включающей генератор сверхкоротких импульсов, многопроходный усилитель и оптический параметрический усилитель. Импульсы с длинами волн λ_s сигнальной и λ_i холостой волн из ОПУ смешиваются в нелинейнооптическом кристалле тиогаллата серебра (AgGaS₂ сокращение AGS) толщиной 2 мм и генерируют волну ИК излучения λ_d в процессе генерации разностной частоты: λ_d^{-1} = $\lambda_s^{-1} - \lambda_i^{-1}$. Для увеличения эффективности преобразования диаметры пучков накачки уменьшаются до 0.5 мм с помощью подстраиваемого телескопа. Перестройка длины волны инфракрасного излучения достигается за счет изменения длин волн накачек в эффективности параметрическом усилителе, а максимум преобразования осуществляется угловой подстройкой кристалла AGS для выполнения условий фазового согласования параметрического процесса.



Рис.2.4.1. Концептуальная схема лазерной системы для генерации фемтосекундных импульсов в среднем ИК диапазоне (3-11 мкм) На вставке представлена перестроечная кривая ИК излучения (нижняя шкала - сигнальная волны, верхняя шкала – длина волны ИК импульсов).

В результате на выходе генератора разностной частоты формируется импульсное излучение, перестраиваемое в диапазоне 2.7 – 11 мкм. Это излучение фильтруется от излучения накачки с помощью диэлектрического полосового фильтра с областью пропускания длин волн более 2.5 мкм. Максимальная эффективность преобразования (от суммарной мощности излучения на выходе ОПУ) составляет 4% на 3.5 мкм, при этом длительность импульсов составляет от 100 до 250 фс, а их энергия достигает 4.5 мкДж (вставка к рис.2.4.1). Для управления импульсами излучения в инфракрасной области спектра имеется набор специальных оптических элементов, включающий золотые зеркала, линзы и окна из фторида бария, кальция, силиката цинка, бромида калия, кристаллического кремния и германия. Для измерения спектра ИК излучения в диапазоне 3-5 мкм использовался охлаждаемый HgCdTe-детектор и монохроматор с заменяемыми дифракционными решетками. В монохроматоре использовались решетки 300 штрихов на миллиметр для анализа спектрального состава излучения с длинами волн короче 4 мкм, и использовались решетки 150 и 75 штрихов на миллиметр для низкочастотного диапазона частот. Во всей области перестройки системы (3-11 мкм) излучение детектировалось пироэлектрическим приемником (рис.2.4.2).

Измерение формы сверхкоротких импульсов во всем среднем ИК диапазоне (от 3 до 15 мкм) является важной задачей для дальнейшего эффективного использования

таких импульсов в методиках нелинейной спектроскопии. В параграфе 4.3 предложен и продемонстрирован метод характеризации импульсов в диапазоне, покрывающий весь средний ИК диапазон. С помощью разработанной техники была изучена трансформация огибающей и фазы сверхкороткого импульса среднего ИК диапазона, распространяющегося по трассе в газе в области, попадающей в полосу поглощения колебательно-вращательных переходов молекул газа. Отмеченные закономерности в искажении формы сверхкороткого импульса при взаимодействии с молекулами газа, позволяют предложить новую методику импульсной (время-разрешенной) спектроскопии газовых сред, что отражено в параграфе 4.5.



Рис.2.4.2. Область перестройки фемтосекундных импульсов в среднем ИК диапазоне от 3 до 11 мкм, формируемые в схеме генерации разностной частоты на кристалле AGS. На нижней шкале абсцисс отложены центральные длины волн импульсов, а на верхней – соответствующие им частоты. Реализованный источник среднего ИК излучения покрывает диапазон частот от 1000 до 3500 см⁻¹, соответствующий наиболее интересным колебательным резонансам молекул.

В заключение главы отметим, что описанные здесь лазерные системы позволяют получать сверхкороткие лазерные импульсы в широком спектральном диапазоне, с различными длительностями и энергиям. Такое разнообразие параметров позволяет осуществлять различные экспериментальные схемы и методики нелинейной спектроскопии, что будет продемонстрировано в Главах 3 и 4, содержащих основные оригинальные результаты диссертационной работы.

Глава 3. Микроспектроскопия когерентного комбинационного рассеяния света с использованием оптических волокон и фазовомодулированных импульсов накачки

Методика нелинейно-оптической микроскопия на базе когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) представляет большой интерес для спектрально-селективной диагностики и визуализации различных объектов, в том числе биологических тканей. Когерентность сигнала КАРС определяет значительные преимущества метода в быстродействии, пространственном и временном разрешении по сравнению со спектроскопией спонтанного комбинационного рассеяния света [206]. Нелинейный характер взаимодействия предполагает использование интенсивных сверхкоротких импульсов, которые нашли широкое применение в различных схемах многофотонной микроскопии. Однако, использование фемтосекундных импульсов для КАРСспектроскопии затруднено из-за сильного влияния нерезонансного фона и низкого спектрального разрешении, что требует поиска новых подходов для решения этих проблем. Настоящая глава посвящена вопросам генерации, а также спектральному, фазовому и временному преобразованию сверхкоротких импульсов, используемых в качестве импульсов накачки в КАРС-микроспектроскопии, для повышения ее эффективности и спектрального разрешения. В параграфе 3.1 развивается методика КАРС-спектроскопии высокого спектрального разрешения с использованием фазовомодулированных импульсов. Управление спектрально-временными параметрами фемтосекундных импульсов и их доставка до объекта исследования возможны в волоконном формате с помощью полых фотонно-кристаллических световодов, что отражено в параграфе 3.2. Развитие новых компактных источников фемтосекундных импульсов с высокой тактовой частотой является одним из необходимых условий для реализации эффективных экспериментальных схем КАРС-микроспектроскопии. В параграфе 3.3 представлены результаты по спектрально-временному преобразованию сверхкоротких импульсов в микроструктурированных световодах и нелинейных кристаллах, что позволило реализовать перестраиваемый источник фемтосекундных импульсов в широком спектральном диапазоне и использовать его далее в экспериментах по спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света. В

параграфах 3.4 и 3.5 представлены результаты КАРС-микроспектроскопии алмазных пленок и тканей головного мозга лабораторных животных, полученные с помощью реализованных компактных лазерных систем.

§3.1 Спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) с использованием фазово-модулированных импульсов

Перспективной методикой для повышения эффективности нелинейно-оптической спектроскопии на основе когерентного антистоксова рассеяния света является активное формирование спектрально-временного профиля сверхкоротких импульсов накачки. Продемонстрированная в данном параграфе стратегия фазового контроля позволяет радикально увеличить когерентный отклик от слабой комбинационной (рамановской) моды, тем самым обеспечивая улучшение чувствительности и спектрального разрешения КАРС-микроспектроскопии.

Одним из наиболее очевидных подходов к управлению фазовыми свойствами сверхкоротких импульсов является наведение по его временному профилю линейной модуляции случае говорят о формировании частотной (в ЭТОМ линейно чирпированных импульсов). В таком импульсе спектральные компоненты обладают различными групповыми задержками друг относительно друга, причем вариация мгновенной частоты от времени является линейной функцией. На переднем фронте сверхкороткого импульса с отрицательным чирпом сосредоточены синие компоненты спектра, а на «хвосте» – красные. Подобное взаимно однозначное соответствие мгновенной частоты и ее положения в импульсе позволяет производить спектральные измерения путем варьирования времени задержки между приходом импульсов. В контексте процесса когерентного антистоксова рассеяния света изменение времени задержки между чирпированными импульсами накачки соответствует изменению мгновенной разности частот между волнами накачки и стокса ($\omega_{pu} - \omega_{st}$), что позволяет возбуждать различные комбинационные моды вещества.

Первые эксперименты по КАРС-спектроскопии с чирпированными фемтосекундными импульсами были продемонстрированы в 1992 году [207], но в этой работе не было осуществлено сопоставление комбинационного спектра вещества и зарегистрированного сигнала КАРС. Такой анализ был проведен в серии теоретических работ в начале 2000-ых годов [208,209], далее нашедшим свое подтверждение в экспериментах [210], которые показали полное соответствие информации о нелинейной кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$ вещества, получаемой из измерений зависимости мощности антистоксовой волны при вариации частоты задержки узкополосных импульсов И изменении между двумя линейно чирпированными широкополосными импульсами накачки. Увеличение фазовой модуляции импульсов позволяет осуществить предельный переход, когда зависимость мощности КАРС-сигнала от времени задержки т соответствует квадрату нелинейной восприимчивости вещества: $I_{CARS}(\tau) \sim |\chi^{(3)}(\omega_{Du} - \omega_{st})|^2$. Теоретический анализ различных методик спектроскопии когерентного комбинационного рассеяния света, включая КАРС с использованием фазово-модулированных импульсов приведен в работах А.М.Желтикова [11,208]. В нашей работе была развита методика фазового контроля процесса комбинационного рассеяния света, что нашло описание в этом параграфе.

Идея фазового контроля процесса когерентного комбинационного рассеяния (в KAPC) частности c использованием линейно чирпированных импульсов проиллюстрирована на рис.3.1.1. Пробное поле на частоте $\omega_{\rm pr}$ неупруго рассеивается на комбинационных колебаниях с собственной частотой Ω_R , которые когерентно возбуждены оптимизированными по спектру и времени оптическими полями накачки, что в результате приводит к возникновению сигнала когерентного антистоксова рассеянного света на частоте $\omega_{as} = \omega_{pu} + \Omega_R$. Для эффективного возбуждения комбинационной моды оптические поля накачки должны обладать достаточной интенсивностью спектральных компонент с частотами ω_{pu} и $\omega_{st}=\omega_{pu}-\Omega_R$. Каноническая техника КАРС подразумевает реализацию резонансного возбуждения мод при помощи спектрально изолированных квазимонохроматических пучков накачки и стокса с частотами ω_{pu} и ω_{st} соответственно. В нашей схеме (рис.3.1.1.а) падающие на образец поля представляют собой пару широкополосных лазерных импульсов с одинаковым линейным чирпом $\phi(t) = \alpha t^2$ и с центральными частотами

 $\omega_{pu}(\eta_1) = \omega_1 + 2\alpha\eta_1$ и $\omega_{st}(\eta_2) = \omega_2 + 2\alpha\eta_2$, где η_1 и $\eta_2 = \eta_1 + \tau$ время в бегущей системе отсчета, связанное с импульсом накачки, и τ – задержка между возбуждающими импульсами. Спектр оптического возбуждения такой пары импульсов содержит компоненты на разностной частоте $\Omega_m(\tau) = (\omega_1 - \omega_2) - 2\alpha\tau$, контролируемой задержкой τ (рис.3.1.1.б).



Рис.3.1.1. Когерентное комбинационное рассеяние с использованием импульсов с линейным чирпом: (а) спектрально-временная карта возбуждающих импульсов (накачка — синие линии, стокс — красные линии), генерирующегося нелинейного сигнала (фиолетовые линии) и возбуждающей силы $E_{pu}E_{st}$ (зеленые) на частоте Ω_m . Оптическое возбуждение осуществляется двумя линейно чирпированными импульсами с центральными частотами ω_{pu} и ω_{st} . За счет чирпов импульсов, можно управлять частотой модуляции Ω_m при изменении задержки между импульсами τ (зеленые линии на панели (б)).

В процессе нелинейного когерентного комбинационного рассеяния происходит когерентное сложение полей от всех индивидуальных источников излучения, что позволяет сформировать высоконаправленный яркий когерентный пучок света [1]. Записанная фаза рассеяния проявляется в профилях спектра и временной огибающей сформированного светового поля. В наших исследованиях мы демонстрируем, что фазой когерентного комбинационного рассеяния можно управлять и очень точно ее подстраивать, используя специально приготовленные возбуждающие импульсы. В экспериментах возможность реализации подобного фазового контроля была

продемонстрирована в процессе интерференции комбинационного рассеянного сигнала с полем нерезонансного четырехволнового излучения. При варьировании задержки между возбуждающими импульсами возникающая интерференционная картина полного генерируемого сигнала нелинейного рассеяния обладает профилем Фано-резонанса, что подчеркивает хорошо разрешенный типа провал, проявляющийся при деструктивной интерференции «темной стороне» на комбинационного резонанса.

Полный анализируемый нелинейный сигнал $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{r} + \mathbf{E}_{nr}$ (рис.3.1.2.6) является смесью комбинационного отклика молекул \mathbf{E}_{r} и когерентного фона \mathbf{E}_{nr} , связанного с нерезонансными четырехволновыми процессами, определяемыми электронным вкладом в оптическую нелинейность и нерезонансной частью молекулярного отклика. В нашей схеме слабодисперсионный когерентный фоновый сигнал служит для записи фазы когерентного комбинационного отклика, таким образом, позволяя визуализировать управляемый по фазе сигнал когерентного комбинационного рассеяния.

Теоретическое описание формирования нелинейного сигнала основано на стандартном представлении поля в виде комплексной амплитуды и несущей [11,132]:

$$E(\tau, z) \propto i\gamma \int dt \int d\xi A_{\rm pr}(t, \xi) \int h(t-\theta) A_{\rm pu}(\theta, \xi) A_{\rm st}^*(\theta-\tau, \xi) d\theta, \qquad (3.1.1)$$

где A_{pu} , A_{st} и A_{pr} – комплексные амплитуды накачки, стокса и пробного поля, γ – нелинейный коэффициент, $h(\theta) = R(\theta) + S(\theta)$ - и нелинейный отклик, включающий резонансный член $R(\theta) = f_R H(\theta) \frac{\tau_1^2 + \tau_2^2}{\tau_1 \tau_2^2} \exp(\theta/\tau_2) \sin(\theta/\tau_1)$, $(H(\theta)$ – ступенчатая

функция Хевисайда) связанный с комбинационно-активными модами, а также мгновенную часть $S(\theta) = (1-f)\delta(\theta), \ \delta(\theta)$ – дельта функция. Длина взаимодействия сигнала мала по сравнению с длиной когерентности нелинейного процесса, поэтому длину *L* можно вынести из интеграла. Тогда резонансная и нерезонансная части нелинейного сигнала даются выражениями $E_r(\tau) \propto i\gamma L \int dt A_{pr}(t) \int R(t - \theta)A_{pu}(\theta) A_{st}^*(\theta - \tau) d\theta$ и $E_{nr}(\tau) \propto i\gamma L \int dt A_{pr}(t) \int S(t - \theta)A_{pu}(\theta) A_{st}^*(\theta - \tau) d\theta$. Произведение амплитуд $A_{pu}A_{st}^*$ служит оптической силой, приводящей к когерентному возбуждение комбинационных мод.



Рис.3.1.2. Управляемое по фазе когерентное комбинационное рассеяние света на изолированном гармоническом осцилляторе (а) Зависимости мощности полного сигнала КАРС (сплошная линия), нерезонансного сигнала (пунктирная линия) и фазы когерентного комбинационного (рамановского) отклика относительно фона (штрихпунктирная линия) от задержки т между импульсами. (б) Траектория, описываемая концом вектора комплексной амплитуды сигнала КАРС, как функция задержки т.

Для демонстрации основных особенностей процесса управления когерентным комбинационным рассеянием был проведен модельный расчет ДЛЯ случая изолированной рамановской линии с параметрами $\Omega_1/2\pi c = 2248 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_1 = 15 \text{ см}^{-1}$, $f_1 =$ 0.124, соответствующий сильной линии ацетонитрила (рис.3.1.2). Рассеянный резонансный сигнал $E_r(\tau)$ возникает на пьедестале когерентного фона $E_{nr}(\tau)$, кросскорреляционную повторяющего функцию накачки, стокса И пробного импульсов. Когда частота модулирования Ω_m при сканировании задержки *τ* проходит через резонанс, фаза комбинационно-активной моды испытывает быстрый фазовый сдвиг на 2π (штрихпунктирная линия на верхней панели рис.3.1.2.a), что является типичным откликом гармонического осциллятора на резонансную возбуждающую силу. На рис.3.1.2.б. представлена траектория, описываемая концом вектора комплексной амплитуды полного сигнала КАРС, как функция задержки т на плоскости, где абсцисса и ордината представляют действительную и мнимую части соответственно. Направление обхода комплексного сигнала, траектории, соответствующее увеличению задержки т, показано стрелкой.



Рис..3.1.3 Схема экспериментальной установки: Ті:S МПУ, лазерная система с задающим осциллятором на кристалле Ti:Sapphire и многопроходным усилителем; ОПУ, параметрический усилитель света; ДП, делительная пластинка; LBO, кристалл трибората лития; ДР, дифракционная решетка; MO, микрообъектив; O, образец; ФВЧ, оптический фильтр высоких частот; ПФ, полосовой оптический фильтр; ФЭУ, фотоэлектронный умножитель.

Реализация описанного подхода управлением фазой когерентного рассеяния проводились на многофункциональном фемтосекундном лазерном комплексе, состоящим из задающего генератора на кристалле Ti:sapphire, многопроходного усилителя (МПУ) и оптического параметрического усилителя (ОПУ) (рис.3.1.3). Излучение сигнальной волны из ОПУ удваивалось по частоте в кристалле трибората лития (LBO толщиной 2 мм), и служило в качестве перестраиваемого излучения накачки в области 600-750 нм в схеме КАРС. В качестве стоксового импульса использовалась малая часть основного излучения на длине волны 800 нм, отводимого из многопроходного усилителя (МПУ). Формирование отрицательного линейного чирпа для каждого ИЗ импульсов производилось С помощью временных расширителей (стретчеров), собранных на дифракционных решетках (600 штрихов на миллиметр). Длительности растянутых импульсов и величина наведенного чирпа контролировалась при помощи автокоррелятора фемтосекундных импульсов на кристалле бета-бората бария (ВВО) толщиной 0.5 мм. Длительности импульсов варьировались от 6 до 8 пс для излучения накачки и от 12 до 16 пс для стоксова импульса. Энергии импульсов были около 15 нДж. Пучки накачки сводились на дихроичном зеркале и фокусировались при помощи микрообъектива в образец (в экспериментах использовались объективы с различным увеличением: ЛОМО х4, ЛОМО х8, Olympus x20) в пятно диаметром не менее 10 мкм, что позволяет оценить верхнюю границу интенсивность излучения в фокусе как I = 3×10^9 BT/cm². Генерируемый нелинейно-оптический сигнал собирался при помощи объективов в прямом и обратном направлениях, спектрально очищался от излучения накачек и оптической засветки, после чего регистрировался двумя фотоэлектронными умножителями (ФЭУ).



Рис.3.1.4. КАРС-спектры записанные в прямом направлении от ацетонитрила (а) полистирола (б), бензола (в), толуола (г). На каждом графике нерезонансный когерентный фон изображен пунктирной линией. Верхняя и нижняя шкалы сопоставлены друг относительно друга по известным положениям рамановских резонансов и параметров линейного чирпа импульсов.

Во многих научных и прикладных задачах существует потребность проведения экспресс анализа сложных объектов. В частности, спектроскопия комбинационных резонансов в области частот колебаний деформационных мод углеводородных групп CH₂ и CH₃ представляет большой интерес для исследования биологических процессов внутри живых клеток, динамики синтеза белков, распределения и движения липидных тел. В качестве тестовых образцов нами были выбраны органические жидкости - полистирол, бензол, толуол (рис.3.1.4) и др., поскольку они обладают нелинейно-оптическими сопоставимыми по силе И сложности спектрами комбинационного рассеяния колебаний углеводородных групп биологических объектов. Полная мощность нелинейного сигнала измерялась как функция временной задержки т между импульсами накачки. Хорошо различимый на экспериментальных зависимостях Фано-резонанс (рис.3.1.4) может рассматриваться как универсальный индикатор процесса интерференции сигналов различной природы. Представленные КАРС-спектры органических веществ позволяют оценить чувствительность и спектральное разрешение реализованной методики. Записанный спектр полистирола (рис.3.1.4.б) несет информацию об одной мощной линии на 3054 см⁻¹, и пяти слабых линиях, которые принадлежать симметричным и анти-симметричным модам колебаний СН-групп. Информация о конформации молекул и их пространственной структуре можно получить, исследуя соотношения между различными линиями в этом спектральном диапазоне. Оценить полученное экспериментальное спектральное разрешение методики было сложно из-за больших ширин рамановских линий полимерных материалов. При записи КАРС-спектров в геометрии "на просвет" по нашим теоретическим оценкам по формуле $\delta\Omega/2\pi c \approx \pi/(2\pi c\tau)$. [208] было достигнуто разрешение около 3 см⁻¹ при $\tau = 6$ пс, что более чем достаточно для количественного исследования сильно уширенных линий сложных органических молекул полимеров и жидкостей. В экспериментах с полистиролом удается уверенно разделить две комбинационные линии, расстояние между которыми 9 см⁻¹.

Характерные спектры жидких органических соединений отличаются от спектров твердых веществ. Большая частота столкновений молекул в жидкой фазе приводят к быстрой потере фазы колебаний связи, что отражается на сдвигах центральных частот колебаний и времени их дефазировки. В наших экспериментах были записаны и проанализированы КАРС-спектры ацетонитрила (рис.3.1.4.а), бензола (рис.3.1.4.в) и

толуола (рис.3.1.4.г). Исследование жидкостей имеет большое практическое значение в контексте дальнейшей работы с биологическими живыми тканями. Как и в случае с полистиролом, справочные данные по рамановским спектрам жидкостей помогают нам поставить в соответствие все наблюдаемые резонансы в записанных спектрах когерентного антистоксова рассеяния.



Рис.3.1.5. Контролируемое по фазе когерентное комбинационное рассеяние в ацетонитриле (а, б) и полистироле (в, г): (а, в) экспериментальные (закрашенные кружки) и моделированные (сплошная линия) зависимости КАРС-сигнала от задержки между импульсами т, кросскорреляции импульсов (пустые кружки) и интенсивность нерезонансного сигнала (пунктирная кривая), фаза резонансного рамановсокго сигнала относительно когерентного фона (итрихпунктирная кривая); (б, г) траектории описывающие поведение амплитуды полного КАРС-сигнала на комплексной плоскости. Цифры на графиках соответствуют комбинационным модам, включенным в теоретический расчет нелинейного отклика, параметры которых приведены в тексте.

Электромагнитное поле нелинейного сигнала КАРС с временным разрешением во всех экспериментах адекватно восстанавливалось на основе модели демпфированных осцилляторов комбинационных колебаний (кружки – эксперимент, линии – теория; на рис.3.1.5.а, и 3.1.5.в). Задержанный молекулярный отклик представлялся как $R(\theta) = \sum$ $f_{i}\eta_{1i}^{-1}\eta_{2i}^{-1}(\eta_{1i}+\eta_{2i})\sin(\theta/\eta_{1i})\exp(-\theta/\eta_{2i})$ и $\sum f_{i}=l-f$ для определенных N комбинационных мод с частотами $\Omega_i = 2\pi/\eta_{1i}$, и временем дефазировки $\eta_{2i} = 2\Gamma_i$ (где Γ_i ширина комбинационной линии) и весовой фактор *f_i*. В случае ацетонитрила аппроксимация получена (рис.3.1.5.а) с двухкомпонентной рамановской функцией, данных включающей N=2 моды с частотами $\Omega_l/2\pi c = 2248$ см⁻¹, $\Gamma_l = 15$ см⁻¹, $f_l = 0.124$ и $\Omega_2/2\pi c = 2289$ см⁻¹, $\Gamma_2 = 12$ см⁻¹, $f_2 = 0.02$. Для полистирола были включены для расчета N = 4 моды (закрашенные кружки и сплошные линии на рис.3.1.5.в) с $\Omega_1/2\pi c$ = 2852 cm⁻¹, Γ_1 = 30 cm⁻¹, f_1 = 0,045; $\Omega_2/2\pi c$ = 2904 cm⁻¹, Γ_2 = 55 cm⁻¹, f_2 = 0.17; $\Omega_3/2\pi c$ = 3007 cm⁻¹, $\Gamma_3 = 65$ cm⁻¹, $f_3 = 0.09$ и $\Omega_4/2\pi c = 3054$ cm⁻¹, $\Gamma_4 = 25$ cm⁻¹, $f_4 = 0.18$. Аппроксимируя экспериментальные данные, были восстановлены временные профили фазы когерентного сигнала (штрих-пунктирная линия на верхних панелях на рис.3.1.5.а и рис.3.1.5.в). Представленные на рис.3.1.5 экспериментальные результаты показывают, что могут быть синтезированы фазовые профили когерентного рассеяния более сложной формы при помощи когерентного комбинирования интерференционного откликов ОТ различных комбинационных мод с близкорасположенными частотами.

Чтобы показать, как нерезонансные компоненты нелинейного сигнала могут быть использованы для записи фазы когерентного рамановского отклика, удобно представить комплексную амплитуду полного нелинейного сигнала как вектор **E** на плоскости, где абсцисса и ордината оси выбраны так, что представляют действительную и мнимую части поля **E** (рис. 3.1.2.6, 3.1.5.6, 3.1.5.г). Вектор **E** является суммой векторов \mathbf{E}_r и \mathbf{E}_{nr} , представляющие амплитуды резонансной и нерезонансной частей сигнала (рис. 3.1.2.6). Амплитуда нерезонансной части всегда действительная величина и представлена вектором, который параллелен оси абсцисс (рис. 3.1.2.б). Резонансный отклик \mathbf{E}_r с другой стороны отражает характерный быстрый фазовый сдвиг при сканировании задержки τ по времени через значения, соответствующие рамановским резонансам. В условии резонанса вектор **E** перпендикулярен к фазовой траектории и его длина достигает максимального

значения. В случае изолированной рамановской моды, конец вектора **E** двигается по практически круговой траектории (рис. 3.1.2.6). Когда вклад в сигнал вносится более чем одной рамановской линией, траектория описываемая концом вектора **E** становится сложной, каждая комбинационная мода приводит к появлению петли на траектории (рис. 3.1.5.6, 3.1.5.г). Для ацетонитрила такие особенности проявляются на задержках $\tau_1 \approx 4.0$ пс и $\tau_1 \approx 5.0$ пс, которые отмечены цифрами на рисунка 3.1.5.а и 3.1.5.6. В случае полистирола наблюдаются четыре петли на задержках $\tau_1 \approx 3.2$, $\tau_2 \approx$ 5.2, $\tau_3 \approx 8.6$ и $\tau_4 \approx 10.3$ пс (рис. 3.1.5.в, 3.1.5.г), соответствующие четырем комбинационным модам.

Продемонстрированное выше визуализирование на комплексной плоскости изменение амплитуды и фазы полного КАРС-сигнала при варьировании временной задержки между импульсами накачки является развитием известного подхода к анализу вкладов в нелинейный сигнал резонансной, нерезонансной и полной восприимчивостей $\chi^{(3)}(\omega_{pu}-\omega_{st}) = \chi^{(3)}_{nr} + \chi^{(3)}_{r}$ при изменении разности частот между накачкой ω_{pu} и стоксом ω_{st} , который был предложен в работах С.А. Ахманова, Н.И. Коротеева и Ж.П. Тарана в 1981 году [1,211]. В 2010 году научной группой под руководством Х.Л. Офферхауса был продемонстрирован аналогичный подход к КАРС-сигнала иллюстрации фазы с использованием спектрально узких пикосекундных импульсов накачки [212], что приводит к полному повторению диаграмм предложенных в 1981 году, с целью донести до читателя идею предложенной и реализованной ими новой методики микроскопии когерентного комбинационного рассеяния, чувствительной к фазе когерентно рассеянного антистоксова сигнала [213], позволяющей подавить нерезонансный фон и разделять перекрывающиеся резонансы различных веществ. Как показывают наши расчеты и правильно приготовленные (линейно чирпированные) эксперименты, широкополосные импульсы также могут быть использованы для проведении фазочувствительной методики КАРС-спектроскопии. Таким образом, чтобы расширить функционал уже собранного нами КАРС-спектрометра и проводить чувствительные к фазе антистоксова сигнала измерения, требуется лишь добавить локальный осциллятор на антистоксовой частоте.


Рис.3.1.6. Зависимость мощности КАРС-сигнала измеренного в эксперименте (заполненные кружки) от задержки между импульсами т, при уменьшенном значении чирпа импульсов 2,6 рад пс⁻² для увеличения спектрального разрешения и спектроскопии слабой линии на 2289 см⁻¹. Сплошной и пунктирной кривыми (на панелях (а) и (б)) представлены теоретические зависимости КАРС-сигнала при наличии двух комбинационных (рамановских) линий (2248 см⁻¹ и 2289 см⁻¹) и только одной слабой линии на 2248 см⁻¹. Фазовая траектория, описываемая концом вектора поля нелинейного сигнала. Числами отмечены комбинационные резонансы.

Большинство существующих на сегодняшний день КАРС-методик основаны на детектировании главного пика в сигнале комбинационного рассеяния, тогда как эксперименты, представленные здесь, предлагают производить запись всего сигнала, включая «темный сигнал» деструктивной интерференции (рис. 3.1.5.а, 3.1.5.в), информацию который помогает извлечь полезную ИЗ когерентного фона. Эксперименты показывают (рис. 3.1.5.а), что деструктивная интерференция между когерентным комбинационным и нерезонансным сигналами может почти полностью убрать излучение в области интерференционного провала линии Фано, позволяя слабой комбинационно-активной осуществить спектроскопию линии. В экспериментах были проведены измерения слабой моды на $\Omega_2/2\pi c = 2289$ см⁻¹ с помощью чирпированных импульсов в описанной ранее схеме, но с меньшим чирпом $\alpha = 2.6$ рад пс⁻². В данном эксперименте импульсы обладали более слабой вариацией частоты по времени, что позволяет разрешить узкие комбинационные линии. В эксперименте рамановский резонанс на частоте $\Omega_2/2\pi c = 2289$ см⁻¹ детектируется на фоне полного нелинейного сигнала со значением соотношения "сигнал-шум" около

110 (рис.3.1.6.а). Измерение выбранной рамановской моды с таким большим контрастом полезного сигнала над шумом становится возможным благодаря деструктивной интерференции когерентного отклика мощной рамановской моды на $\Omega_1/2\pi c = 2248 \text{ см}^{-1}$ и нерезонансного излучения (рис. 3.1.6.а и 3.1.6.б). Без комбинационной лини Ω_1 , мода Ω_2 проявляется в нелинейном сигнале КАРС как слабая дисперсия общего фона с низким контрастом – 6 (пунктирная кривая на рис.3.1.6.а). Как показывает теоретический расчет, контраст сигнала на моде Ω_1 может быть улучшен еще в 1.5 раза при точной подстройке чирпов возбуждающих импульсов.

Одна из целей диссертационной работы связана с развитием техники КАРСмикроспектроскопии биологических объектов. Когерентная природа нелинейнооптического сигнала КАРС накладывает ограничения на диаграмму направленности источника, которая определяется условиями фазового согласования для генерирующийся волны. В случае плоских волн накачек, распространяющихся в одном направлении, формирование нелинейного сигнала происходит в направлении накачек. Соответственно, детектирование КАРС-сигнала в обратном направлении через фокусирующий в исследуемый объект объектив связано с большой сложностью. Основным механизмом, позволяющим наблюдать сигнал КАРС в обратном направлении, является линейное рассеяние света на оптических неоднородностях образца. Для образцов биологических тканей толщиной несколько сотен микрометров условие многократности рассеяния света с легкостью выполняется, что позволяет уверенно собирать фокусирующим объективом и детектировать сигнал в обратном направлении. Более того, при исследовании животных в режиме in vivo запись сигнала в обратном направлении является единственно возможной. Для развития потенциала разработанной схемы лазерной системы на базе чирпированных импульсов накачек, была проведена модернизация регистрирующей части КАРС-спектрометра и осуществлены эксперименты с тестовыми рассеивающими образцами. Эффективно собрать сигнал возможно только с использованием микроскопных объективов с большой числовой апертурой (NA) и большим полем зрения. В наших экспериментах для возбуждения и сбора сигнала КАРС был использован объектив Olympus с увеличением x20 и числовой апертурой NA = 0.4. Для проведения тестовых экспериментов были выбраны следующие

объекты: рассеивающий полимерный материал - полиметилметакрилат (ПММА) (рис.3.1.7.а) и сильно рассеивающая взвесь алмазных наночастиц размером около 0.3 мкм в этаноле (рис.3.1.7.б).



Рис.3.1.7. Записанные в обратном направлении КАРС-спектры от пластины из ПММА (а) и раствора алмазных наночастиц в этаноле (б).

Полученные профили спектральной мощности излучения от задержки обладают спектроскопической информацией об объекте исследования. Сигнал КАРС, генерирующийся из ПММА (рис.3.1.7.а), позволяет идентифицировать две деформационные моды колебаний группы CH₃ (частоты 2810 см⁻¹ и 2990 см⁻¹), и одну моду группы CH₂ (2850 см⁻¹). Высокое спектральное разрешение записанных спектров говорит о сохранении фазовых соотношений между возбуждающими импульсами накачки, что позволяет использовать методики фазового контроля для проведения нелинейной спектроскопии сильнорассеивающих объектов.

Вторым тестовым объектом являлся раствор алмазных наночастиц диаметром около 0.3 мкм в этаноле. При взбалтывании такой смеси в растворе образовывалась непрозрачная взвесь наночастиц. Природа КАРС-сигнала, генерирующийся от молекул этанола и регистрируемый в обратном направлении, связана с сильным рассеянием излучения на частицах субмикронного размера. Алмазные наночастицы не обладают комбинационными резонансами в выбранном нами в экспериментах диапазоне частот около 3000 см⁻¹, поэтому регистрируемый сигнал обладает спектроскопической информацией о самой жидкости. Записанный спектр такого раствора подтверждает данную гипотезу и демонстрирует три характерные для этанола мощные линии на 2880, 2930 и 2974 см⁻¹ (рис.3.1.7.6). Оказалось, что помимо

этанола в жидком растворе присутствовала вода в большом количестве, что проявилось в виде сильной моды деформационной моды колебаний OH-группы на частотах 3000-3400 см⁻¹. Спектральное разрешение записанных спектров оценивается не хуже чем 18 см⁻¹ (ширина резонанса ассиметричной моды колебаний CH₃ в этаноле), что всего в два раза хуже, чем для спектров, записанных для прозрачных образцов в геометрии на просвет. Энергии, необходимые для уверенной регистрации сигнала в этих экспериментах, составляли 30 нДж для импульсов на 650 нм и 10 нДж на 800 нм, а интенсивность в фокусе достигала 3×10^{10} Bт/см²

Таким образом, было продемонстрировано, что управление временной огибающей оптических импульсов накачек позволяет реализовать фазовый контроль процесса когерентного комбинационного рассеяния, в частности когерентного антистоксова рассеяния света. В измерениях с линейно чирпированными импульсами фазовый контроль может быть визуализирован через интерференцию когерентного резонансного комбинационного сигнала нерезонансным Такая с фоном. интерференция приводит к формированию профиля Фано в зависимости общего сигнала КАРС от задержки между возбуждающими импульсами. Когерентное комбинационного рассеяние с использованием фазового контроля может сильно изменить нелинейную динамику взаимодействия сверхкоротких импульсов, а также помочь повысить эффективность и спектральное разрешения метода. Проведенные возможность эксперименты показали использовать фазового методики модулирования импульсов накачки для осуществления КАРС-спектроскопии сильно рассеивающих сред с высоким спектральным разрешением.

§3.2 Волоконные компоненты доставки сверхкоротких лазерных импульсов для спектроскопии КАРС и оптической хирургии биологических тканей

Доставка лазерного излучения к объекту исследования является одной из важнейших задач для развития биомедицинских оптических технологий. Сложные системы, состоящие из множества объемных оптических элементов и формирующие тракт распространения излучения от лазерного источника к объекту исследования, не дают необходимого удобства и гибкости в решении данного вопроса. Использование волоконных средств доставки излучения представляется очень перспективным из-за их компактности, надежности и гибкости [214,215]. Использование современных волоконно-оптических технологий в науках о жизни предлагает уникальные возможности для визуализации биологических объектов, например, позволяет не инвазивно исследовать глубокие слои тканей живых животных [216,217], проводить анализ функциональности нейронов мозга [218] или экспрессии генов [219]. Однако, при распространении сверхкоротких мощных лазерных импульсов в протяженных световодах сложно избежать проявления дисперсионных и нелинейно-оптических эффектов, которые могут исказить первоначальную форму импульса. К приведенным выше факторам стоит добавить высокую вероятность повреждения сердцевины световода мощным лазерным излучением. Эти эффекты является главными ограничителями на пути развития нелинейно-оптических методик эндоскопии и визуализации, предъявляющих высокие требования к качеству лазерных импульсов накачки. Предварительное фазовое модулирование сверхкороткого импульса для увеличения его длительности и понижения пиковой мощности представляется наиболее удобным подходом для решения проблемы самовоздействия и пробоя мощного излучения в световоде.

В предыдущем параграфе были показаны преимущества в использовании фазовомодулированных импульсов проведения спектроскопии когерентного ДЛЯ антистоксова рассеяния света (КАРС) с высоким спектральным разрешением. Характерные мощности импульсов в проведенных экспериментах пиковые составляют величины около 1 кВт (импульсы энергией 10 нДж длительностью 10 пс). Оценка нелинейной длины $L_{\mu \pi} = 1/\gamma P$ для такого импульса в твердотельном одномодовом световоде с диаметром сердцевины 8.2 мкм ($\gamma \approx 2 \ \mathrm{Br}^{-1} \mathrm{Km}^{-1}$ [116]) показывает, что возможно осуществить его передачу по световоду на расстояния до 50 см, не беспокоясь о проявления самовоздействия. Конечно, при прохождении сверхкоротких импульсов с широким спектром необходимо учитывать дисперсию групповых скоростей, которая увеличивает нелинейную длину, если импульс испытывает компрессию расплывается, И уменьшает, если импульс при распространении. Реализуемый в нашем случае отрицательно чирпированный импульс немного поджимается по времени, но оценка допустимой длины световода

остается справедливой. Таким образом, реализованная для КАРСсистема фазово-модулированными спектроскопии с импульсами является подходящей платформой эндоскопии ДЛЯ развития на базе методик когерентного комбинационного рассеяния света.

Отметим, что наиболее оптимальным способом доставки мощных сверхкоротких использование фотонно-кристаллических **(ΦK)** импульсов является полых световодов, поддерживающих распространяющуюся моду излучения в воздухе, что позволяет практически избавиться от воздействия на импульс нелинейных эффектов Путем создания специальной структуры фотонно-кристаллической [220,221]. оболочки полого волокна, принципиально возможно реализовать необходимые для конкретного эксперимента фотонные запрещенные зоны и кривую дисперсии, наименее искажающие исходные импульсы накачки. В связи с отсутствием возможности получения ФК волокна со специальными параметрами для нашей задачи по КАРС-спектроскопии для транспортировки импульсов накачки был выбран широко доступный коммерческий световод с твердотельный сердцевиной диаметром 8.2 мкм и длиной 30 см. К достоинствам выбранного световода можно отнести устойчивость к внешним условиям и возможность работы с жидкими образцам.



Рис.3.2.1. (а) Модернизированная лазерная система для проведения КАРСспектроскопии с помощью фазово-модулированных импульсов с волоконной доставкой излучения. (б) Дисперсия групповых скоростей световода, используемого для передачи импульсов накачки к исследуемому объекту, используемые в эксперименте (экспериментальные данные (синие квадраты), теоретический расчет (черная кривая)).

Эксперименты проводились на базе лазерной системы для проведения КАРСспектроскопии с фазово-модулированными (линейно чирпированными) импульсами (рис.3.2.1.а), подробное описание которой представлено в параграфе 3.1. Излучение в световод заводилось и коллимировалось на выходе из волокна микрообъективами ЛОМО с увеличением x8 и числовой апертурой NA=0.2. Перед заводящим объективом исходная энергия импульсов накачки на длине волны 650 нм составляла 12 нДж, а стоксовых импульсов на длине волны 800 нм - около 3 нДж. Мощность излучения была подобрана так, чтобы волновод не деградировал в процессе эксперимента и спектры импульсов не претерпевали видимых изменений при распространении. Излучение, доставленное до тестового образца по световоду, жестко фокусировалось в объект исследования микрообъективом Olympus x40 с NA = 0.65, формируя пиковую интенсивность в фокальном пятне около 6×10¹⁰ Вт/см². В качестве тестовых образцов использовался кусок кварцевого стекла для записи нерезонансного фона и кусок полистирола для оценки спектрального разрешения схемы КАРС, а также временной дисторсии импульсов, вносимой дисперсионными и нелинейными эффектами в световоде. Сгенерированный нелинейный сигнал КАРС спектрально очищался от фона при помощи оптических фильтров и детектировался фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). Оптические фильтры высоких частот были установлены, чтобы отрезать лазерное излучение, а оптические полосовые фильтр, чтобы выделить спектральную область, в которой генерируется сигнал КАРС (рис.3.2.1.а). Перед объективом, фокусирующим излучение в образец, был установлен фильтр низких частот, пропускающий излучение с длиной волны больше 610 нм, что необходимо для подавления генерирующегося в световоде нерезонансного сигнала на антистоксовой частоте.

Важной частью работы являлось измерение дисперсии групповых скоростей (ДГС) волновода. Дисперсию волокна можно определить, измерив фазовой набег для каждой спектральной компоненты прошедшего через световод сверхкороткого импульса. Определение спектральной фазы импульса до и после волокна осуществлялась при помощи методики многофотонной внутриимпульсной спектральной интерференции (Multiphoton Intrapulse Interference Pulse Spectrum (MIIPS)) [222]. В этой методике необходимо измерить изменение профиля

спектральной фазы импульса до и после волокна: $\Delta \phi = \phi_{out} - \phi_{in}$. Измерив длину волокна L и дважды продифференцировав изменения спектральной фазы, получаем ДГС образца световода GVD = - $d^2 \Delta \phi / d\omega^2 / L \times 2\pi c / \lambda^2$. Измерения проводились для разных пространственных мод, которые укладываются в один интервал погрешности. Мощность заводимого в волокно излучения поддерживалась такой, чтобы избежать нелинейных эффектов (контроль проводился по спектру выходного излучения). Была измерена дисперсия групповых скоростей для нашего световода с диаметром сердцевины 8.2 мкм в районе длины волны 800 нм, которая составила 150±15 пс/(нм км) (рис.3.2.1.б). Полученное значение хорошо соотносится с результатами измерения ДГС для стандартного телекоммуникационного световода с NA = 0.14 [116]. Дисперсия на длине волны 650 нм была оценена с помощью линейной интерполяции полученных данных для области 800 нм, что дало оценку 310±35 пс/нм/км. Затем была построена кривая дисперсии (рис.3.2.1.б) для нашего одномодовго волокна с диаметром сердцевины 8.2 мкм и , NA = 0.14. Была использована библиотека функций математического комплекса matlab для вычисления дисперсии волокон со ступенчатым профилем показателя преломления.



Рис.3.2.2. Кросс-корреляция импульсов накачек при взаимодействии в среде (стеклянная пластинка) не обладающей комбинационными резонансами. КАРСсигнал записанный без световода (зеленые точки) и после распространения импульсов по световоду (красные точки), сплошные кривые показывают аппроксимацию гауссовой функцией

Используемые в схеме КАРС-спектрометра решеточные стретчеры создают такую фазовую модуляцию импульса накачки, при которой коротковолновые составляющие спектра импульса опережают длинноволновые (отрицательный линейный чирп). С другой стороны измерение ДГС световода на длинах волн импульсов накачек показало, что излучение в волокне распространяется в области нормальной дисперсии. Таким образом, после распространения в волноводе модуль линейного чирпа уменьшается, а импульсы становятся короче. Влияние ДГС световода на длительности импульса было продемонстрировано при записи нерезонансного КАРСсигнала из кварцевого стекла после распространения импульсов накачки по световоду (рис.3.2.2). Как было отмечено выше, зависимость нерезонансного сигнала от времени задержки между импульсами соответствует кросскорреляционной функции импульсов. Ширина кросскорреляционной функции импульсов после распространения по световоду заметно меньше - 12.3 пс (красная линия на рис.3.2.2), чем без волокна – 15.7 пс (зеленая линия на рис.3.2.2). Измерения позволяют оценить длительности импульсов накачек после световода - 5.0 пс и 10.1 пс на длинах волн 647 и 805 нм, соответственно, тогда как перед световодом эти значения составляли 6.4 пс и 12.8 пс.



Рис.3.2.3. КАРС спектры полистирола (синие точки), полученные без световода (а) и с использованием доставки излучения по световоду (б), красные кривые представляют численный расчет этих спектров.

Далее были проведены эксперименты по КАРС-спектроскопии тестового образца (как и в параграфе 3.1 в качестве пробного материала использовалась пластинка из полистирола) с использованием сверхкоротких чирпированных импульсов.

Проведено сравнение записанных спектров КАРС тестового образца при осуществлении транспортировки импульсов накачки через световод (рис.3.2.3.б) и прямой фокусировки излучения в образец (рис.3.2.3.а). Сплошными кривыми численного расчета КАРС-спектров, представлены результаты включающие информацию о положениях, ширинах и интенсивностях комбинационно-активных линий полистирола, а также известные параметры излучения. Уменьшение модуля чирпа импульсов после распространения по световоду приводит к ухудшению спектрального разрешения методики - близкорасположенные слабые резонансы на частотах, например на 2980 см⁻¹ и 3010 см⁻¹ (рис.3.2.3) становятся неразличимыми. Ширина узкого резонансного пика на 3052 см⁻¹ увеличивается с 28 см⁻¹ до 36 см⁻¹, что также связано с уменьшением спектрального разрешения до 20-25 см⁻¹ по нашим оценкам. В целом качество получаемых спектров остается достаточным для проведения качественных и количественных исследований материалов со сложным комбинационно-активным откликом.

Таким образом, в нашей работе показано, что одномодовый световод с твердотельной сердцевиной диаметром 8.2 мкм может быть использован для доставки фазово-модулированных импульсов накачки в схеме спектроскопии когерентного комбинационного рассеяния с фазово-модулированными импульсами, проведенные эксперименты и численный анализ позволили оценить спектральное разрешение методики.

В первой части параграфа мы развивали методику доставки излучения для осуществления невозмущающей спектроскопии когерентного комбинационного рассеяния света биологических тканей, а его вторая часть посвящена передаче по оптическому волокну мощных сверхкоротких лазерных импульсов для реализации фотохирургии биологических тканей. В работе мы экспериментально продемонстрировали, что полое ФК волокно с большим диаметром сердцевины позволяет в волноводном формате доставлять и компрессировать во времени инфракрасные высокоинтенсивные лазерные импульсы, что может найти приложения в оптической хирургии, и частности, нейрохирургии.

Структура, использованного в наших экспериментах полого ФК волокна, включает в себя оболочку в виде периодической гексагональной фотонно-

- 82 -

кристаллической структуры и полую заполненную воздухом сердцевину диаметром 15 мкм. Волноводная сердцевина была сформирована при изготовлении (вытяжке) за счет извлечения 19 структурных элементов (капилляров) из центральной части Подобный световод поддерживает волноводное распространение волновода. низкими за формирования излучения с потерями счет В периодически структурированной оболочке фотонно-запрещенных зон, которые определяют волокна [223]. Структура использованного в наших области пропускания экспериментах полого ФК волокна поддерживает область пропускания с центром на длине волны 1060 нм, что является удобным для эффективной доставки импульсов иттербиевого лазера (штрих-пунктирная линия на рис.3.2.4.а). Развитие в последние годы мощных, компактных, полностью волоконных систем на базе иттербиевых технологий генерации микроджоулевых фемтосекундных импульсов с высокой частотой повторения открывают большие перспективы для появления новых инструментов в медицинской оптике.

Благодаря низкому порогу пробоя и низкой нелинейности газа, заполняющего полую сердцевину, через полые фотонно-кристаллические волокна могут быть доставлены лазерные импульсы с высокой пиковой мощностью без искажения спектра [220]. Однако, сильная волноводная дисперсия в полых ФК волноводах может вызывать удлинение сверхкоротких лазерных импульсов, что ограничивает диапазон их приложений, основанных на нелинейно-оптических эффектах. Наш подход к решению данной проблемы основывается на использовании важного общего свойства дисперсии групповых скоростей волноводных мод полых ФК волокон, которая стремится к нулю в середине зоны пропускания и становится аномальной при увеличении длины волны. Чтобы наглядно продемонстрировать этот подход, мы использовали импульсы длительностью 100 фс на длине волны 1070 нм (сплошная линия рис.3.2.4.а) из оптического параметрического усилителя (ОПУ), на накачиваемого усиленными импульсами лазера на кристалле Ti:Sapphire (подробно описан в параграфе 2.3). На рисунках 3.2.4.6 и 3.2.4.в представлены карты XFROG этих импульсов на длине волны 1070 нм, записанные с использованием опорного импульса из Ti:Sapphire лазера с центральной длиной волны 795 нм и длительностью 50 фс. Карты XFROG получены для импульсов с начальным линейным чирпом -1500 фс² для случаев до и после прохождения полого ФК волокна. Из проведенных

измерений видно, что волоконная дисперсия растягивает импульс от начальной длительности 100 фс до 490 фс на выходе из волокна. Вычисленная из карт XFROG волоконная дисперсия имеет аномальный характер, что открывает возможности для простых схем компенсации исходного чирпа и получения коротких импульсов на выходе волокна.



Рис. 3.2.4. (а) Спектр пропускания полого ФК волокна (пунктирная линия), спектр импульса иттербиевого лазера (штрих-пунктир), спектр импульса из ОПУ (сплошная линия). (б) и (в) карты XFROG для зондирующего импульса, измеренные на входе и на выходе полого ФК волокна длиной 1 м с гексагональной структурой ФК оболочки и диаметром сердцевины 15 мкм. (в) Полученный из карт XFROG спектральный профиль ДГС волокна.

Для демонстрации возможности подобной компенсации с помощью волоконной дисперсии в исходные лазерные импульсы вносился чирп при помощи набора плоскопараллельных кварцевых пластинок общей длиной 16 см. Карта XFROG для растянутого таким способом исходного импульса с длиной волны 1070 нм из ОПУ до длительности 510 фс показана на рис 3.2.5.а. Временная огибающая и чирп растянутых импульсов, полученные из карт XFROG, показаны на рис 3.2.5.б.

Удлинение импульса в основном обусловлено линейным чирпом, величина которого оценена в 6540 фс². Полученный из карт XFROG спектр растянутых импульсов (сплошная линия на рис. 3.2.5.в) хорошо совпадает с непосредственным измерением спектра (заполненные кружки на рис. 3.2.5.в). Спектральная фаза этих импульсов, также полученная из измерений XFROG (пунктирная линия на рис. 3.2.5.в), показывает внесенный растяжением импульса параболический профиль фазы.



Рис.3.2.5 Характеризация лазерных импульсов на входе (а-в) и на выходе (г-е) полого ФК волновода: (а) и (г) – карты XFROG для (а) входящего и (г) выходящего из волокна импульса; (б) и (д) – временные огибающие (сплошные линии) и чирпы (пунктирные линии) для (б) входящего и (д) выходящего из волокна импульса; (в) и (е) – измеренные спектры(закрашенные кружки), спектры, восстановленные из карт XFROG (сплошные линии) и спектральные фазы (пунктир) для (в) входящего и (е) выходящего из волокна импульса.

Растянутые световые импульсы энергией около 0.8 мкДж заводились в отрезок полого ФК волновода длиной 21 см при помощи микрообъектива с числовой апертурой NA = 0.2. Для выбранных пара метров волокна и излучения В-интеграл был меньше единицы, где $B = 2\pi\lambda^{-1}\int n_2 I(z)dz \approx 0.5$, $\lambda = 1.05$ мкм- длина волны, n_2 3.2×10^{-19} см²/Вт - нелинейный показатель преломления воздуха, I(z) интенсивность излучения. Таким образом, эффекты, связанные с нелинейным набегом фазы, были пренебрежимо малы. Измеренная для импульсов на выходе из волокна карта XFROG (рис. 3.2.5.г) и восстановленный по ним профиль временной фазы (пунктир на рис. 3.2.5.д) показывают что большая часть линейной части входного чирпа была скомпенсирована дисперсией волокна, что восстановило длительность импульса до 110 фс и обеспечило пиковую мощность порядка 5 МВт при энергии импульса 0.55 мкДж. Временная огибающая импульса на выходе из полого ФК-волновода полученная из карты XFROG показана сплошной линией на рис. 3.2.5.д. Спектр и спектральная фаза (рис. 3.2.5.е) подтверждают, что нелинейнооптические эффекты были несущественными, что согласуется с нашей оценкой Винтеграла. Как можно заметить из рис. 3.2.5.д и рис. 3.2.5.е нескомпенсированная часть фазы обусловлена дисперсией высших порядков полого ФК волокна.

Сжатый по времени импульс на выходе из ФК волокна коллимировался, а затем фокусировалось на срез тканей головного мозга мыши парой асферических линз с числовой апертурой 0.55 (рис. 3.2.6.а). Фокусировка такого пучка в пятно с диаметром 3-5 мкм дает оценки интенсивности 30-70 ТВт/см² и потока энергии 3-7 кДж/см². Эти значения потока энергии более чем на два порядка превосходят порог пробоя прозрачного широкозонного диэлектрика, такого как плавленый кварц [224]. Поля с интенсивностями такого уровня достаточны для широкого круга биомедицинских приложений, включая мультифотонную микроскопию [13,57], высокоточную лазерную хирургию [225,226], оптическую гистологию [47], фотоперфорацию клеточных мембран [227] или фотостимуляцию кальциевого отклика [228]. На рис. 3.2.6.6 представлено изображение области фоторазрушения в срезе ткани мозолистого тела головного мозга мыши.



Рис.3.2.6 Схема эксперимента по фоторазрушению тканей головного мозга при помощи доставленных по полому ФК волокну лазерных импульсов. Ti:S – лазерный резонатор на кристалле Ti:Sapphire с пассивной синхронизацией мод; МПУ – многопроходный усилитель, ОПУ – оптический параметрический усилитель, SP – набор кварцевых пластинок, ДЗ – дихроичное зеркало, ФК-световод - полое фотоннокристаллическое волокно, АЛ – асферическая линза, образцом служит срез головного мозга мыши, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель для регистрации третьей гармоники. На вставке фотография области вызванного сверхкороткими лазерными импульсами фоторазрушения в мозолистом теле на срезе головного мозга мыши.

Таким образом, в данном параграфе мы продемонстрировали, что световод с твердотельной сердцевиной может быть использован для доставки лазерного излучения для реализации КАРС-спектроскопии с фазово-модулированными импульсами со спектральным разрешением около 20 см⁻¹. Показано, что полое ФК волокно с увеличенной сердцевиной позволяет в волоконном формате доставлять по заполненной воздухом сердцевине сверхкороткие лазерные импульсы в ближнем ИК диапазоне, что может найти место для нейрохирургических приложений. Мы продемонстрировали, что полое ФК волокно с диаметром сердцевины 15 мкм в области аномальной дисперсии может сжимать пречирпированные импульсы микроджоулевого уровня с центральной длиной волны 1070 нм от начальных 510 фс до 110 фс, обеспечивая тем самым пиковую мощность порядка 5 МВт на выходе из волокна, что позволяет осуществить локальное фоторазрушение тканей головного мозга.

- 87 -

§3.3 Генерация перестраиваемых по частоте и длительности сверхкоротких импульсов с использованием микроструктурированных световодов и нелинейных кристаллов для КАРС-микроскопии

Лазерные системы основе усиленных фемтосекундных импульсов на применяются реализации различных методик нелинейно-оптической для спектроскопии. Преимущества использования высокоэнергетичных импульсов ярко проявляются при осуществлении исследований объектов за один лазерный импульс [169,209]. Однако, низкая тактовая частота следования импульсов (около 1 кГц) является фундаментальным ограничением сопряжения таких систем со схемами нелинейно-оптической сканирующей микроскопии. Использование задающих генераторов фемтосекундных импульсов с мегагерцовой частотой повторения является приоритетным направлением в схемах сканирующей микроскопии, например, в случае ДФП-микроскопии высокая частота импульсов позволяет уменьшить время накопления сигнала на одном пикселе до 1 мкс и реализовывать запись до нескольких кадров в секунду. Развитие компактных многофункциональных лазерных источников сверхкоротких лазерных импульсов с высокой частотой повторения является важной задачей для продвижения и практического применения новейших методик нелинейно-оптической визуализации и микроскопии.

Одним из методов развития лазерных источников является увеличение длины резонатора, что позволяет генерировать сверхкороткие импульсы с энергиями до нескольких десятков наноджоулей [229,230]. Как было показано в параграфах 2.1 и 2.2, использование этого подхода позволило реализовать фемтосекундный генератор на кристалле Cr:forsterite с энергий в импульсе 20 нДж и частотой повторения 20 МГц. далее генерируемые импульсы испытывали спектрально-временное преобразование в МС световодах. Разработанная платформа хорошо подходит для дальнейшего развития лазерной системы для целей микроскопии на основе нелинейно-оптических процессов когерентного комбинационного рассеяния света, генерации лазерно-индуцированной двухфотонной оптических гармоник, флуоресценции [183,184]. Характерная длительность генерируемых перестраиваемых спектрально-ограниченных импульсов такой системы составляет менее 60 фс, что соответствует ширине спектра более 240 см⁻¹. Столь широкополосное излучение не позволяет эффективно проводить спектроскопию твердых тел и жидкостей методами комбинационного рассеяния с когерентного необходимым спектральным разрешением. В параграфах 3.1 и 3.2 для решения этой задачи было предложено осуществить фазовую модуляцию импульсов накачки, что позволило возбуждать и комбинационные зондировать близко расположенные резонансы. Здесь ΜЫ предлагаем другие подходы для увеличения селективности и спектрального разрешения КАРС-спектроскопии, основанные на методах спектральной компрессии сверхкоротких импульсов в процессах нелинейно-оптических преобразований в МС световодах и нелинейно-оптических кристаллах.



Рис.3.3.1. Схема экспериментальной установки: ОИ, оптический изолятор; $\lambda/2$, полуволновая пластина; Л, линза; Д3, дихроичное зеркало; МО, микрообъектив; ФНЧ, фильтр низких оптический частот; ФВЧ, фильтр высоких оптический частот, О, образец; ИК спек, спектрометр ИК диапазона; МСК, модуль спектральной компрессии импульсов; ПДП, поляризационная делительная пластинка. Вставка вверху: поперечные сечение двух используемых МС световодов, схема модуля спектральной компрессии фемтосекундных импульсов; вставка внизу: типичная область перестройки ИК импульсов в МС световоде 1.

Предсказание существования явлении спектральной компрессии отрицательно чирпированного светового импульса при распространении в оптическом волокне

относится к 1993 году [231]. Первые эксперименты по спектральной компрессии фемтосекундных импульсов в световодах были поставлены только в 2000 году [114]. Основной причиной уменьшения ширины спектра фазово-модулированного импульса при распространении в световоде является самовоздействие в нелинейной среде, приводящее к фазовой самомодуляция (ФСМ). Во временном представлении объяснение данного явления достаточно наглядно и понятно. В случае отрицательно чирпированного импульса его синие спектральные компоненты сосредоточены на фронте, а красные на его хвосте. Как известно, действие ФСМ на импульс с гауссовой огибающей проявляется в отстройке мгновенной частоты импульса в различных его временных слоях [116], таким образом, что на фронте импульса ФСМ стремится уменьшить мгновенную частоту, а на хвосте – увеличить. В итоге происходит компенсация наведенного на импульс линейного чирпа и перекачка энергии с крыльев спектра импульса в его центральную часть. При правильном подборе длины световода, величины чирпа и мощности излучения накачки на выходе из волокна формируется почти спектрально ограниченного импульс с узким спектром [114]. Данный параметрический процесс обеспечивает теоретическую возможность преобразования излучения с эффективностью по энергии близкой к единице, так как обычно потери в световоде очень маленькие. Предел спектральной компрессии определяется дисперсией, протяженностью и нелинейностью волокна, потому что при малых интенсивностях ФСМ перестает "перекачивать" энергию. В стандартном телекоммуникационном одномодовом световоде с диаметром сердцевины 8.2 мкм дисперсия мало отличается от дисперсии материала, из которого сделана сердцевина волокна, что ограничивает их применение. Используя МС-волноводы, можно контролировать положение нуля дисперсии групповых скоростей, коэффициент нелинейности и тем самым подбирать оптимальные условия для компрессии излучения [115].

Эксперименты по КАРС-спектроскопии со спектрально сжатыми импульсами проводились на лазерной системе, включающей фемтосекундный генератор на кристалле Cr:forsterite и MC световоды (рис.3.3.1). Излучение из лазера делилось на два плеча: в одном происходило формирование перестраиваемых импульсов стоксова излучения ($\lambda_s = 1300 - 1800$ нм, нижняя вставка к рис.3.3.1) за счет солитонного самосдвига частоты (ССЧ) в MC световоде 1, в другом плече спектрально

компрессировались импульсы накачки $\lambda_p = 1250$ нм) в МС световоде 2. Схема спектрального сжатия импульсов в фотонно-кристаллическом волокне включала специально подобранный световод и призменный компрессор (верхняя вставка на рис.3.3.1). Излучение из МС световода 1 очищалось спектральными фильтрами и сводилось со спектрально компрессированными импульсами на дихроичном зеркале, тем самым формируя бигармоническую накачку для КАРС-спектроскопии. В зависимости от исследуемого объекта импульсы фокусировались микроскопными объективами с различным увеличением и числовой апертурой. Энергии в импульах накачки и стокса составляли около 1 нДж, при этом интенсивность излучения в фокусе излучения диаметром 4 мкм составляла до 2×10^{11} Вт/см². Генерирующийся нелинейный сигнал (в области 850 – 1100 нм) выделялся по спектру при помощи оптических фильтров высоких частот, полосовых фильтров и регистрировался ИК спектрометром Solar SDH-IV с охлаждаемой линейкой InGaAs.



Рис.3.3.2. Динамика спектральной компрессии импульса в зависимости от его энергии в МС световоде с диаметром сердцевины 5 мкм длинной 7 см (а) и 20 см (б). (в) Изменение ширины спектра импульса в световодах различной протяженности. (г) Сжатие спектра в 3.5 раза в световоде с диаметром 5 мкм при энергии 3.2 нДж, исходный спектр, пунктирная линия, сжатый – сплошная линия.

Плечо, в котором формируется импульс стоксова излучения, содержит аттенюатор, МС волокно 1, систему заведения и вывода излучения из волновода, поляризатор и фильтры. Аттенюатор автоматизирован с целью обеспечения плавной перестройки энергии и осуществления стабилизации энергии в волокне на длительных промежутках времени. Обратная связь стабилизации осуществлялась при помощи анализа спектра выходного излучения из волокна, построенного при помощи призмы на экране ПЗС камеры.

В другом плече перед спектральным сжатием импульсы на длине волны 1250 нм обладали длительностью 70 фс и спектральной шириной 33 нм. Призменный стретчер формировал отрицательный чирп у импульсов накачки (около -7600 фс²), растягивая их до 300 фс, после чего осуществлялось заведение излучения в МС световод 2. Для подбора наилучших условий компрессии были опробованы световоды с различными диаметрами сердцевины (5 и 7 мкм) и разной протяженностью (7, 10 и 20 см). На рисунке 3.3.2 приведены результаты компрессии спектра импульса накачки в ФКсветоводе с диаметрами сердцевины 5 мкм и 7 мкм, а также их различной протяженностью: 7 см, 10 см и 20 см. Двумерные карты (рис.3.3.2.а и 3.3.2.б) показывают изменение спектра излучения в волноводе при различных энергиях распространяющегося импульса. При увеличении энергии в импульсе сначала происходит сжатие спектра до предельного значения, a затем генерация широкополосного излучения. В длинных световодах (красная линия на рис.3.3.2.б.) возможно достигнуть предельного сжатия при меньших энергиях накачки, тогда как волокна с большой сердцевиной (диаметром 7 мкм, зеленая линия на рис.3.3.2.в) позволяют спектрально компрессировать более мощные импульсы. В экспериментах максимально полученный коэффициент сжатия спектра импульса равен 3.7, что соответствует компрессии спектра до 10 нм (рис.3.3.2.г). Для достижения большего коэффициента компрессии необходимо сильнее чирпировать входной импульс, а также использовать более протяженные волокна. Оценки показывают, что для достижения ширины линии порядка 3 нм, необходимо предварительно чирпировать импульс до 1 пикосекунды [231]. Энергия излучения сжатого по спектру импульса накачки для спектроскопии КАРС составляла от 1 до 2.5 нДж в зависимости от используемого световода.

Таким образом, в МС световоде нами было достигнуто спектральное сжатие в 3.7 раза фемтосекундных импульсов на длине волны 1.25 мкм до спектральной ширины 65 см⁻¹, эти импульсы с энергией от 1 до 2.5 нДж далее служили излучением накачки в схеме спектроскопии когерентного комбинационного рассеяния света. Реализованная схема на базе двух волоконных преобразователей излучения была в дальнейшем использована для проведения КАРС-микроскопии и характеризации нелинейно-оптических свойств поликристаллической пленки синтетического алмаза (параграф 3.4).

Вторая параграфа дальнейшему нашей часть посвящена развитию фемтосекундной лазерной системы с использованием МС световода, генерирующие перестраиваемые импульсы для схемы спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света. Основная идея состоит в спектральной конверсии в видимую область перестраиваемого ИК излучения в процессе удвоения частоты в нелинейнооптических кристаллах. Такой подход позволяет расширить область перестройки излучения и резко повысить чувствительность регистрации полезного нелинейного сигнала за счет использования эффективных фотоэлектронных умножителей в видимой области спектра (ФЭУ). Другим ключевым моментов в этом подходе является возможность осуществлять спектрально-временное управление сверхкороткими импульсами в процессе удвоения оптической частоты в нелинейных кристаллах, в частности реализовывать спектральную компрессия импульсов на частоте второй гармоники. Как отмечалось ранее, спектральное сужение импульсов накачки является важным фактором увеличения селективности и чувствительности методики КАРС-микроскопии [10,117,118]. Кристалл ниобата лития с периодической доменной структурой (Periodically Poled Lithium Niobate (PPLN)), обладающий нелинейностью подходящей высокой дисперсией (сильная ДГС И ДЛЯ фундаментальной частоты на 1.25 мкм и второй гармоники на 0.63 мкм), а периодическая структура препятствует разбеганию взаимодействующих пучков, все эти достоинства кристалла предопределили его использование для генерации второй гармоники излучения Cr:forsterite лазера с длиной волны 1.25 мкм. В качестве нелинейно-оптических элементов для преобразования перестраиваемого излучения в диапазоне в широком диапазоне 1.3-1.8 мкм, генерируемого в МС волокне, были использованы кристаллы трибората лития (LBO) длиной 2 и 20 мм (рис.3.3.3),

- 93 -

обладающие широким окном синхронизма процесса ГВГ от 1.3 до 2.8 мкм, а также сильной нелинейностью.

Фемтосекундное излучение Cr:forsterite лазера удваивалось по частоте в кристалле PPLN с периодом структуры 10.9 мкм, генерируемые импульсы на длине волны 625 нм далее использовались в схеме КАРС-спектроскопии в качестве излучения накачки (рис.3.3.3). Непреобразованное в PPLN кристалле ИК излучение отделялось дихроичным зеркалом и заводилось в МС световод для формирования перестраиваемых ИК импульсов в диапазоне 1300 – 1800 нм. Генерируемые в МС световоде перестраиваемые импульсы также затем удваивались по частоте в кристалле LBO, вырезанном вдоль плоскости xz (рис.3.3.4). Сформированные импульсы накачки в видимой области сводились на дихроичном зеркале и фокусировались в образец с помощью микроскопного объектива. Нелинейный сигнал выделялся по спектру при помощи оптических фильтров высоких частоты, полосовых фильтров (или монохроматора) и регистрировался на ФЭУ.



Рис.3.3.3. Схема экспериментальной установки: ОИ, оптический изолятор; $\lambda/2$, полуволновая пластина; Л, линза; PPLN, LiNbO₃ кристалл с регулярной доменной структурой; Д3, дихроичное зеркало; МО, микроскопный объектив; оптический ФНЧ, фильтр низких оптический частот; ФВЧ, фильтр высоких оптический частот, О, образец; Т, телескоп; М, монохроматор; ФЭУ, фотоэлектронный умножитель. Вставка вверху: поперечное сечение МС световода; вставка внизу: типичная области перестройки ИК излучения, формируемого в МС световоде.

Ранее было показано, что методика удвоения частоты коротких импульсов, формируемых в такого рода волоконных лазерных системах, является компактным и удобным решением для реализации перестраиваемого по частоте источника импульсов [121]. В нашей работе продемонстрировано, что помимо перестройки спектра импульсов удается управлять и их длительностью, путем оптимизации условий фокусировки изучения в нелинейный кристалл и подбора его длины. Для каждой длины волны импульсов, формируемых в процессе солитонного самосдвига частоты в МС-волокне, может быть подобран угол φ (угол между волновым вектором накачки и осью *y*, см рис.3.3.4) так, чтобы осуществить согласованное по фазе преобразование излучения накачки во вторую гармонику I типа (о + о \rightarrow е) (пунктирная линия на рис.3.3.5.6).



Рис.3.3.4. Диаграмма процесса ГВГ I типа о-о->е для вырезанного в плоскости xz кристалла LBO: Р - поле накачки, SH - вторая гармоника, φ - угол между волновым вектором накачки и осью у

На рисунках 3.3.5.а и 3.3.5.6. представлены спектры импульсов на удвоенной частоте, сформированных в системе, включающей фемтосекундный лазерный источник, волоконный преобразователь частоты и нелинейно-оптический кристалл LBO толщиной 2 мм (а) и 20 мм (б). Толстый кристалл (20 мм) позволяет преобразовывать излучение с длинами волн 1400-1500 нм во вторую гармонику с эффективностью около 40%, формируя импульсы в диапазоне 690 – 760 нм с энергиями до 0.6 нДж. Спектральная компрессия реализуется в данном случае за счет эффективного почти вырожденного трехволнового процесса суммирования частот: $(\omega_0-\delta)+(\omega_0+\delta)=2\omega_0$, идущего параллельно с прямым процессом удвоения частоты

 $\omega_0 + \omega_0 = 2\omega_0$. В результате в случае длинного нелинейного кристалла спектральная яркость импульсов с удвоенной частотой стала сравнима со спектральной яркостью солитонов на выходе из МС-волокна. Средняя мощность излучения для импульсов с длинами волн 690 – 760 нм была около 11 мВт. Вне этой спектральной области мощность постепенно понижалась до 5 мВт для импульсов на длине волны 860 нм. Тонкий кристалл (2 мм) генерировал излучение второй гармоники с мощностью до 4 мВт в диапазоне 690-760 нм и до 1.8 мВт на длине волны 860 нм. Заметим, что могут сверхкороткие импульсы В данном спектральном диапазоне быть непосредственно сформированы в МС-волокие с малой сердцевиной и высокой нелинейностью [232], однако, энергия генерируемых таким образом импульсов гораздо меньше (около 10-50 пДж), чем продемонстрировано в нашей работе.



Рис.3.3.5. Спектры импульсов вторых гармоник, генерируемых в кристалле LBO длиной (a) 2 мм и (б) 20 мм, при накачке формируемыми в МС-волокне перестраиваемыми солитонными импульсами. Пунктирной линией на рисунке (б) показан угол фазового согласования φ для процесса ГВГ в кристалле LBO, как функция длины волны солитона (верхняя ось абсцисс) и импульса второй гармоники (нижняя ось абсцисс).

Длительность импульса второй гармоники, генерируемой в кристалле LBO, может изменяться при варьировании длины нелинейного кристалла, жесткости фокусировки и центральной длины волны формируемого в МС-волокне солитона. Отсутствие точного согласования групповых скоростей *u*_p и *u*_{SH} импульсов накачки и гармоники при распространении в нелинейном кристалле приводит к увеличению длительности генерируемого импульса гармоники по следующему закону [10,117]:

 $\tau_{_{SH}} \approx \sqrt{\tau_{_{p}}^{2}/2 + \theta^{2}}$, где $\theta = l_{_{int}}(u_{_{p}}^{-1} - u_{_{SH}}^{-1})$ - время разбегания импульсов на длине взаимодействия, $\tau_{\rm p}$ - длительность накачки, $l_{\rm int} = \min(L, b)$ - длина взаимодействия, L длина нелинейного кристалла, $b = 2\pi w_0^2/\lambda_0$ - конфокальный параметр, λ_0 - длина волны накачки, и w₀ - радиус перетяжки пучка накачки. На рисунке 3.2.6.6. пунктирными линиями представлены рассчитанные длительности импульса второй гармоники как функции длины волны накачки (и гармоники) для случаев тонкого (линия 1, *L* = 2 мм) и толстого (линия 2, *L* = 20 мм) кристаллов. Материальная дисперсия кристалла была включена в расчет через формулы Селмейра. В случае тонкого кристалла была использована линза с фокусным расстоянием f=7.5 см, что дает конфокальный параметр b = 3.8 мм для длины волны $\lambda_0 = 1500$ нм. В этом режиме L < b и $\tau_{\rm SH}$ близко ко времени разбегания импульсов θ , демонстрируя слабую зависимость τ_{SH} от длины волны λ (кривая 1 на рис.3.3.6.б). В случае толстого кристалла была использована линза с f=15 см, что дает b = 13.5 мм для $\lambda = 1500$ нм, при этом τ_p много меньше времени разбегания импульсов θ и длительность гармоники $\tau_{\rm SH}$ приблизительно равно $\lambda_{\rm SH} = b(u_{\rm p}^{-1} - u_{\rm SH}^{-1})$, что приводит к сильной зависимости длительности $\tau_{\rm SH}$ от длины волны λ из-за дисперсии нелинейного кристалла (кривая 2 на рис.3.3.6.б)



Рис.3.3.6. (а) Автокорреляционная функция импульсов второй гармоники на длине волны 700 нм (линия 1) и 790 нм (линия 2) на выходе из кристалла LBO толщиной (линия 1) 2 мм и (линия 2) 20 мм. (б) Длительность импульсов второй гармоники как функция длины волны накачки (верхняя ось абсцисс) и второй гармоники (нижняя ось абсцисс): показано сравнение экспериментальных данных для тонкого (L = 2 мм, кружки) и толстого (L = 20 мм, квадраты) кристаллов, а также теоретический расчет для тонкого (пунктирная линия 1) и толстого (пунктирная линия 2) кристаллов.

Автокорреляционные функции спектрально преобразованных импульсов были измерены при помощи кристалла бета-бора бария (BBO) толщиной 0.5 мм. Измеренная автокорреляция гармоники из тонкого кристалла LBO на длине волны 700 нм (кивая 1 на рис.3.3.6.а) может быть аппроксимирована гауссом с FWHM (ширина по полувысоте) 73 фс. В случае толстого кристалла генерируются импульсы с длительностью от 210 до 590 фс в диапазоне длин волн 700 – 820 нм. На рисунке 3.3.6.а кривой 2 показана автокорреляционная функция для второй гармоники из толстого кристалла на длине волны 790 нм, ширина которой составляет 580 фс. Была построена экспериментальная зависимость длительности импульсов второй гармоники от длины волны накачки для тонкого (точки на рис.3.3.6.б) и толстого (квадраты на рис.3.3.6.б) кристаллов LBO. Результаты прямых измерений хорошо соответствуют теоретическим предсказаниям (пунктирные кривые на рис.3.3.6.б), показывая, что длительность импульсов второй гармоники может контролируемо изменяться от 70 до 600 фс.

Другая возможность управления спектральными и временными профилями сверхкоротких импульсов в процессе удвоения частоты была продемонстрирована нами в кристалле ниобата лития с периодической доменной структурой (PPLN) с размерами 0.5x0.5x1.0 мм. В типичных условиях экспериментов мы использовали импульсы Cr:forsterite фемтосекундного генератора на длине волны 1.25 мкм, с энергией порядка 10 нДж и спектральной шириной около 240 см⁻¹. Эти импульсы заводились в волноводный канал PPLN кристалла с периодом структуры 10.9 мкм. В результате нелинейно-оптического взаимодействия в кристалле генерируются импульсы на длине второй гармоники 623 нм с эффективностью порядка 35% и обуженной спектральной шириной линии порядка 60 см⁻¹. Далее эти спектрально узкие импульсы могут выступать в качестве излучения накачки или пробной волны в схемах КАРС-спектроскопии.

Управление амплитудно-фазовыми характеристиками импульсов в наших экспериментах достигалось за счет чувствительности условий фазового согласования генерации второй гармоники в PPLN-кристалле к нелинейному фазовому сдвигу, сформированному в нелинейном кристалле полем накачки, а также процессам истощения накачки [10,233]. Из-за фазовой самомодуляции и фазовой кроссмодуляции импульсов на частоте второй гармоники, фазовое рассогласование между излучением накачки на основной частоте и его второй гармоникой становится неоднородным в течение длительности импульсов и времени их разбегания [234], что приводит к формированию на выходе PPLN кристалла двойного импульса на удвоенной частоте излучения накачки.



Рис.3.3.7. Данные автокорреляционных измерений (а, б, в) импульсов на частоте второй гармоники на выходе из PPLN кристалла при мощности накачки основного излучения 5 нДж (а), 8.5 нДж (б) и 10 нДж (в) при помощи методики интерференционной автокорреляции: экспериментальные данные представляют точки, а аппроксимация представлена пунктирной линией. Наилучшие результаты аппроксимации получаются для пары импульсов С гачссовой формой гиперболического синуса с длительностями порядка 180 фс, при этом временной промежуток между импульсами составляет 400 фс, а отношение их амплитуд может меняться от 1:10 до 1:3.

Временная структура световых импульсов характеризовалась с помощью автокорреляционных измерений в кристалле ВВО длиной 0.5 мм в схеме, аналогичной интерферометру Майкельсона (нелинейная автокорреляционная интерферометрия). На рис.3.3.7.а-в представлены полученные автокорреляционные функции импульсов второй гармоники, генерируемых в PPLN кристалле для различных уровней энергий импульсов накачки на длине волны 1.25 мкм. Как можно видеть из этих измерений, возрастание пиковой мощности импульсов накачки приводит к искажению временного профиля и формированию явной и хорошо различимой двух- и трехимпульсной структуры. На рисунке 3.3.7.6 представлен

случай формирования двух субимпульсов на частоте второй гармоники, каждый из которых имеет гауссову форму с шириной по полувысоте порядка 180 фс, при этом соотношение импульсов по амплитуде около 1:7, а временной интервал между ними порядка $\tau_{\rm p} \approx 400$ фс.

Импульсы с двухпичковой временной структурой позволяют разделить во времени процессы возбуждения и зондирования комбинационных колебаний в схемах, характерных для КАРС-спектроскопии с временным разрешением. Первый импульс из пары служит в качестве импульса накачки, а второй в качестве зондирующего импульса, следующий с некоторой временной задержкой. Таким образом, продемонстрированная возможность управления временной огибающей импульсов в процессе удвоения частоты в PPLN кристалле позволяет реализовать методики время разрешенного подавления нерезонансного сигнала в схеме КАРСспектроскопии долгоживущего комбинационного отклика оптических фононов [168].

Таким образом, в работе нами продемонстрировано спектральное сжатие в МС световоде фемтосекундных импульсов от Cr:forsterite лазера на длине волны 1.25 мкм до 65 см⁻¹ (коэффициент сжатия - 3.7), что важно для управления шириной линии волны накачки в схемах спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света. Использование нелинейно-оптических кристаллов позволило расширить область используемых длин волн фемтосекундной системы в видимый диапазон спектра. Показано, что солитонный самосдвиг частоты в МС-волокнах, накачиваемых фемтосекундным излучением лазера на кристалле хром форстерита, может быть совмещен с процессом генерации второй гармоники в нелинейно-оптическом кристалле, что позволяет получить импульсы с частотой повторения 20 МГц, варьируемой длительностью от 80 до 580 фс и перестраиваемой длиной волны в диапазоне от 680 до 1800 нм. Реализованная лазерная система позволяет генерировать перестраиваемые по длине волны световые импульсы со средней мощностью до 10 мВт, что является достаточным уровнем для схем когерентной микроспектроскопии комбинационного рассеяния света.

§3.4 Трехмерная визуализация распределения плотности когерентных оптических фононов в алмазной пленке с помощью неусиленных сверхкоротких импульсов

Алмаз является уникальным физическим объектом, используемым во многих областях оптики и фотоники. Динамика кристаллической решетки алмаза хорошо изучена, и как идеальная модельная система широко используется в физике твердого тела. Благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как большая ширина запрещенной зоны, физическая и химическая стойкость, совместимость С биологическими тканями, алмазные структуры находят широкое применение в нелинейной оптике сверхкоротких импульсов, квантовой оптике и информатике, а также в качестве биомаркеров [235-238]. Алмазная решетка обладает сильным электрон-фононным взаимодействием, проявляющимся в большом сечении процесса комбинационного (рамановского) рассеяния света на оптических фононах решетки. Диагностику таких материалов очень удобно проводить по спектрам рамановского рассеяния света. Методики когерентного комбинационного рассеяния позволяют радикально повысить чувствительность регистрации, тем самым открывая путь к макроскопических объектов экспресс диагностике с микроскопическим пространственным разрешением.

В данном параграфе продемонстрировано возбуждение оптических фононов в искусственной алмазной пленке толщиной 20 мкм, сформированной методом химического газофазного осаждения (CVD), с использованием техники КАРСмикроскопии, что может служить удобным протоколом для считывания фононного возбуждения в устройствах оптической памяти, основанных на алмазоподобных материалах. Измерения оптических фононов синтетического алмаза на основе методик КАРС-спектроскопии также позволяет контролировать локальное качество пленок синтетического алмаза, а также технологию их роста [239–241].

Для практического решения задач спектроскопии и микроспектроскопии долгоживущих оптических фононов были использованы немного разные подходы на основе уже описанных ранее двух лазерных систем. Общей платформой обеих систем

фемтосекундных импульсов на кристалле Cr:forsterite служит генератор И перестраиваемый источник сверхкоротких импульсов на основе явления солитонного самосдвига частоты в МС световодах. Первый подход заключается в использовании ИК импульсов накачки в диапазоне 1.25 – 1.80 мкм для проведения КАРСспектроскопии (рис.3.4.1.а). К преимуществам схемы КАРС-спектросокпии с ИК импульсами можно отнести возможность диагностики качества материала для полупроводниковых микроструктур или микросхем на базе кремния или арсенида галлия, которые непрозрачны в видимой области спектра. Вторая реализуемая методика на основе когерентного комбинационного рассеяния света направлена на получение экспресс изображений микроскопических объектов и структур, поэтому быстродействие является одним из главных приоритетов в решении данной задачи. Для радикального увеличения чувствительности методики КАРС-спектроскопии в этом случае используются удвоенные по частоте импульсы накачек (рис.3.4.1.б). Кроме того, формирование импульса на частоте второй гармоники со специфическим профилем огибающей позволяет резко поднять спектральную селективность данного подхода. По-существу, на основе когерентного комбинационного рассеяния света нами была реализована схемы спектрометра и микроскопа, детали которых описаны ниже.



Puc.3.4.1. КАРС-спектрометра КАРС-микроскопа Схемы *(a)* u (б) для исследования оптических фононов в средах, обладающих кристаллической структурой. Обозначения на рисунках и подробное описание установок можно найти в параграфе 3.2.

Реализованный КАРС-спектрометр, работающий с импульсами накачки инфракрасного спектрального диапазона (1.25 – 1.8 мкм), представлен на рисунке 3.4.1.а. (см. также детальное описание в параграфе 3.2). В первом плече свет заводится в МС световод 1 для формирования перестраиваемых по частоте фемтосекундных импульсов, являющихся стоксовым полем. Во втором плече происходит формирование поля накачки и зондирующего излучения. Спектральное сужение лазерного излучения из-за фазовой самомодуляции в МС световоде 2 позволяет улучшить спектральное разрешение КАРС-спектроскопии. Степень спектральной компрессии 3.7 обеспечивает адекватный уровень спектрального разрешения (около 65 см⁻¹) для решаемых в этих экспериментах задач. Сформированное таким образом излучение с суженым спектром использовалось одновременно в качестве накачки и зондирующего излучения в схеме КАРС. Фокусировка импульсов накачки и коллимация полезного сигнала производились микроскопными объективами ЛОМО x20 с числовой апертурой NA = 0.4 в пятно диаметром около 3-4 мкм, а пиковая интенсивность составляла до 3×10¹¹ Bт/см². Энергии импульсов накачек около 1 нДж, а длительности 50 и 300 фс, соответственно. Генерируемый нелинейно-оптический сигнал на длине волны около 1.05 мкм отделялся от засветки и возбуждающих импульсов спектральными фильтрами, после чего записывался ИК спектрометром Solar SDH-IV с охлаждаемой InGaAs-линейкой.

В элементарной ячейке кристаллической структуры алмаза содержится два атома углерода, что соответствует O_k^7 группе пространственной симметрии. Данная пространственная симметрия, формирует трижды вырожденный центрозонный фонон $\Gamma^{(25+)}$ (F_{2g}). Процесс спонтанного комбинационного рассеяния первого порядка на оптическом фононе описан в работе [242]. Типичный спектр спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) комбинционно-активного резонанса $\Omega_R/2\pi c \approx 1332$ см⁻¹ оптического фонона используемой в экспериментах синтетической CVD алмазной пленки представлен на вставке к рис.3.4.2.6. Ширина линии рамановского рассеяния оптического фонона в нашей алмазной пленке достаточно велика (около 2.0 см⁻¹) по сравнению с шириной этой же фононной линии в кристаллическом алмазе

(1.65 см⁻¹ при температуре 300 К [242]), что отражает высокую степень разупорядоченности кристаллической структуры в выращенной пленке.



Puc.3.4.2. Спектры MC(a)солитонного излучения из световода 1. использованные для получения КАРС спектров из алмаза. (б) Спектры КАРС-CVDалмазной пленки, полученные с использованием сигналов источника перестраиваемых импульсов. Спектр спонтанного комбинационного рассеяния синтетического алмаза показан на вставке. Экспериментальные спектры изображены кружками. Теоретический расчет КАРС спектров показан сплошными линиями в предположении Лоренцева профиля линии комбинационно-активного резонанса с параметрами $\Omega_p/(2\pi c) = 1332 \text{ см}^{-l}, \ \Gamma_p/(2\pi c) = 2 \text{ сm}^{-l}.$

На рис.3.4.2.б изображены КАРС-спектры, полученные в алмазной пленке при фокусировке возбуждающих импульсов в пятно размером около 5 мкм при различных центральных длинах волн стоксова излучения (рис.3.4.2.а). Максимальный КАРС-сигнал получен (темно-синяя линия на рис.3.4.2.б), когда длина волны стоксова поля варьируется около 1500 нм, что удовлетворяет условию резонансного возбуждения оптического фонона на частоте $\Omega_p/2\pi c \approx 1332 \text{ см}^{-1}$. КАРС-спектры обладают характерной асимметрией, связанной с интерференцией резонансной и нерезонансной частей нелинейной восприимчивости третьего порядка. Интерференция различных вкладов в КАРС-сигнале была подробно описана в параграфе 3.1, здесь мы также обсуждаем вопросы использования когерентности генерирующихся сигналов.

Для теоретического описания экспериментально полученных КАРС спектров алмазной пленки спектральная интенсивность сигнала представлена как

$$I(\omega_a) \propto \left| \iiint d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \chi^{(3)} E_1(\omega_1) E_2^*(\omega_2) E_1(\omega_3) \delta(\omega_a - \omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \right|^2, \qquad (3.4.1)$$

где $E_1(\omega_{1,3})$ – спектр излучения из МС световода 2, $E_2(\omega_2)$ – спектр стоксова поля (излучение из МС световода 1), и $\chi^{(3)}$ - кубическая нелинейно-оптическая восприимчивость материала. Полагаем, что резонансная часть кубической восприимчивости обладает Лоренцевым профилем линии:

$$\chi^{(3)} = \chi_{nr}^{(3)} + \chi_{r}^{(3)} \Gamma_{p} / 2 \cdot \left[\Omega_{p} - (\omega_{1} - \omega_{2}) + i \Gamma_{p} / 2 \right]^{-1}, \qquad (3.4.2)$$

где $\chi^{(3)}_{\rm nr}$ - нерезонансная часть $\chi^{(3)}$, $\chi^{(3)}_{\rm r}$ - амплитуда резонансной части $\chi^{(3)}$, и Γ_p – ширина линии фонона. Основываясь на спектре спонтанного комбинационного (рамановского) рассеяния алмазной пленки, положим $\Gamma_p/(2\pi c) = 2 \text{ см}^{-1}$. Лучше всего экспериментальные КАРС спектры описываются, если положить $|\chi^{(3)}_{r} / \chi^{(3)}_{nr}| = 17$ (показаны сплошными линиями на рис.3.4.2.6 для различных длин волн стоксова излучения). Хотя это значение в 1.2 раза меньше $|\chi_{r}^{(3)} / \chi_{nr}^{(3)}| = 20$ представленного в работе [9] для кристаллического алмаза при поляризации электрических полей вдоль направления [110], все же полученное значение показывает сильную комбинационную нелинейность искусственной алмазной пленки. Преобразование Фурье выражения (3.4.2) с последующей процедурой нормировки приводит к хорошо известной форме нелинейного отклика в виде затухающего осциллятора во временном представлении:

$$f(t) = (1 - f_R)\delta(t) + f_R H(t) \frac{\tau_1^2 + \tau_2^2}{\tau_1 \tau_2^2} \exp(t/\tau_2) \sin(t/\tau_1), \qquad (3.4.3)$$

где $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака, H(t) – ступенчатая функция Хэвисайда, $\tau_1 = \Omega_p^{-1} \approx 4 \text{ фс}$ и $\tau_2 = (\Gamma_p/2)^{-1} \approx 5.3$ пс времена колебания и затухания, соответственно, и f_R – доля рамановской части нелинейности в общем нелинейном отклике.

Частота колебаний фонона 1332 см⁻¹ и его ширина 2 см⁻¹, а также значения $|\chi^{(3)}_{r}/\chi^{(3)}_{nr}| = 17$ и $f_R = 2.48$ % могут быть получены при из аппроксимации измеренных КАРС спектров (рис.3.4.2). Выражение для f_R получается при сравнении результата Фурье преобразования выражения (3.4.2) с выражением (3.4.3), что даёт $f_R = (1+k|\chi^{(3)}r/\chi^{(3)}nr|)^{-1}$, где $k = (\tau_1^2 + \tau_2^2)/(2\tau_1\tau_2)$, и приводит к $f_R = 2.53$ % для

кристаллического алмаза и к $f_R = 2.48$ % для синтетической алмазной пленки, используемой экспериментах. Коэффициент вынужденного В наших комбинационного (рамановского) усиления изучаемой пленки может быть получен из выражения $g_R = n_{2K} \cdot (4/3) \cdot (\omega n_0/c) \cdot (\chi_r^{(3)}/\chi_{nr}^{(3)})$, где $n_0 \approx 2.4$ – линейный показатель преломления, ω – частота колебаний фонона. Типичные значения нелинейного показателя преломления на основе мгновенной керровской нелинейности синтетического алмаза $n_{2K} \approx 5.4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{Вт}$ на длине волны 800 нм, подтвержденные измерениями. к коэффициенту рамановского нашими приводят усиления $g_R = 2.3$ см/ГВт. Полученное значение коэффициента ВКР-усиления для алмазной пленки много больше чем для плавленого кварца $g_R = 0.01$ см/ГВт.

Таким образом, в нашей работе мы показали, что техника фемтосекундной КАРСспектроскопии позволяет измерять амплитуду, время дефазировки и параметры оптической нелинейности оптических фононов в синтетических алмазных пленках. Подобная КАРС метрология оптических фононов позволяет контролировать локальное качество пленок синтетического алмаза.

Во второй части параграфа описывается решение задачи химически селективной экспресс диагностики объектов с упорядоченной кристаллической структурой и построения их изображений с высоким пространственным разрешением на основе когерентного комбинационного рассеяния света. Как было описано выше, управление формой огибающей интенсивности сверхкоротких импульсов в процессе удвоения частоты в PPLN кристалле представляет большой интерес для целей увеличения химической селективности, контрастности и скорости методик на основе спектроскопии когерентного рамановского рассеяния. Ниже представлены результаты численных расчетов и экспериментов по КАРС-микроспектроскопии алмазоподобных кристаллических структур, показывающие высокий потенциал разработанной лазерной системы на базе МС световодов и нелинейно-оптических кристаллов для экспресс диагностики кристаллических объектов с высоким пространственным разрешением. В качестве тестового объекта исследования выступала описанная ранее пленка синтетического алмаза.

Эксперименты проводились на лазерной системе, включающей задающий генератор сверхкоротких импульсов, МС волокно и нелинейно-оптические кристаллы

- 106 -

(рис.3.4.1.б) (подробное описание содержится в параграфе 3.3). Излучением накачки в схеме КАРС-спектроскопии служили импульсы на длине волны 623 нм со средней мощностью около 50 мВт, импульсы стоксового излучения имели длину волны 680 нм и генерировались в процессе удвоения частоты в кристалле LBO толщиной 2 мм (энергия в импульсе 0.1 нДж). Разность частот $\omega_{pu} - \omega_{st}$ бигармонического излучения соответствовала частоте оптических фононов алмаза 1332 см⁻¹. Сформированные импульсы накачки сводились на дихроичном зеркале и фокусировались в образец с помощью микроскопного объектива. Нелинейный сигнал выделялся по спектру при оптических фильтров высоких частоты, полосовых фильтров помощи И регистрировался на ФЭУ. В случае измерения спектра КАРС-сигнала использовался монохроматор МДР-23 с решеткой 1200 штрихов/мм, тогда как при формировании КАРС-сигнал. двумерных карт детектировался полный предварительно селектированный с помощью фильтров. В плечо стоксова излучения помещался механический прерыватель лазерного пучка (чоппер) для последующего выделения полезного электрического сигнала с ФЭУ при помощи синхронного усилителя SR830 (Stanford Research Systems, США). Образец помещался на моторизированную микрометрическую осуществляющую сканирование подачку, В трех перпендикулярных направлениях (XYZ) и синхронизованную с системой детектирования на базе синхронного усилителя SR830, что позволило реализовать трехмерную сканирующую лазерную микроскопию.

Ранее в параграфе 3.3 была показана возможность управления временной огибающей сверхкоротких импульсов в кристаллах PPLN в процессе генерации второй оптической гармоники. Формирование последовательности из двух импульсов особенно востребовано в спектроскопии КАРС с временным разрешением для исследования долгоживущих комбинационно-активных мод, таких как оптические фононы в кристаллических решетках. Использование импульсов накачки со сложным профилем огибающей интенсивности требует аккуратной диагностики временной формы импульсов. В наших экспериментах импульсы накачки измерялись с помощью техники XFROG, а импульсы стокса интерференционной автокорреляционной методикой. На рис. 3.4.3 и 3.4.3.6 представлены XFROG спектрограмма двухпичкового импульса и огибающая его интенсивности, восстановленная из XFROG карты. Каждый из субимпульсов (рис.3.4.3.6) обладает почти гауссовой

формой огибающей с шириной по полувысоте около 180 фс, расстоянием между импульсами порядка $\tau_{\rm p} \approx 400$ фс, соотношение импульсов по амплитуде 1:8. Автокорреляционная функция импульсов на длине волны 680 нм (используемых в качестве стокосва излучения в схеме КАРС) показана на рис. 3.4.3.в. Аппроксимация экспериментальных данных позволила оценить длительность импульса в 120 фс, а временную форму огибающей интенсивности как гиперболический секанс (рис. 3.4.3.в.).



Рис.3.4.3. (а) XFROG карта двухимпульсного режима генерации второй гармоники в PPLN кристалле. (б) Восстановленные из XFROG карты огибающей интенсивности импульса (сплошная кривая) и его временной фазы (пунктирная кривая). (в) Результаты измерений методом интерференционной автокорреялция солитонного импульса на длине волны 680 нм (точки) и его аппроксимации (пунктирная линия).

В условиях наших экспериментов когерентное возбуждение оптических фононов алмаза с частотой колебаний 1332 см⁻¹, соответствующих $\Gamma^{(25+)}$ (F_{2g}) симметрии, обеспечивается стоксовым излучением на длине волны 680 нм длительностью импульсов 120 фс и первым из генерируемых в PPLN кристалле импульсов на длине 623 нм длительностью 180 фс (импульс накачки). Второй импульс в этой паре служит в качестве задержанного по времени пробного импульса, он обеспечивает генерацию излучения на антистоксовой частоте и оптическую регистрацию колебаний оптических фононов (см. вставку к рис.3.4.4.а). Сигнал на антистоксовой частоте ω_a состоит из части, связанной с резонансным нелинейно-оптическим откликом комбинационно активных колебаний в процессе КАРС ($\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$), и части,
ассоциируемой с нерезонансным фоном, генерируемым в результате аналогичного четырехволнового процесса.



Рис.3.4.4. (а) Теоретический расчет временного профиля полного КАРС-сигнала из алмазной пленки (сплошная линия), его резонансной (пунктирная линия) и нерезонансной составляющих (штрих-пунктирная линия) из алмазной пленки. На вставке показаны временные профили входных импульсов (пунктирная линия – стоксов импульс, сплошная синяя линия – накачка и зондирующий импульс) и наведенная ими рамановская когерентность Q в алмазной пленке (голубая линия). (б) Спектры КАРС-сигнала от пленки искусственного алмаза для (1) $\tau_d = 0$, (2) 320 фс, и (3) 400 фс: (точки) экспериментальные данные, (сплошные линии) результаты аппроксимации, полученные в предположении Лоренцовой формы спектра линии оптического фонона.

Бездисперсионная нелинейно-оптическая восприимчивость, ответственная за генерацию нерезонансных компонент сигнала КАРС, транслируется в быстро затухающий временном представлении нелинейно-оптический отклик. Как известно, задержанный во времени пробный импульс эффективно отделяет резонансную часть КАРС-сигнала и подавляет нерезонансную компоненту [1,10]. Двойные импульсы, генерируемые в процессе удвоения частоты в PPLN кристалле, обеспечивают необходимую задержку во времени момента зондирование оптических фононов: первый импульс служит в качестве накачки, а второй в качестве зондирующего импульса, следующий с временной задержкой. Данная концепция представлена на

рисунке 3.4.4.а, на котором также представлены результаты численного моделирования процесса когерентного антистоксова рассеяния света при заданных полях накачек.

Первоначально было важно провести спектроскопические исследования пленки CVD-алмаза толщиной 20 мкм, чтобы определить оптимальные условия для проведения КАРС-микроскопии, а также отладить предложенную методику подавления нерезонансного фона. Точками на рис. 3.4.4.6 представлены спектры КАРС-сигнала из пленки алмаза, измеренные для различных временных задержек $\tau_{\rm d}$ между стоксовым импульсом и импульсом накачки. Время релаксации оптических фононов в искусственных алмазных пленках было уже измерено нами на лазерной системе, использующей только ИК импульсы, и оценено как $\tau_2 = 5.3$ пс. Следовательно, когда стоксов импульс приходит одновременно с импульсом накачки (*т*_d = 0), а зондирующий импульс считывает информацию о когерентных колебаниях оптических фононов со временем задержки $\tau_d = 400$ fs, нерезонансная часть КАРСсигнала сильно подавлена, и зондирующий импульс считывает практически не затухшие колебания оптических фононов ($\tau_d \ll \tau_2$) (рис. 3.4.4.а). Такой режим регистрации обеспечивает максимальный контраст резонансного КАРС-сигнала (линия 1 на рис. 3.4.4.б). В режиме, когда время задержки τ_d между импульсом накачки и стоксовым импульсами становится сравнимым с задержкой $\tau_{\rm p}$ между импульсом накачки и зондирующим импульсом, второй импульс из пары играет роли, как импульса накачки, так и пробного (зондирующего) импульса. В этом случае первый импульс взаимодействует с системой, как бы на отрицательных временах задержки, что приводит к отсутствию его влияния на процесс считывания оптических фононов. В этом режиме спектры КАРС-сигнала от алмазной пленки проявляют сильную интерференцию между резонансными и нерезонансными компонентами (см. кривую 3 на рис. 3.4.4.б). В промежуточном случае, когда $0 < \tau_d < \tau_p << \tau_2$, смесь резонансных и нерезонансных компонент суммарного сигнала КАРС контролируется временем задержки между стоксовым импульсом и импульсом накачки τ_d , что хорошо видно из спектров КАРС, показанных на рис. 3.4.4.6. Сплошная линия на рис.3.4.4.6 представляет результаты моделирования, выполненных без какой-либо подгонки, а только с использованием реальных значений параметров всех импульсов

накачки, полученных из измерений, представленных на рис. 3.4.3. Моделирование проводилось по формуле:



Рис.3.4.5. Двумерные карты пространственного распределения КАРС-сигнала от искусственной алмазной пленки при фокусировке излучений накачки на поверхность пленки (а), на глубину 10 мкм(б), 20 мкм (в) и 30 мкм (г).

$$E(\tau) \propto i\gamma \int dt A_{\rm pr}(t) \int h(t-\theta) A_{\rm pu}(\theta) A_{\rm st}^*(\theta-\tau) d\theta, \qquad (3.4.4)$$

где A_{pu} , A_{ble} и A_{pk} – комплексные амплитуды накачки, стокса и пробного поля, γ – нелинейный коэффициент и нелинейный отклик: $h(\theta) = R(\theta) + S(\theta)$, который включает

резонансный член
$$R(\theta) = f_R H(\theta) \frac{\tau_1^2 + \tau_2^2}{\tau_1 \tau_2^2} \exp(\theta/\tau_2) \sin(\theta/\tau_1)$$
, связанный с

комбинационно-активными модами, а также мгновенную часть $S(\theta) = (1-f)\delta(\theta), \delta(\theta) -$ дельта функция. Проведенные ранее эксперименты с алмазной пленки позволили определить значения констант: $\Omega_1/2\pi c = 1332 \text{ см}^{-1}, \Gamma_1 = 2 \text{ см}^{-1}, f_1 = 0.024, \tau_1 = 4 \text{ фс и}$ $\tau_2 = 5.3 \text{ пс}$. Как видно из рис.3.4.4.6, эти расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Благодаря нелинейной природе когерентного процесса четырехволнового рассеяния на исследуемых колебаниях, используемая в наших экспериментах схема возбуждения и регистрации оптических фононов, позволяет регистрировать сигнал из очень небольших объемов, определяемых перетяжкой сфокусированных импульсов, и тем самым позволяет проводить зондирование слоев образца на разной глубине. В эксперименте размер пятна накачки на длине волны 623 нм составлял около 1 мкм, тогда протяженность перетяжки составляет $b = 2\pi / \lambda w_0^2 = 2.6$ мкм, а объем из которого генерируется сигнал всего 2 мкм³. В наших исследованиях мы демонстрируем, что когерентное антистоксово рассеяние света обеспечивает уникальные возможности для селективного контроля когерентных фононных мод в объеме твердых тел с субмикронным разрешением в поперечных координатах. На рис.3.4.5.а – г представлены карты КАРС-сигнала, измеренные при сканировании пленки искусственного алмаза В плоскости (ХҮ), перпендикулярной направлению распространения (Z) лазерного пучка, фокусируемого на поверхность пленки (рис.3.4.5.а) и на различную глубину ниже ее поверхности (рис. 3.4.5.б – г) с временем задержки $\tau_{\rm d} = 0$, чтобы обеспечить максимальную контрастность информативного сигнала к нерезонансному фону. Как можно видеть из этих карт, локальное изменение в плотности пленки может быть визуализировано при сканировании сфокусированного излучения непосредственно вдоль всех трех осей Х, Y и Z. На рис.3.4.5.г локальные флуктуации плотности видны как яркие пятна при значениях координат x = 5.1 мкм, y = 8.3 мкм и z = 10 мкм, что демонстрирует возможности методики когерентного антистоксова рассеяния света для локальной регистрации возбуждения, содержащегося в фононной моде, и трансформации информации от выделенной фононной моды в оптический сигнал. Заметно, что при проникновении вглубь меняется морфология образца, пропадают складки, отчетливо проявляющиеся на поверхности. Как можно видеть из двумерных карт КАРС-сигнала (рис.3.4.6.а) и одномерного профиля сигнала (рис.3.4.6.б), измеренного вдоль направления, задаваемого пунктирной линией, эта техника помогает детектировать и анализировать пространственные неоднородности оптических свойств в исследуемой среде с субмикронным разрешением. Оценка пространственного разрешения около 0.7 мкм (рис. 3.4.6.б). Таким образом, было получено пространственное распределение плотности оптических фононов на основе когерентного антистоксова

рассеяния света в экспериментах с пленкой синтетического алмаза сформированной методом газофазного осаждения, обладающей субмикронными дефектами структуры, вызванными температурной нестабильностью в процессе синтеза алмазной пленки.



Рис.3.4.6. (а) Карта КАРС-сигнала, снятая с поверхности искусственной алмазной пленки и (б) одномерный профиль сигнала КАРС при сканировании фокуса вдоль поверхности.

В нашей работе мы показали, что техника фемтосекундной КАРС-спектроскопии позволяет измерять амплитуду, время дефазировки и параметры оптической нелинейности оптических фононов в синтетических алмазных пленках. Измерения проводились с использованием неусиленных импульсов, получаемых от фемтосекундного генератора на кристалле Cr:forsterite, a источником перестраиваемого излучения служил МС световод. Для формирования спектральновременных параметров импульсов накачки, участвующих в процессе генерации нелинейного когерентного сигнала на антистоксовой частоте, был предложен метод удвоения оптической частоты лазерных импульсов в кристаллах ниобата лития с периодической доменной структурой и протяженных кристаллах трибората лития, а также метод спектральной компрессии импульсов в МС световоде. С использованием техники КАРС-микроспектроскопии с импульсами накачки, имеющими специальные профили огибающей интенсивности, ΜЫ продемонстрировали трехмерную визуализацию колебаний когерентных оптических фононов в алмазных пленках с высоким пространственным разрешением.

§3.5 КАРС-микроскопия тканей головного мозга с волоконным источником перестраиваемых фемтосекундных импульсов

Нелинейно-оптические методы открывают новые возможности для исследования функциональных особенностей и построения изображения со сверхвысоким пространственным разрешением биологических тканей, недостижимым ДЛЯ стандартных оптических микроскопов. Двухфотонная микроскопия, микроскопия сверхвысокого разрешения (STED), микроскопия когерентного комбинационного рассеяния – это неполный перечень методов, получивших широкое применение в биологии и медицине [8,184]. Основные преимущества техники КАРС-микроскопии как метода биомедицинской диагностики обусловлены высоким пространственным разрешением, обеспечиваемым нелинейной природой процесса, высокой чувствительность, связанной с когерентным характером явления, а также высокой селективностью в условиях точной настройки световых полей в резонанс с комбинационно активными модами исследуемых молекул. Благодаря этому уникальному сочетанию новых возможностей и преимуществ техника КАРСмикроскопии находит все более широкое применение в биомедицинской оптике, решение задач визуализации деталей пространственной включая структуры биотканей и исследования процессов внутри живых клеток [37,38].

Исследование строения сети нейронов головного мозга и их функциональных связей является одной из самых интригующих и глобальных задач современной науки, требующей междисциплинарных усилий по ее решению. Как и почти любая биологическая ткань, мозг содержит большое количество липидов, которые играют важнейшую роль в функционировании нейронов, и их можно поделить на различные фосфолипиды, функциональные классы, такие как сфинголипиды, гликосфинголипиды и холестерин. Липиды выполняют самые разнообразные функции - снабжают энергией клеточные процессы, формируют клеточные мембраны, участвуют в межклеточной и внутриклеточной сигнализации. Например, холестерин, фосфолипиды и галактолипиды являются основой для создания миелина, органического вещества, покрывающего аксоны и обеспечивающего проводимость Изменение нервных ИМПУЛЬСОВ. состава липидов приводит К различным паталогическим изменениям, таким как образование раковых опухолей, склероза, болезни Альцгеймера [71,73,76].

Особенность химического строения липидов в том, что их молекулы содержат длинные цепи углеводородов, формируя большое количество функциональных групп CH_2 и CH_3 . Симметричные и антисимметричные деформационные моды колебаний которых имеют частоты в диапазоне от 2800 см⁻¹ до 3100 см⁻¹. Сечение рамановского рассеяния света на колебаниях весьма велико, что вместе с большим количеством таких связей во всей молекуле делает метод когерентного антистоксова рассеяния света, зависящие от количества излучающих молекул как $\sim N^2$, очень эффективным инструментом для безмаркерной визуализации тканей головного мозга, в частности распределения липидов [37]. При реализации КАРС-микроспектроскопии для исследования физиологии и патологии тканей мозга лазерная система обычно настраивается на (комбинационную) рамановскую линию с частотой отстройки 2850 см⁻¹, которая соответствует симметричным колебаниям атомов водорода в функциональной группе CH_2 в молекулах липидов мембраны клетки и миелина [73,94].

В наших исследованиях мы демонстрируем функциональность реализованного КАРС-микроскопа для построения изображений срезов головного мозга мыши и распределения липидов в них. В качестве образцов были использованы срезы головного мозга лабораторной мыши (толщина срезов 50 мкм). Образцы предоставлялись нашими коллегами из группы профессора К.В.Анохина (НИИ Нормальной Физиологии имени П.К.Анохина).

Эксперименты проводились на лазерной системе, включающей задающий генератор сверхкоротких импульсов и микроструктурированное волокно для перестраиваемого излучения (рис.3.5.1). Требование формирования высокой биологических чувствительности при сканировании тканей обуславливает модификации КАРС-спектрометра использование с нелинейно-оптическими кристаллами для удвоения частоты. Подробное описание экспериментальной установки для генерации излучения с необходимыми параметрами приведено в параграфе 3.3. Главное отличие модификации системы для зондирования достаточно широких рамановских линий органических молекул от варианта, описанного в

- 115 -

параграфе 3.4 и использованного для исследования долгоживущих оптических фононов, заключается в приготовлении узкополосных субпикосекундных импульсов накачки при удвоении частоты в кристаллах PPLN и LBO длиной 20 мм.



Рис.3.5.1. Схема экспериментальной установки по КАРС-микроскопии биологических тканей (подробное описание системы приведено в параграфе 3.3) Вставка вверху: поперечное сечение МС световода; вставка внизу: типичная области перестройки ИК излучения в МС световоде.

Волной накачки служили почти спектрально-ограниченные импульсы длительностью 330 фс на длине волны 623 нм с энергией 1.5 нДж, спектральная ширина этих импульсов после спектральной компрессии в процессе удвоения частоты в кристалле PPLN составляла величину около 50 см⁻¹. Стоксов импульс на длине волны 750 нм с длительностью 380 фс с энергией до 0.5 нДж генерировался на частоте второй гармоники от сформированного в МС-волокне импульса солитона. В процессе удвоения частоты в кристалле LBO длиной 20 мм также имела место спектральная компрессия, и спектральная ширина стоксова импульса не превышала 40 см⁻¹. Разность частот импульсов накачки была около 2850 см⁻¹ и попадала в область симметричных колебаний CH₂-группы. Характерное время дефазировки колебаний таких связей в живых тканях достаточно мало и составляет 0.3-0.5 пс, а ширина линии около 45 см⁻¹ [243], и методика временного отделения нерезонансного фона от резонансного сигнала работают плохо. Поэтому мы пошли по традиционному пути повышения эффективности КАРС-спектроскопии - старались согласовать ширины спектров импульсов накачки с шириной интересующей линии рамановского перехода. В исследованиях мы не затрагивали вопрос сложного строения полосы всех мод колебания СН_х-групп и выделения вкладов каждой.





Рис.3.5.2. Изображения срезов головного мозга мыши, полученные методом КАРС-микроспектросокпии. Желудочек (а), соматосенсорная кора (б), панорамное изображение соматосенсорной коры (в), область гиппокампа (г, д).

Возбуждающие импульсы сводились на дихроичном зеркале и фокусировались в образец с помощью микроскопного объектива ЛОМО x20 NA=0.4. Нелинейный сигнал на длине волны 525 нм выделялся по спектру при помощи оптических фильтров высокой частоты, полосовых фильтров со спектральной шириной пропускания 40 нм и регистрировался на ФЭУ. Образец помещался на моторизированную микрометрическую подачку, осуществляющую сканирование в трех перпендикулярных направлениях (XYZ) и синхронизованную с системой детектирования на базе синхронного усилителя SR830, что в результате обеспечило реализацию сканирующее нелинейно-оптической микроскопии. Временная константа в синхронном усилителе была установлена 100 мс на одну точку. На сканирование области 100x100 мкм² с шагом 1 мкм требовалось около 40 минут. Невысокая средняя и пиковая мощности импульсов накачки позволяют говорить о невозмущающем характере измерений живых тканей [35].

Ha 3.5.2 представлены изображения рисунке срезов головного мозга лабораторной мыши, полученные методом КАРС-микроспектроскопии. В частности, представлены изображения желудочка (рис.3.5.2.а) небольшой области И соматосенсорной коры головного мозга (рис.3.5.2.б, запись проводилась с меньшим шагом по пространству). Желудочек находится в центре изображения на рис. 3.5.2.а и окружен слоем пирамидальных нейронов, "представленных" темной областью. Пространство между клетками заполнено веществом, состоящим из межклеточной жидкости, миелина и отростков нейронов – аксонов и дендритов. Миелин, состоящий из большого количества билипидных слоев, является источником интенсивного нелинейно-оптического сигнала на антистоксовой частоте [244]. Внутреннее строение нейрона таково, что внутри клетки почти нет веществ с высокой концентрацией связей СН (за исключением липидных тел субмикронного размера), что не способствует генерации КАРС-сигнала. По изображению из соматосенсорной коры (рис.3.5.2.б и 3.5.2.в) можно установить характер неоднородного распределения белого вещества в данной области мозга и наличие областей повышенной концентрации миелина. Со стандартным оптическим микроскопом подобную информацию получить практически невозможно из-за слабых различий линейных оптических свойств данных веществ. На панорамном изображении (рис.3.5.2.в) слева присутствует область слабого КАРС-сигнала, соответствующая соматосенсорной коре, а справа - область высокого сигнала, которая относится к области corpus callosum. В этой области множество аксонов от расположенных в коре нейронов образуют своеобразный "жгут", тянущийся до центральных областей мозга. Высокая плотность аксонов обуславливает наличие большого количества миелина, который методикой КАРС С хорошо визуализируется [244]. другой стороны, В соматосенсорной коре плотность аксонов и концентрация миелина заметно ниже, что отражается в снижении среднего уровня интенсивности изображения (рис.3.5.2.в). Инверсная контрастность полученных карт позволяет определить размеры нейронов в различных областях головного мозга. По представленной на рисунке 3.5.2.6 карте, мы оценили размер тела нейрона в 6-8 мкм (темные пятна), что соответствует литературным данным [89].

Одной ИЗ важнейших областей головного мозга является гиппокамп. Предположительно, гиппокамп выделяет и удерживает в потоке внешних стимулов важную информацию, выполняя функцию хранилища кратковременной памяти и последующего её перевода в долговременную. Механизм его функционирования является интереснейшим предметом исследования [64,89], исследование морфологии и строения нейронной сети гиппокампа может дать ответ о том, как формируется память и какие структурные единицы в мозге отвечают за нее. Поэтому задача визуализации этой области мозга является очень актуальной. На рисунке 3.5.2.г и 3.5.2.д показаны карты области мозга с гиппокампом. Непосредственно в гиппокампе тела нейронов расположены очень плотно друг к другу, поэтому эта область бедна миелином и не приводит к генерации КАРС-сигнала. Продолговатая темная область на записанных картах (рис.3.5.2, г 3.5.2.д) ассоциируется нами с группой нейронов, формирующих гиппокамп. На полученных картах различимы структурные особенности тканей с размером порядка 2 мкм. Очевидные оценки показывают, что использование микроскопных объективов с большим увеличением и числовой апертурой позволит улучшить пространственное разрешение и при использовании импульсов накачки в видимой области спектра реализовать нелинейно-оптическую КАРС-микроскопию с субмикронным разрешением.

Таким образом, нами продемонстрирована возможность получения изображений тканей мозга лабораторной мыши методикой КАРС-микроскопии с использованием

- 119 -

фемтосекундной лазерной системы на базе MC световодов и нелинейно-оптических кристаллов. Спектральная компрессия импульсов накачек в кристаллах PPLN и LBO в процессе удвоения оптической частоты повышает эффективность и химическую селективность микроспектроскопии на основе когерентного комбинационного рассеяния света.

Выводы к главе

1. Показано, что использование фазово-модулированных импульсов позволяет реализовать фазовый контроль процесса когерентного антистоксова рассеяния света, который может быть визуализирован через интерференцию когерентного рамановского сигнала с нерезонансным фоном, формирующим профиль Фано в зависимости общего сигнала КАРС от задержки между возбуждающими импульсами. Продемонстрирована возможность использования методики фазового модулирования импульсов накачки для осуществления КАРС-спектроскопии сильно рассеивающих сред со спектральным разрешением не хуже 20 см⁻¹.

2. Продемонстрировано, что световод с твердотельной сердцевиной диаметром 8.2 мкм может быть использован для доставки фазово-модулированных импульсов для проведения КАРС-спектроскопии со спектральным разрешением около 20 см⁻¹

3. Показано, что полое ФК волокно с диаметром сердцевины 15 мкм в области аномальной дисперсии может сжимать пречирпированные импульсы микроджоулевого уровня с центральной длиной волны 1070 нм от начальных 510 фс до 110 фс, обеспечивая тем самым пиковую мощность порядка 5 МВт на выходе из волокна, что при фокусировке в пятно размером 4 мкм позволяет осуществить локальное фоторазрушение тканей головного мозга.

4. Продемонстрировано спектральное сжатие в MC световоде фемтосекундных импульсов от Cr:forsterite лазера на длине волны 1.25 мкм с 240 см⁻¹ до 65 см⁻¹ (коэффициент сжатия - 3.7) для формирования волны накачки в спектроскопии когерентного рамановского рассеяния света. Показано, что

последовательное использование процессов солитонного самосдвига частоты фемтосекундных импульсов от Cr:forsterite лазера в МС-волокнах, и оптического удвоения частоты в нелинейно-оптических кристаллах позволяет получить источник сверхкоротких импульсов с частой повторения 20 МГц, варьируемой длительностью от 80 до 580 фс и перестраиваемой длиной волны от 680 до 1800 нм.

5. Экспериментально продемонстрировано нелинейное формирование одно-, двух- и трехпичковой структуры огибающей сверхкороткого импульса при удвоении частоты импульсов фемтосекундного излучения с длиной волны 1.25 мкм в кристалле ниобата лития с периодической доменной структурой, что может быть использовано для повышения спектрального разрешения методики КАРС-спектроскопии за счет разделения по времени нерезонансного и резонансного вкладов в нелинейнооптический сигнал.

6. Показано, ЧТО техника КАРС-спектроскопии использованием с неусиленного фемтосекундного излучения и источника перестраиваемых импульсов на базе микроструктурированных волокон позволяет измерять амплитуду, время дефазировки и параметры оптической нелинейности оптических фононов в синтетических алмазных пленках. Также продемонстрирована трехмерная визуализация с пространственным разрешением около 1 мкм распределения плотности когерентных оптических фононов в алмазных пленках с использованием методики КАРС-микроспектроскопии с импульсами, имеющими специальные профили огибающей интенсивности.

7. Нами продемонстрирована безмаркерная визуализация распределения липидов в срезе мозга лабораторной мыши методикой КАРС-микроскопии с использованием фемтосекундной лазерной системы на базе МС световодов и нелинейно-оптических кристаллов. Спектральная компрессия импульсов накачек в кристаллах PPLN и LBO в процессе удвоения оптической частоты повышает эффективность и химическую селективность микроспектроскопии на основе когерентного комбинационного рассеяния света.

- 121 -

Глава 4. Когерентные взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов ближнего и среднего инфракрасного диапазонов для дистанционного зондирования газовых сред

Распространенные на сегодняшний день техники дистанционного зондирования основываются на сборе и детектировании некогерентного рассеянного света, что ограничивает их чувствительность [15,150,162]. В последние годы сильно предложены новые перспективные подходы на базе когерентного комбинационного (рамановского) рассеяния света [165,166] и терагерцовой [245] спектроскопии. Когерентные методы зондирования из-за направленного характера формирования сигнала обладают несомненным преимуществом по чувствительности, однако, формируемый сигнал в обратном направлении является очень слабым, что сильно ограничивало применение подобных методик. Возможность контролируемым образом формировать в атмосфере направленный источник пространственно когерентного излучения, который испускает свет точно в направлении детектора, может привести к революционным изменениям в методиках дистанционного В [25,26]. опубликованной работе [20] зондирования недавно была продемонстрирована такая возможность. Экспериментально показана удаленная генерация лазерного излучения на длине волны 845 нм в атмосфере - в этом случае использовались возбужденные атомы кислорода в качестве усиливающей среды, а накачка осуществлялась пикосекундными УФ лазерными импульсами на длине волны 226 нм.

Вынужденное излучение атомарного кислорода под действием накачки интенсивными УФ лазерными импульсами впервые наблюдалось в работе [177], что позволило позже продемонстрировать генерацию пучка света, обладающего всеми свойствами лазерного излучения, непосредственно в открытой атмосфере. В экспериментах [177] в качестве накачки использовались лазерные импульсы длительностью 5 нс с энергией 3 мДж на длине волны 226 нм. Эти импульсы одновременно фотодисоциировали молекулярный кислород И возбуждали образующиеся атомы с основного уровня $2p^{3}P$ на уровень $3p^{3}P$, приводя к инверсии населенности и последующей генерации вынужденного излучения на длине волны

845 нм на переходе $3p^{3}P \rightarrow 3s^{3}S$. Эта работа в начале 1990-ых годов инициировала дальнейшее детальное исследование свойств генерирующегося в такой схеме вынужденного излучения для целей его использования как инструмента диагностики пламён и газовых потоков. Были проанализированы зависимости генерируемого излучения от давления газа и мощности накачки, а также проведены исследования кинетики относительных населенностей уровней [246].



Рис.4.1. Концептуальная схема дистанционного зондирования атмосферы на базе сформированного в воздухе удаленного лазерного источника света.

Спустя два десятилетия после этих пионерских работ интерес к данной тематике возродился с новой силой, мотивированный разработкой новых химически селективных методик дистанционного зондирования атмосферного воздуха [25]. Генерируемое в свободном пространстве лазерное излучение представляется многообещающим и перспективным инструментом для широкого класса полностью оптических методов и схем когерентного дистанционного детектирования, когда строго направленный лазерный пучок может быть сформирован в атмосферном воздухе непосредственно рядом с исследуемым объектом (рис.4.1). В настоящее время активно развиваются различные способы генерации лазерного излучения в атмосфере с использованием наиболее распространённых компонент воздуха - азота и кислорода. Недавно была продемонстрирована генерация вынужденного излучения в атмосфере при филаментации фемтосекундных импульсов [22,24]. Формируемый в атмосферном воздухе "лазер без оптических элементов" может быть использован для реализации различных схем дистанционного оптического зондирования, таких как когерентное антистоксово рассеяния света в обратном направлении, двухфотонное поглощение [247] вынужденное рамановское рассеяние [248,249], поляризационный эффект Керра [67] и другие.

В данной главе представлены результаты по развитию методики когерентного комбинационного рассеяния, а также техники когерентного взаимодействия лазерных импульсов с колебательными степенями свободы молекул для дистанционного зондирования газовых сред и атмосферы. В параграфе 4.1 проведен теоретический анализ необходимой геометрии взаимодействия почти встречных пучков для осуществления фазово-согласованного процесса когерентного антистоксова рассеяния света в атмосфере. Спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния света позволяет реализовать методику дистанционного зондирования в геометрии коллинеарных пучков, распространяющихся навстречу друг другу, что было теоретически экспериментально исследовано параграфе 4.2. И В Характеристические колебательные переходы многих молекул в атмосфере лежат в среднем инфракрасном диапазоне, и возможно одновременное эффективное зондирование всей широкой полосы таких резонансов с помощью сверхкоротких импульсов. Параграфы 4.3 и 4.4 посвящены разработке методики импульсной спектроскопии колебательно-вращательных переходов в молекулах газов С использованием сверхкоротких импульсов среднего инфракрасного диапазона, при этом важной частью реализуемого подхода является характеризация импульсов со сложным временным профилем в низкочастотной области спектра.

§4.1. Когерентное антистоксово рассеяние света в обратном направлении для дистанционного зондирования газовых сред и атмосферы

В данном параграфе мы рассматриваем принципиальные физические условия для реализации эффективной генерации сигнала когерентного антистоксова рассеяния света, распространяющиеся в направлении близком к обратному по отношению к возбуждающему излучению. Наш анализ указывает на возможность реализации дистанционного детектирования примесей газов на основе их комбинационноактивных вращательных переходов. Мы демонстрируем пространственную селективность процесса генерации сигнала когерентного антистоксова рассеяния света, а также описываем возможные схемы и лазерные источники для реализации когерентного рассеяния света в обратном направлении.

Необходимость выполнения закона сохранения полного импульса системы взаимодействующих фотонов в параметрических оптических процессах строго ограничивает возможную диаграмму направленности генерируемого сигнала [3,41]. В частности, генерация когерентного излучения в обратном направлении по отношению к возбуждающему изучению за счет нелинейного взаимодействия является давней проблемой в оптике, препятствующей широкому применению подобных методик для дистанционного зондирования [25,26]. Четырехволновые параметрические процессы, в которых генерируется поле на частоте ω_4 при смешивании $\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$ световых полей с частотами ω₁, ω₂, и ω₃, требуют выполнения закона сохранения импульса для системы фотонов, что соответствует наличию связи между волновыми векторами $|k_i| = n_i \omega_i / c$ световых полей i = 1, 2, 3, участвующих в преобразовании (c – скорость света в вакууме и $n_i = n(\omega_i)$ - показатель преломления на частоте ω_i): $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_4 \pm (\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{k}_3) = 0$. В случае малых пространственных масштабов, соответствующих задачам микроскопии, обратное когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) становится возможным в силу жесткой геометрии фокусировки световых пучков [69]. Однако, ни одна из известных методик КАРС-микроскопии и спектроскопии не предоставляет достаточно реалистичного пути для перехода к большим длинам распространения пучков, необходимых для удаленного оптического зондирования объектов.

Недавние эксперименты по генерации вынужденного излучения в обратном направлении от атомарного кислорода, возбужденного мощными ультрафиолетовыми (УФ) лазерными импульсами в воздухе [20], демонстрируют возможность

- 125 -

формировать высоконаправленное, распространяющееся назад пространственно когерентное излучение со средней мощностью, существенно превосходящей микроваттный уровень, что является перспективным инструментом для диагностики Химически удаленных объектов. селективная спектроскопия когерентного комбинационного рассеяния с использованием такого источника требует удовлетворению закона сохранения импульса системы фотонов (условий фазового согласования) $\Delta k = 0$ при параметрическом преобразовании света. В нашей работе было продемонстрировано, что когерентное комбинационное рассеяние лазерного поля приводит к генерации высоконаправленного, распространяющиеся в близком к обратному направлению КАРС-сигнала, с разрешением отдельных спектральных компонент по пространству. Показано, что этот режим КАРС-спектроскопии удаленных объектов является очень удобным для приложений дистанционного зондирования газовых примесей в атмосфере. Предложенный метод спектроскопии может найти применение для разработки нового класса систем охраны и мониторинга экологической безопасности.

Когерентное антистоксово рассеяние света на колебательно-вращательных [36,165] и чисто вращательных [250] переходах в молекулах нашло широкий диапазон применений. Стоит отметить, что традиционные методики КАРСспектроскопии в коллинеарной геометрии пучков не могут быть использованы в режиме удаленного зондирования в случае плоских фронтов поля из-за отсутствия фазового согласования процесса. Однако, при некоторых условиях маленький угол между лазерными пучками позволяет удовлетворить условию фазового согласования. Более того, угловая геометрия обеспечивает удобное пространственное разделение возбуждающего и генерируемого лучей [251]. Соответствующее пространственное различных комбинационно-активных линий разделение позволяет улучшить чувствительность методики детектирования, которая в традиционных методах может быть ограничена спектральным разрешением детектора или уширением линий.

Мы рассматриваем когерентный процесс КАРС, в котором оптические поля с частотами ω_1 и ω_2 , сопоставляемые с полями накачки и стокса, используются для когерентного селективного возбуждения комбинационно-активной моды с центральной частотой Ω . Третье поле с частотой ω_3 , используется для зондирования

наведенной когерентности, генерируя антистоксову и стоксову спектральные $\omega_4 = \omega_3 - (\omega_1 - \omega_2) = \omega_3 - \Omega$ компоненты частотами И $\omega_4 = \omega_3 + (\omega_1 - \omega_2) = \omega_3 + \Omega,$ с Регистрация этих сигналов делает соответственно. возможным химическиселективное детектирование газов в области взаимодействия с возбуждающих пучков. В дальнейшем мы фокусируемся на генерации антистоксового сигнала, как показано на рис. 4.1.1, а формирование стоксова поля может быть рассмотрено аналогичным образом.



Рис.4.1.1. (а) Энергетические диаграммы и взаимное направление пучков в случае когерентного антистоксова рассеяния света с использованием источников излучения на земле и в небе. Сигнальная волна генерируется в направлении вектора k_4 . Реализация возбуждения колебательных (а) и вращательных (б) переходов молекул. На энергетических диаграммах сплошными линиями изображены реальные уровни молекул, пунктирными – виртуальные.

Рассмотрим случай, когда поле накачки ω_1 на рис. 4.1.1а (или зондирующее поле ω_1 на рис. 4.1.1.б) генерируется в воздушной атмосфере в точке за исследуемой областью, и пусть это излучение направлено точно назад, навстречу пучкам стоксова

и зондирующего поля (или поля накачки). Получить такой источник излучения возможно, сформировав кислородный или азотный лазер в атмосфере, о чем упоминалось ранее [20,23,24]. Как показывают наши расчеты, фазовое согласование для генерации когерентного антистоксова рассеяния света под малым углом требует, чтобы частоты двух из трех лазерных полей, участвующих во взаимодействии, были равны. На рис.4.1.1 представлены две практически возможные геометрии эксперимента. В обоих случаях два лазерных пучка посылаются с поверхности под небольшим углом друг к другу, при этом излучение атмосферного лазера направлено противоположно одному из пучков. В нижней части рис. 4.1.1.а и рис. 4.1.1.б лучи представлены в соответствии с их k-векторами, здесь также показано, как k-вектора должны быть ориентированы, чтобы удовлетворить фазовому согласованию. Мы рассматриваем два случая [(а) и (б)], которые отличаются способом наведения когерентности молекулярных колебаний. В случае (а) молекулярная когерентность возбуждается при помощи излучения атмосферного лазера (k_1 , - импульс накачки с частотой ω_1), распространяющегося в обратном направлении относительно посланной из исходной точки стоксовой волны с частотой ω_2 и волновым вектором k_2 . А в случае (б) молекулярные колебания (чей *k*-вектор показан на рис. 4.1.1 толстой черной стрелкой) возбуждаются двумя пучками, посланными из исходной точки под небольшим углом по отношению друг к другу (k_1 и k_2 , накачка и стоксов импульс, соответственно). Пучок с волновым вектором k_3 затем рассеивается на волне наведенной молекулярной когерентности. В обоих случаях, антистоксово излучение с волновым вектором k_4 генерируется в направлении наблюдателя. Молекулярная частота колебаний (равная $\omega_1 - \omega_2$) мала в случае (б). Ниже мы приводим детальные вычисления для случая, представленного на рис.4.1.1.б.

Были исследованы условия фазового согласования для КАРС в обратном направлении, обусловленном вращательными переходами В молекулах, возбуждаемых в газовой среде распространяющимися в направлении вперед полем накачки стоксовой Сканирование осуществляется И волны. при помощи распространяющегося в обратном направлении поля с произвольной частотой ω_3 . Пренебрегая зависимостью от частоты показателя преломления в воздухе $n_i=1$, и анализируя расположение волновых векторов, показанное на рис. 4.1.1.6, находим для случая малых θ :

$$\theta \approx 2 \left(\frac{\omega_3 \Omega}{\omega_1^2 + \omega_1 \omega_3} \right)^{1/2}$$
(4.1.1)

$$\varphi \approx 2 \frac{\omega_1}{\omega_2} \left(\frac{\omega_3 \Omega}{\omega_1^2 + \omega_1 \omega_3} \right)^{1/2}$$
(4.1.2)

На рис.4.1.2 приведены расчеты углов фазового синхронизма по формулам (4.1.1) и (4.1.2) (точки), которые приведены в сравнение с результатами прямых численных вычислений с учетом наличия дисперсии показателя преломления у атмосферного воздуха и с учетом больших углов. Как видно из этих вычислений, упрощенные формулы (1) и (2) дают достаточно точные предсказания в широком диапазоне Ω , позволяя определить пределы угловой геометрии взаимодействия лучей, налагаемых фазовым согласованием процесса.



Рис.4.1.2. Углы между полями накачки и стокса θ (1), а также между пробным и антистоксовым полями φ (2), позволяющие достигать фазового согласования в процессе генерации КАРС-сигнала в геометрии неколлинеарных пучков, показанной на рис.4.1.1.6, в зависимости от частоты комбинационно-активных колебаний Ω . Результаты точного решения для $|\Delta k|$ - точки, результаты расчета по упрощенным выражениям (4.1.1) и (4.1.2) - линии. Длина волны накачки 532 нм.

В случае колебательных переходов в молекулах, обычно используемых для дистанционного детектирования примесей газов в атмосфере, комбинационноактивные частоты $(2\pi c)^{-1}\Omega_v$ имеют порядок 1000 см⁻¹. В частности, для центральной частоты колебательно-вращательных переходов Q-ветви молекулярного кислорода $(2\pi c)^{-1}\Omega_{02} = 1556$ см⁻¹ и $\lambda = 2\pi c \omega^{-1} = 845$ нм (центральная длина волны вынужденного излучения атомарного кислорода в атмосфере), находим, что $\theta_0 \approx 21^{\circ}$. С таким большим углом между лучами накачки и стоксовой волны практическое применение спектроскопии удаленных объектов, основанного на когерентном рассеянии света, будет сопряжено с серьезными трудностями. Зондирование атмосферы потребует, чтобы наземные лазерные источники и детекторы для распространяющегося назад когерентного сигнала были разнесены на недопустимо большие расстояния.

Чисто вращательные комбинационно-активные частоты Ω_r молекулярных систем существенно меньше, чем колебательно-вращательные Ω_v , отношение Ω_r/Ω_v приближенно имеет порядок $(m/M)^{1/2}$ отношения массы электрона m к соответствующей массе M ядра атома. Вращательное спонтанное комбинационное рассеяние широко используется в зондировании атмосферы лидарами [252]. Когерентный характер комбинационного рассеяния должен радикально увеличить мощность детектируемого сигнала в силу большей направленности и амплитуды когерентного отклика.

В приближении жестких связей ядер атомов в молекуле частоты вращательных переходов можно записать в виде $\Omega_J = 4\pi Bc(2J+3)$, где J – это вращательное квантовое число, B – вращательная константа, и c – скорость света. Амплитуды вращательных комбинационно-активных линий:

$$F_{J} = \frac{(J+2)(J+1)}{(2J+3)} Z_{J}(\rho_{J+1} - \rho_{J})$$

$$\rho_{J} = \frac{\exp[-chBJ(J+1)/kT]}{\sum_{J} Z_{J}(2J+1)\exp[-chBJ(J+1)/kT]}$$
(4.1.3)

h – постоянная Планка, *k* – постоянная Больцмана, *T* – температура газа, и *Z_J* – фактор, описывающий квантовую статистику ядра.

На рис. 4.1.3.а и .4.1.3.б построены зависимости амплитуды F_J вращательных линий от угла фазового синхронизма $\theta_J \approx (2\Omega_J/\omega)^{1/2}$ для молекул азота ($B \approx 1.99 \ cm^{-1}$, $Z_J = 1$ и 2 для нечетных и четных J, соответственно) и кислорода ($B \approx 1.44 \ cm^{-1}$, $Z_J = 1$ и 0 для нечетных и четных J, соответственно) [253] с $\omega_3 \approx \omega_l = \omega$, $\omega_2 = \omega - \Omega_J$, $\omega_a = \omega + \Omega_J$, и $l = \pi (2|\Delta k|)^{-1}$. Эти графики моделируют комбинационно-активные спектры

вращательных переходов в геометрии лучей, показанной на рис.4.1.3.б. Амплитуды линий отличаются в зависимости от покрываемого диапазона на два порядка по величине, что создает широкий динамический диапазон для экспериментального детектирования специфических для каждой молекулы комбинационных частот. Рисунок 4.1.3.в демонстрирует длину когерентности $l = \pi (2|\Delta k|)^{-1}$, рассчитанную как функцию угла θ между полями накачки и стокса для вращательных компонент спектра молекулярного азота в атмосферном воздухе при длине волны накачки 532 нм и зондирующей длины волны 845нм. Фазовое согласование достигается для процесса КАРС в обратном направлении рассеяния при угле $\theta_0 \approx 1.8$. Такое малое θ узкая линия перехода создают значение И высоконаправленный И распространяющийся почти в обратном направлении полезный сигнал.



Рис.4.1.3. Амплитуды F_J вращательных комбинационно-активных линий в зависимости от угла фазового согласования $\theta_J \approx (2\Omega_J/\omega)^{1/2}$ для молекул азота (a) и кислорода (б) при $\omega_3 \approx \omega_1 = \omega, \omega_2 = \omega - \Omega_J, \omega_a = \omega + \Omega_J, u \lambda = 2\pi c \omega^{-1} = 845$ пт. (б) Длина когерентности $l = \pi (2/\Delta k)^{-1}$, рассчитанная как функция угла θ между излучением накачки и стоксовой волной для вращательной компоненты молекулярного азота в атмосфере $\Omega_0 \approx 12$ ст⁻¹ при накачке на длине волны 532 нм и зондирующем излучении на 845 нм.

Схема на рис. 4.1.3.а также удовлетворяет условиям фазового согласования при малом угле θ между стоксовым и зондирующим пучками, исходящими из исходной точки на земле, и при малом угле φ между распространяющимся в обратном направлении «небесным» и сигнальным лучами. Расстройка Δ между частотами стоксова ω_2 и зондирующего ω_3 полей не является маленькой, и не обязательно

должна быть в резонансе с колебательным интервалом. Эти углы получаются из выражений, аналогичных (4.1.1) и (4.1.2)

$$\theta \approx 2 \left(\frac{\omega_1 \Delta}{\omega_1^2 + \omega_1 \omega_2} \right)^{1/2}$$

$$\varphi \approx 2 \frac{\omega_1}{\omega_2} \left(\frac{\omega_1 \Delta}{\omega_1^2 + \omega_1 \omega_2} \right)^{1/2}$$

$$(4.1.5)$$

$$(4.1.6)$$

Таким образом, за счет выбора удобных частот стоксового излучения и пробного поля, излучаемых с поверхности, становится возможным детектировать колебательные комбинационно-активные переходы молекул в атмосфере и реализовать спектроскопию на удаленном расстоянии.

Рассмотрим теперь возможность детектирования примесей молекул угарного газа СО с использованием рассмотренных выше схем КАРС-спектроскопии на фоне сигнала, генерируемого молекулами кислорода и азота в воздухе. Частоты накачки и стоксовой волны настраиваются в комбинационно-активный резонанс с переходом между вращательными или колебательными b и c уровнями СО молекул в основном электронном состоянии (уровни b и c рис. 4.1.4). Длины волн накачки и Стокса выбраны близкими к 500 нм, чтобы избежать поглощения этих полей в процессе длительного распространения в атмосфере.



Рис.4.1.4. Энергетические диаграммы резонансного КАРС процесса для молекул угарного газа (а) и нерезонансного вклада от молекул азота и кислорода (б).

Когерентное комбинационное рассеяние на вращательных и колебательных переходах молекул кислорода и азота в атмосфере вносит вклад в когерентный фон,

что зашумляет полезный КАРС-сигнал от молекул СО. Интенсивности КАРС-сигнала от молекул СО и нерезонансного фона находятся как $I_{CARS,NR} \sim |\chi^3_{CARS,NR}|^2 I_1 I_2 I_3$, где I_1, I_2, I_3 - интенсивности накачки, стоксового и зондирующего полей, а $|\chi^3_{CARS,NR}| -$ восприимчивость третьего порядка, которую можно представить в виде [3,254]

$$\chi_{CARS,NR}^{(3)} = \frac{N}{4\pi\varepsilon_0\hbar^3} \left\langle \left[\frac{1}{\omega_{bc} - (\omega_1 - \omega_2) - i\gamma_{bc}} \right] \times \sum_d \left(\frac{\wp_{cd} \wp_{db}}{\omega_{dc} - \omega_4 - i\gamma_{dc}} + \frac{\wp_{db} \wp_{cd}}{\omega_{db} + \omega_4 + i\gamma_{db}} \right) \times \right.$$
(4.1.7)

$$\times \sum_{a} \left[\rho_{cc}^{(0)} \left(\frac{\mathscr{D}_{ac} \mathscr{D}_{ba}}{\omega_{ac} - \omega_{1} - i\gamma_{ac}} + \frac{\mathscr{D}_{ba} \mathscr{D}_{ac}}{\omega_{ac} + \omega_{2} - i\gamma_{ac}} \right) - \rho_{bb}^{(0)} \left(\frac{\mathscr{D}_{ac} \mathscr{D}_{ba}}{\omega_{ab} - \omega_{2} + i\gamma_{ab}} + \frac{\mathscr{D}_{ba} \mathscr{D}_{ac}}{\omega_{ab} + \omega_{1} + i\gamma_{ab}} \right) \right] \rangle$$

Здесь N – концентрация молекул, ω_{ii} - частоты переходов между уровнями *i* и *j*, ω_k – оптические частоты (k = 1, 2, 3, 4; см. рис. 4.1.4), γ_{ii} – скорости дефазировки перехода, \wp_{ij} – дипольные моменты, и ρ_{ij}^0 – первоначальная заселенность уровня *i*. Дипольные моменты можно оценить как $\wp_{ii} \approx ea_0$ для переходов различных молекул. Сумма по а в уравнении (4.1.7) дает сечение спонтанного комбинационного рассеяния порядка 10⁻³¹ см²/срад [254]. Нерезонансные знаменатели в уравнении (4.1.7) имеют порядок 10^{16} рад/с как для угарного газа, так и для азота, и порядок 10^{15} рад/с для кислорода. Так как частоты ω_1 и ω_2 выбраны такими, чтобы удовлетворять с $\omega_{bc} - (\omega_1 - \omega_2) = 0$, для *b*-*c* переходов в молекулах CO, знаменатель $|\omega_{bc} - (\omega_1 - \omega_2) - i\gamma$ _{bc} в уравнении (4.1.7) оценивается как 10⁸ рад/с в случае молекул угарного газа. При молекулярном вращении O_2 и N_2 этот знаменатель получается 10^{12} и 10^{11} рад/с, а для колебаний 10¹⁴ и 10¹³ рад/с. Для этих параметров отношение интенсивностей КАРСсигнала от СО молекул к интенсивности когерентного фона оценивается как 1:10⁻¹⁰ для молекулярных колебаний. Интенсивность сигнала КАРС, создаваемого 10 ррт (10 частей на миллион) СО молекул в атмосферном воздухе составит, в таком случае такую же интенсивность, что и когерентный фон, что легко позволяет достоверное детектирование с использованием соответствующих методов подавления нерезонансного фона.

Анализ, проведенный в наших исследованиях, демонстрирует реалистичные схемы для осуществления дистанционной КАРС-спектроскопии удаленных объектов. Две предложенные геометрии зондирования имеют сопоставимые возможности: схема (а) на рис.4.1.1 позволяет гибкий выбор разницы частот $\omega_3 - \omega_2$, так чтобы мог

быть реализован любой малый угол рассеяния. Схема (б) не обладает такой гибкостью (так как разность ($\omega_1 - \omega_2$), а значит и угол θ зафиксирован частотой комбинационного перехода), но вместо этого она позволяет свободно выбирать длину волны накачки, которая в данном случае не обязана быть близка к длине волны атмосферного лазера.

§4.2 Зондирование газов в атмосфере с использованием вынужденного комбинационного усиления лазерно-индуцированного излучения в геометрии встречных пучков

В данном параграфе представлены результаты расчетов и экспериментов, направленные на исследование возможности генерации обратного когерентного оптического сигнала, получаемого в результате реализации нелинейно-оптического процесса и несущего информацию о химическом составе газовой смеси. Как отмечалось ранее, когерентность используемых для зондирования световых пучков, может радикально помочь повысить эффективность сбора оптического сигнала. Развитие методики вынужденного комбинационного (рамановского) рассеяния света (BKP) В геометрии встречных пучков способно значительно повысить чувствительность и эффективность зондирования атмосферы. Нами были проведены теоретические и экспериментальные работы по реализации методики дистанционной спектроскопии на основе процесса вынужденного комбинационного рассеяния света во встречных пучках.

Эксперименты, представленные в этом параграфе, проведены коллегами в лаборатории профессора А.Балтушки в Институте фотоники Венского технологического университета, Австрия. Численный и аналитический анализ результатов проведен диссертантом.

Помимо подробно обсуждаемой в работе техники КАРС-спектроскопии, хорошо развитой методикой когерентного химически селективного зондирования молекулярных колебаний является вынужденное комбинационное (ВКР) усиление

стоксовой волны или ослабление волны накачки в процессе вынужденного комбинационного рассеяния света. Для задач дистанционного зондирования методики на основе ВКР обладают важными преимуществами над спектроскопией KAPC: (1) процесс ВКР-усиления протекает всегда сфазированно, позволяя реализовать геометрию встречных пучков, что из-за большого фазового рассогласования взаимодействующих волн невозможно осуществить в КАРСспектроскопии; (2) спектроскопия ВКР-усиления свободна от нерезонансного вклада в полезный сигнал; (3) в случае слабого ВКР-усиления сигнал линейно зависит от концентрации молекул, что позволят детектировать малые количества исследуемого вещества [1,41,67,251]. Основная экспериментальная сложность реализации ВКР спектроскопии связана с выделением слабого сигнала усиления/ослабления на фоне зашумленного мощного пробного излучения.

Концепция дистанционного зондирования (рис.4.1), развитие которой представлено в данном параграфе, заключается в совмещении узкополосного перестраиваемого лазерного излучения, выполняющего роль накачки "pump" и распространяющегося направлении исследуемого объекта ("вперед"), В с зондирующим лазерным пучком ("probe"), сформированным непосредственно в воздухе и распространяющимся через исследуемый объект во встречном направлении ("назад"). При перестройке разности частот накачки и пробного импульсов возможно совпадение с резонансным комбинационным частотами колебаний молекул (в частности, лежащими в области специфических «отпечатков пальцев»), что регистрируется в усилении/ослаблении зондирующего излучения, и таким образом дает возможность идентифицировать вещества в атмосфере и определить их концентрации. Конечная цель развиваемого подхода заключается в реализации дистанционной ВКР-спектроскопии с использованием "атмосферного" N₂ лазера на длине волны 337 нм, поэтому был реализован прототип с лазерными источниками, обладающими требуемыми параметрами [22-24,178]. В качестве модельных объектов для проведения спектроскопии были использованы азот, кислород и метан при различных давлениях. Основываясь на результатах экспериментов с такой модельной системой, мы предлагаем оценить и экстраполировать параметры лазерной системы, необходимые для осуществления экспериментов по дистанционному зондированию вне лабораторных условиях.

- 135 -

Рассмотрим основы теории вынужденного комбинационного рассеяния света. Изменение энергии лазерного излучения на стоксовой частоте при распространении мощной накачки в комбинационно-активной среде в отсутствии истощения накачки, параметрических четырехволновых процессов, фазовой самомодуляции, ионизации подчиняется экспоненциальному закону [3,255,256]:

$$E_s(l) = E_s(0) \exp(G_s l)$$
 (4.2.1)

где $E_{\rm S}$ – энергия излучения на стоксовой частоте, $G_{\rm S}$ – коэффициент усиления, l – длина взаимодействия. В обратном случае, когда волна стоксова излучения намного интенсивней накачки, проявляется процесс ВКР ослабления накачки. В дальнейшем слабую волну в красной или синей области спектра будем назвать «пробной» или «зондирующей» волной, а мощное излучение – «накачкой». Поглощение пробной волны, расположенной в синей области спектра («анстистоксова» волна), также описывается экспоненциальным законом [257]:

$$E_{as}(l) = E_{as}(0) \exp(-G_{as}l)$$
(4.2.2)

где E_{as} – энергия излучения на антистоксовой частоте, $G_{as} \sim I_L$ – коэффициент ослабления, пропорциональный интенсивности импульса накачки. В процессе ВКР света коэффициент ослабления соотносится с коэффициентом усиления как:

$$G_{as} = G_s \left(\frac{v_{as}}{v_L}\right) \tag{4.2.3}$$

где v_L, v_{as} – частоты накачки и антистоксовой волны.

Следуя выражению $G_{as} \sim I_L$ [255], при фиксированной энергии импульса накачки с уменьшение его длительности ведет к пропорциональному росту сигнала. С другой стороны, спектральная ширина импульса не должна превышать ширину зондируемых комбинационных линий, которая составляет несколько обратных сантиметров для колебательных переходов в газах. Определение оптимальной длительности импульсов накачки и пробной волны, является важной задачей для выявления условий максимальной эффективности дистанционного зондирования газовых трасс.

Нами проведены расчеты эффективности ВКР-усиления во встречных пучках. При проведении анализа мощный и пробный импульсы предполагались одинаковой длительности и спектрально-ограниченными. Эффективность преобразования начинает уменьшаться, если спектр пробного излучения шире контура ВКР-усиления среды, то есть шире спектра накачки. Влияние спектральной ширины импульсов, а значит и их длительности, на эффективность процесса вынужденного комбинационного усиления можно учесть и отразить в выражение для G_{as} . Используя соотношение между коэффициентами усиления и ослабления, а также связь коэффициента G_s с параметрами лазерного излучения и комбинационно-активной среды получим [258]:

$$G_{as}(v) = \left(\frac{v_{as}}{v_L}\right) \frac{c^3}{n^2} \frac{1}{v_L^3} n_0 [f(v) \cdot r(v)] \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \frac{I_L}{hc}$$
(4.2.4)

где h, c – постоянная Планка и скорость света, n = 1 – показатель преломления газообразной среды, N_0 – концентрация комбинационно-активных молекул, $(d\sigma/d\Omega)$ – дифференциальное сечение рассеяния перехода, I_L – интенсивность накачки, f(v) – спектр комбинационного (рамановского) перехода, r(v) – спектральный профиль лазерного излучения. Выражение [f(v)r(v)] обозначает свертку рамановской линии и линии лазера по всем частотам, выражение имеет размерность частоты в минус первой степени и нормировано на единицу: $\int f(v - v')r(v')dv'=1$.

В качестве тестового газа в расчетах и экспериментах был взят молекулярный азот, составляющий основу атмосферного воздуха. При температуре 300 К градусов и давлении 1 атм. спектр комбинационно-активных переходов Q-ветви молекул азота может быть представлен в виде набора линий с Лоренцевым профилем каждая, которые характеризуются центральной частотой v_{0i} , полной шириной по полувысоте $2\Gamma_i$, дифференциальным сечением рассеяния $(d\sigma/d\Omega)_i$. Для дальнейших расчетов и оценок ширины и интенсивности линий Q-ветви при нормальных условиях взяты из работ [259,260]. В работе [261] приведено значение $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{694} = 1.82 \cdot 10^{-31} \text{ см}^2 \text{срад}^{-1}$ при рассеянии импульсов на длине волны 694 нм одновременно на колебательных переходах Q(0) и Q(1) азота. Учитывая масштабирование сечения рассеяния с частотой как v^4 , получим значение на длине волны 381 нм $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{381} = 10 \cdot 10^{-31} \text{ см}^2 \text{срад}^{-1}$, что хорошо соотносится с измерениям, проведенными в других работах: $8.8 \cdot 10^{-31}$, 11.5 $\cdot 10^{-31}$, 12.9 $\cdot 10^{-31}$ см²срад⁻¹ в УФ диапазоне частот [262]. Запишем выражение для коэффициента G_{asy} учитывая вклад N линий Q-ветви азота:

$$G_{as}(v) = \left(\frac{v_{as}}{v_L}\right) \frac{c^3}{n^2} \frac{1}{v_L^3} n_0 \sum_{i=1}^N [f_i(v) \cdot r(v)] \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i \frac{I_L}{hc}$$
(4.2.5)

- 138 -



Рис.4.2.1. Спектр коэффициента ВКР ослабления в молекулярном азоте на *Q*ветви при нормальных условиях. (а) Возбуждение производится спектрально узкими импульсами, не вносящими искажения в форму полосы или линий. (б) Замазывание структуры полосы при рассеянии коротких импульсов: 100 пс (синяя линия), 10 пс (зеленая), 2 пс (красная).

где $f_i(v)$ – спектральный профиль комбинационного рассеяния *i*-ой линии. Поделим (4.2.5) на интенсивность накачки и перейдем к выражению для коэффициента ВКР ослабления антистоксовой волны:

$$g_{as}(v) = \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_{as}}\right) n_0 \frac{\lambda_L^3}{hc} \sum_{i=1}^N [f_i(v) \cdot r(v)] \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i$$
(4.2.6)

Рассеяние импульсов с конечной спектральной шириной приводит к изменению формы полосы ВКР-усиления, что следует из выражения (4.2.6). На рисунке 4.2.1.а. представлен спектр коэффициента ВКР ослабления $g_{as}(v)$ Q-ветви азота при рассеянии монохроматической волны, в этом случае $r(v) \sim \delta(v)$, где $\delta(v)$ – дельта-функция Дирака. На рис.4.2.1.б. приведены рассчитанные профили $g_{as}(v)$ при рассеянии импульсов длительностью 100 пс (синяя кривая), 10 пс (зеленая), 2 пс (красная). Комбинационное рассеяние коротких импульсов приводит к усреднению всех структурных особенностей полосы. Записываем выражение для ВКР ослабления через спектральную плотность интенсивности I(v) накачки по частоте:

$$E_{as}(l) = \int E_{as}(v, l=0) \exp(-g_{as}(v)I(v)l)dv$$
(4.2.7)

Выражение для ВКР-усиления стоксовой волны аналогично. При малом ослаблении экспоненциальную зависимость можно разложить в ряд и получить простое выражение для относительного изменения энергии антистоксова излучения:

$$\frac{\Delta E_{as}(l)}{E_{as}(0)} = \frac{\int E_{as}(v)g_{as}(v)I(v)ldv}{E_{as}(0)} = \int h(v)g_{as}(v)I(v)ldv$$
(4.2.8)

где $\Delta E_{as}(l) = E_{as}(0) - E_{as}(l)$, а $h(v) = \frac{E_{as}(v, l=0)}{E_{as}(l=0)}$ – нормированный на полную энергию

спектральный профиль пробного импульса. Спектр, форма и длительность импульсов в наших расчетах определяются проводимыми модельными экспериментами. В дальнейших расчетах будут использованы прямоугольные спектрально-ограниченные импульсы длительностью τ , имеющие форму спектра в виде I(v)~sinc²($\pi v \tau$).

спектроскопии ВКР-усиления в геометрии B встречных пучков длина пространственно-временными взаимодействия определяется характеристиками импульсов (рис.4.2.2а). Пространственная длина взаимодействия, зависящая от конфигурации пучков в фокусе, записывается как: $L_{\text{spatial}} \approx \min (b_{\text{p}}, b_{\text{s}})$, где $b = k w_0^2 - b_0^2 - b_0^2 + b_0^2$ конфокальный параметр излучения, квадратично зависящий от фокусного расстояния f. Геометрия эксперимента, в которой импульсы распространяются друг навстречу другу, приводит к резкому ограничению временной длины взаимодействия: $L_{\text{walk off}} =$ $\tau_{cor} d^{-1}$, где τ_{cor} – время корреляции двух импульсов, для двух одинаковых прямоугольных импульсов $\tau_{cor} = \tau_p$, $d = v_1^{-1} + v_2^{-1} - скорость разбегания импульсов,$ получим: $L_{\text{walk off}} = c\tau_p/2$. Для прямоугольных импульсов длительностью $\tau = 1$ пс имеем $L_{\text{walk off}} = 150$ мкм. Сочетая пространственный и временной факторы, можно записать длину взаимодействия как $L_{\text{inter}}^{-1} = L_{\text{walk off}}^{-1} + L_{\text{spatial}}^{-1}$, и подставляя выписанные ранее формулы, получим:

$$\frac{1}{L_{\rm int}} = \frac{2}{c\tau_{cor}} + \frac{1}{kw_0^2}$$
(4.2.9)



Рис.4.2.2. (а) Вклад пространственных и временных характеристик излучения в формирования области взаимодействия. (б) Зависимости длин взаимодействия пробного импульса и импульса накачки L_{inter} от их длительности при фокусировке линзами с фокусными расстояниями 20 см (красная кривая), 100 см (зеленая кривая) и 500 см (синяя). В предельных случаях малой и большой длительностей кривые идут вдоль штрих-пунктирной и пунктирных линий, иллюстрирующих длину разбегания импульсов L_{walk off} и величину их пространственного перекрытия L_{spatiab}, соответственно.

На рисунке 4.2.2.б. представлены зависимости длины взаимодействия от длительностей импульсов при фокусировке на различную дистанцию. В расчетах длина волны излучения принималась 365 нм, что соответствует излучению накачки в реализованном прототипе лазерной системы. В условиях фокусировки, стандартных для дистанционного зондирования, рэлеевская длина взаимодействующих пучков может составлять по порядку величины десятки сантиметров [15,165]. Следовательно, чтобы полностью использовать область взаимодействия (перекрытия) пучков, необходимо, чтобы длительность зондирующего пучка была около 1 наносекунды. Приведенные выше условия автоматически выполняются для предложенной нами схемы, поскольку импульс излучения "атмосферного" лазера имеет наносекундную длительность, что определяется протяженностью сформированного филамента и временем жизни возбужденных молекул азота [24].



Рис.4.2.3. (а) Зависимость эффективности ВКР ослабления антистоксовой волны на Q-ветви молекулярного азота от длительности импульса накачки при фокусировке пучка накачки линзой f = 20 см (красная кривая), f = 100 см (зеленая), f =500 см (синяя). Максимальное ослабление достигнуто при следующих параметрах (на графиках отмечено белым кружком): (точка A) $\Delta E/E = 15.6\%$ при $I_p l = 1.57*10^{10}$ $Bm*cm^{-1}$, $\tau_p = 10$ nc; (точка B) $\Delta E/E = 1.45\%$ при $I_p l = 6.6*10^8$ $Bm*cm^{-1}$, $\tau_p = 200$ nc; (точка C) $\Delta E/E = 0.09\%$ при $I_p l = 3.3*10^7$ $Bm*cm^{-1}$, $\tau_p = 1$ нс. (б) (заполненный кружок) Экспериментальное BKP-усиление, зарегистрированное в работе [261] (заполненный кружок), теоретическая зависимость BKP-усиления от длины волны лазера накачки (кривая 1), рассчитанная по формуле (8) при параметрах работы [261] ($I_p l = 1.35*10^{10}$ $Bm*cm^{-1}$, $\tau_p = 23$ нс), (кривые 2, 3, 4) Зависимости BKPослабления от длины волны антистоксовой компоненты (кривые 2, 3, 4). Значения параметров расчета теоретических кривых 2, 3, 4 соответствуют точкам A, B, C соответственно.

Как было показано ранее, длительности импульсов является исключительно экспериментах важным параметром в ПО вынужденному комбинационному рассеянию во встречных пучках. Полученные выражения для относительного ослабления сигнала (4.2.8) и длины взаимодействия (4.2.9) позволяют провести исследование зависимости эффективности ВКР ослабления от длительности возбуждающих импульсов, что необходимо для оптимизации регистрируемого сигнала. Ниже представлены результаты расчета эффективности ВКР ослабления (рис.4.2.3.а) на Q-ветви азота, при различных длительностях импульсов накачки, а также при различной фокусировке излучения (фокусное расстояние: красная кривая – 20 см, зеленая – 100 см, синяя – 500 см) и фиксированной энергии импульса накачки

- 141 -

10 мкДж на длине волны 365 нм. Белыми кружками показаны максимумы эффективности при выбранных определенным образом параметрах излучения. При фокусировке линзами с фокусным расстоянием 100 см и 500 см (зеленые и синие точки на рис.4.2.3.а) эффективнее выбирать длинные субнаносекундные и наносекундные импульсы (кружки В и С), чтобы длина взаимодействия соответствовала конфокальному параметру излучения.

При жесткой фокусировке на расстояние 20 см (красная линия на рис.4.2.3.а) добиться большей интенсивности излучения и эффективности ВКР можно преобразования (точка А). Так как при этом протяженность перетяжки уменьшается в 25 раз по сравнению с линзой f = 100 см, то можно использовать более короткие импульсы длительностью около 10 пс. При увеличении спектральной ширины импульса накачки, происходит постепенное «накрывание» отдельных линий Q-ветви перехода, что отражается на эффективности ВКР ослабления – она остается примерно постоянной и достаточно высокой в диапазоне длительностей импульсов 5 пс - 50 пс. Эффективность ВКР ослабления/усиления для азота при нормальных условиях может достигать 15% при энергии накачки 10 мкДж и длительности спектральноограниченных импульсов 10 пс (точка А на рис.4.2.3.а) при фокусировке пучка размером 1 см на длине волны 365 нм линзой с фокусным расстоянием 20 см в пятно диаметров 7 мкм и интенсивностью до 3×10¹² Вт/см². На рисунке 4.2.3.б зависимости ВКР ослабления представлены излучения ОТ длины волны антистоксовой волны. На данном графике сопоставлены экспериментальные данные (кривая 1), представленные в работе [261], с теоретическими оценками предложенной нами техники ВКР спектроскопии во встречных пучках.

Проведем анализ двух предельных случаев, реализация которых возможна в экспериментах: (1) случай жесткой фокусировки ($L_{\text{spatial}} \ll L_{\text{walk off}}$); (2) мягкая фокусировка ($L_{\text{spatial}} >> L_{\text{walk off}}$). При условии жесткой фокусировки ($L_{\text{spatial}} \ll L_{\text{walk off}}$), когда пространственная длина взаимодействия много меньше временной длины (для прямоугольных импульсов справедливо $\tau_{\text{p}} = 0.28/\Delta v_{\text{p}}$) в формуле (4.2.8) для $\Delta E_{as}(l)/E_{as}(0)$ выделяется зависимость от пиковой мощности накачки. Действительно, $\Delta E_{as}(z)/E_{as}(0) = g_{as}I_{p}l$, где интенсивность импульса накачки $I_{p} = E/\pi w_{0}^{2}\tau_{p}$, а длина взаимодействия совпадает с конфокальным параметром $l = L_{\text{spatial}} = k_{p}w_{0}^{2}$. Подставляя эти выражения в конечную формулу, получим: $\Delta E_{as}(z)/E_{as}(0) = 2g_R E/\lambda \tau_p$ эффективность зависит от энергии в импульсе и его длительности, т.е. его пиковой мощности. Данную обратно пропорциональную зависимость от длительности импульсов можно видеть на рис.4.2.3.а при $\tau_p > 20$ пс и 100 пс для случая фокусировки на 20 см и 100 см, соответственно (красная и зеленая линии на рис.4.2.4.а). Таким образом, при жесткой фокусировке надо использовать импульсы накачки с малой длительностью и высокой пиковой мощностью.

В пределе слабой фокусировки ($L_{\text{spatial}} >> L_{\text{walk off}}$) длина взаимодействия l определяется разбеганием импульсов, т.е. $l = L_{\text{walk off}} = c\tau_p/2$, подставим его в конечное выражение и получим: $\Delta E_s(z)/E_s(0) = g_{as}E/2Sc$, где S – площадь пучка в перетяжке. В случае коротких импульсов усиление g_{as} начинает зависеть от длительности импульсов как $g_{as} \sim \tau_p$ (т.к. $g_{as} \sim \Delta v_L^{-1}$). Именно эта линейная зависимость проявляется при $\tau_p < 10$ пс для всех кривых на рисунке 4.2.3.а. Аналитические выкладки и расчеты показывают, что наилучшие условия для зондирования газов осуществляются при сопоставимых величинах пространственного и временного перекрытия импульсов $L_{\text{spatial}} \approx L_{\text{walk off}}$, а также когда ширина импульса накачки соответствует спектральной ширине рамановского перехода.

На основе данного анализа можно сформулировать набор правил для подбора параметров лазерного излучения, наилучшим образом подходящих для экспериментов по спектроскопии ВКР-усиления во встречных пучках:

(i) Генерируемое в атмосфере и распространяющееся в направлении "назад" излучение функционирует как зондирующий импульс на фиксированной частоте, энергия импульсов этого излучения света не играет существенной роли до тех пор, пока оно уверенно фиксируется регистрирующими приборами. Использование длинных импульсов зондирующего излучения является преимуществом и позволяет более эффективно зондировать протяженные газовые трассы. Длительность сформированного в атмосфере импульса около 1 нс [21], что в геометрии встречных пучков обеспечивает длину взаимодействия 15 см и более.

(ii) Возбуждающий импульс, распространяющийся в прямом направлении к исследуемому объекту, должен быть как можно более мощным. Спектральная

ширина такого импульса накачки в идеале должна соответствовать ширине типичных комбинационных линий молекул исследуемого вещества (для газов $\approx 0.1 \text{ см}^{-1}$) или ширине полосы из нескольких линий (для газов $\approx 2 \text{ см}^{-1}$). Необходимо варьировать центральную длину волны в широком диапазоне, чтобы детектировать различные комбинационные резонансы. Использование импульсов в УФ области спектра является преимуществом, поскольку сечение рассеяния комбинационного рассеяния масштабируется как v^4 .

(iii) Важно выдерживать баланс пространственной и временной длины перекрытия распространяющихся навстречу пучков для достижения максимальной эффективности взаимодействия.

Эксперименты в Институте фотоники Венского технологического университета были реализованы на лазерной установке с использованием пикосекундных импульсов накачки и пробного излучения, имитирующего излучение атмосферного лазера (рис.4.2.4). Основой системы является фемтосекундный усилитель чирпированных импульсов на кристалле Yb:KGW, формирующий импульсы с энергией 400 мкДж, длительностью 280 фс на длине волны 1024 нм. Далее эта система используется для накачки оптического параметрического усилитель (ОПУ), формирующего перестраиваемые в диапазоне 620-700 нм импульсы длительностью 200 фс с энергией до 40 мкДж (рис.4.2.5.а). Импульсы из ОПУ испытывали спектральную компрессию, за счет нелинейно-оптического преобразования во вторую гармонику в длинном нелинейном кристалле ВВО толщиной 20 мм, на выходе которого формировалось излучение в УФ диапазоне с длиной волны 310-350 нм и энергией от 2.5 мкДж до 10 мкДж, с шириной спектра 30-40 см⁻¹ (рис.4.2.5.а–4.2.5.в). УΦ импульсы Сформированные мощные использовалось В качестве перестраиваемого излучения накачки для спектроскопии ВКР-усиления.

На рисунке 4.2.5.6 показаны примеры спектров импульсов на длине волны второй гармоники, полученные при перестройке ОПУ. Область перестройки позволяют осуществить когерентную "раскачку" колебаний и детектирование молекул азота, кислорода и метана, когда в качестве пробной волны выбран импульс на 341 нм. На рисунке 4.2.5.в приведены временные огибающие сгенерированных импульсов, что позволило оценить длительность импульсов излучения с узким спектром как 0.76 пс.

- 144 -
Перестраиваемые пикосекундные импульсы были использованы в качестве накачки в схеме спектроскопии ВКР-усиления. Для имитации азотного лазера в атмосфере в данной схеме часть излучения Yb:KGW лазера утраивается по частоте, тем самым формируя пробное излучение на длине волны 341,3 нм (рис.4.2.5). Спектр излучения на длине волны третьей гармоники приведен на рис.4.2.6.6, его ширина составляет около 40 см⁻¹, а длительность импульса восстановлена из кросскорреляционных измерений и составляет величину около 0.6 пс. Энергия третьей гармоники около 1 мкДж, что сопоставимо с энергиями импульсов, полученными в процессе когерентного излучения молекул азота в режиме филаментации [24].



Рис.4.2.4. Концептуальная схема лазерной системы для демонстрации ВКРусиления во встречных пучках, ОПУ – оптический параметрический усилитель, ГВГ, ГТГ – модуля удвоения и утроения оптической частоты Конфигурация соответствует возбуждению и зондированию газов пикосекундными импульсами.

Импульсы накачки и пробного излучения фокусировались в воздух или в газовую ячейку в геометрии встречных пучков. Оба пучка фокусировались линзами с фокусными расстояниями 10 см, что давало радиус перетяжки около $w_{p,s} = 12.5$ мкм и конфокальный параметр $2z_{Rp,RS} = 6.8$ мм. Импульсы стоксовой волны, прошедшие через область взаимодействия, выделялись дихроичным зеркалом и направлялись на фотодетектор.



Рис.4.2.5 (а) Типичные спектры излучения на выходе ОПУ (красная сплошная линия) и его второй гармоники (закрашенная кривая); (б) спектры импульсов накачки и стокса, используемые в экспериментах с пикосекундными импульсами; (в) профиль интенсивности импульса, генерируемого лазерным усилителем Yb:KGW на 1.024 мкм (черная кривая), и кросскорреляционные функции, сформированные при взаимодействии импульса на 1024 нм и импульсов третьей (пробный импульс) и второй гармоник (импульс накачки).

В случае «прямого» совместного распространения взаимодействующих импульсов было определено их временное перекрытие. На рисунке 4.2.6.а показана зависимость ВКР-усиления на молекулах азота N₂ в атмосфере ($\Omega/2\pi c = 2330$ см⁻¹) от задержки между импульсами накачки и стокса. Сигнал представляет кросскорреляционную функцию шириной около 1 ПC, ограничивает что длину взаимодействия во встречных пучках значением $L_{temp} = 0.15$ мм, тогда как пространственное перекрытие пучков, определяющееся конфокальным параметром излучения, много больше $L_{spatial} = \min (2z_{Rp}, 2z_{Rs}) = 6.8$ мм.

Далее был проведен эксперимент во встречных пучках. На рисунке 4.2.6.6 показаны зависимости сигнала ВКР-усиления от задержки между импульсами в геометрии встречных пучков для кислорода и азота в атмосфере при отстройках частот на 1555 см⁻¹ и 2330 см⁻¹, соответственно. Графики построены как во временном представлении (нижняя ось абсцисс), так и пространственном (верхняя ось абсцисс).

Поскольку пространственное перекрытие пучков $L_{spatial} = \min (2z_{Rp}, 2z_{Rs}) = 6.8$ мм гораздо больше временного разбегания импульсов, определяемого их длительностями $(L_{temp} = 0.15 \text{ мм} \text{ для } \tau_p = \tau_s = 1 \text{ пс})$, изменение задержки между импульсами эквивалентно сканированию области перетяжки вдоль направления распространения (z-оси) для пересекающихся во времени импульсов. Максимум сигнала генерируется при перекрытии импульсов точно в перетяжке пучков. Определяя z координату от фокуса пучка накачки, получим, что результат эксперимента может быть хорошо аппроксимирован простой зависимостью $SRG(z) = (1 + (z/z_R)^2)^{-1}$, описывающей каустику гауссова пучка накачки (z_R варьируемый параметр). Лучшее совпадение эксперимента с теорией было получено при $z_R = 2.6$ мм, что соответствует экспериментально измеренному значению перетяжки.



Рис.4.2.6. Зависимость сигнала ВКР-усиления на колебаниях молекул N_2 (синяя кривая на (а) и синие точки на (б)) и O_2 (красные точки на (б)) в атмосферном воздухе от задержки между импульсами накачки и стокса, измеренная в геометрии параллельно (а) и навстречу друг другу (б), распространяющихся импульсов. Сплошные кривые на панели (б) отражают теоретический расчет.

Детектирование углеводородных соединений в атмосфере представляет большой интерес с точки зрения ее дистанционного мониторинга, поэтому был осуществлен тестовый эксперимент по ВКР усилению во встречных пучках в метане, СН колебания которого обладают высоким сечением процесса спонтанного комбинационного рассеяния ($d\sigma/d\Omega = 38 \times 10^{-31} \text{ см}^2/\text{рад}$) [253,262]. На рис.4.2.7 показан спектр ВКР-усиления стоксовой волны в кювете метана при давлении 5 бар при сканировании разностной частоты около резонансной комбинационной моды СН-группы $v_1 = 2915 \text{ см}^{-1}$. Теоретический расчет спектра усиления (сплошная линия на

рис.4.2.7.а) по формуле (4.2.6), представляющий свертку спектров накачки и стокса с профилем комбинационной линии метана, дает хорошее согласие с экспериментом (точки на рис.4.2.7.а). Так как спектральная ширина лазерных импульсов много больше ширины комбинационного колебания, то никаких особенностей в спектре заметить нельзя. Как и ожидалось, спектр сигнала не содержит никаких искажений формы и нерезонансного фона. На рисунке 4.2.7.6 показан сигнал ВКР-усиления как функция задержки между импульсом накачкой и стоксовым импульсом как во временном представлении (нижняя ось абсцисс), так и пространственном (верхняя ось абсцисс). Как и в случае экспериментов с азотом и кислородом пространственное перекрытие пучков гораздо больше, чем временное, при этом изменение задержки между импульсами эквивалентно сканированию области перетяжки вдоль направления распространения. Эксперимент отлично описывается простой формулой гауссовой каустики пучка накачки (сплошная линия).

Эффективность процесса преобразования излучения за счет вынужденного рассеяния света зависит от количества молекул с комбинационно-активными переходами. На рисунке 4.2.8 представлена зависимость ВКР-усиления как функция давления метана, она демонстрирует линейную зависимость сигнала от концентрации молекул. Экспериментальные данные были подтверждены численным расчетом (сплошная линия на рис.4.2.8.а) по формуле (4.2.8). В эксперименте удалось зафиксировать сигнал от метана при давлении 40 мбар. В таких условиях сигнал ВКР-усиления *SRG* достигает величины 10^{-5} , что соответствует уровню шума системы регистрации. В случаях с метаном, азотом и кислородом зафиксирован уровень полезного сигнала около 10^{-5} , что затрудняет реализацию данной спектроскопической методики. Слабый уровень сигнала связан с малой длиной взаимодействия, достаточно низкой энергий импульсов накачки и несоответствия спектральной ширины импульсов (~30 см⁻¹) ширине комбинационных резонансов (~5 см⁻¹) колебаний исследуемых газов.



Рис.4.2.7. (а) Профиль линии ВКР-усиления в метане, измеренный в геометрии встречных пучков в газовой ячейке под давлением 5 бар (б) Зависимость ВКРусиления в метане от задержки между импульсами; точки соответствуют экспериментальным результатам, сплошная кривая – теоретический расчет

Результаты проведенных расчетов и экспериментов позволяют экстраполировать лазерные параметры, требуемые для реализации установки И предсказать дистанционного зондирования на основе методики ВКР во встречных пучках и лазерного источника, формируемого в атмосфере. В случае мягкой фокусировки, которому соответствует условия проведения экспериментов, ВКР-усиление описывается по формуле (4.2.8) как $\Delta E/E = g_S I_p l$, где $g_S \sim (d\sigma/d\Omega)$. Как показано в работе [24], в филаменте возможно формированное импульсов когерентного излучения на длине волны 337 нм с длительностью около 1 нс, что определяет пространственно-временное перекрытие импульсов накачки величиной $L_{walk off} = 15$ Такая большая величина отлично подходит для целей дистанционного CM. зондирования, так как позволяет осуществить генерацию мощного сигнала в геометрии слабо сфокусированных пучков. Рассмотрим для примера расположенную на поверхности земли оптическая систему, которая фокусирует пучок радиусом 1.22 м на длине волны 350 нм на дистанции 1 км в перетяжку радиусом $w_0 = 90$ мкм, что соответствует конфокальному параметру $b = L_{walk off}$. При таких условиях выигрыш системы с пикосекундной накачкой и наносекундным импульсом зондирования над полностью пикосекундной системой, используемой в экспериментах, описывается при помощи коэффициента η , определяемый как $\eta = SRS_{opt}/SRS_{ps}$, где SRS_{opt} сигнал при оптимизированных условиях дистанционного зондирования с энергией УΦ

импульсов накачки 5 мДж и длительностью 20 пс и SRS_{ps} – сигнал ВКР-усиления, записанный в эксперименте с азотом для импульсов с длительностью 0.7 пс и энергией 2.5 мкДж, при длине взаимодействия 150 мкм и диаметр пятна в перетяжке 12.5 мкм. Оценим потенциальные возможности реализации дистанционной спектроскопию некоторых газов - угарного, сернистого, двуокиси азота, аммиака, которые представляют интерес в задачах детектирования опасных веществ в атмосфере. Учитывая сечения спонтанного комбинационного рассеяния данных веществ [262], получим факторы улучшения эффективности для перспективной системы над реализованной схемой: $\eta_{N2} = 370$, $\eta_{CO} = 210$, $\eta_{SO2} = 830$, $\eta_{NO2} = 90$, $\eta_{NH3} = 1300$, что показывает принципиальное возможное увеличение чувствительности методики в среднем на два порядка.



Рис.4.2.8. (а) Зависимость сигнала ВКР-усиления в метане от давления; точки соответствуют эксперименту, прямая – расчет. (б) Зависимость сигнала ВКРусиления в метане от задержки между импульсами для различных давлений газа в кювете. Эксперименты проведены в геометрии встречных пучков.

Таким образом, В нашей работе представлено детальное исследование перспективной схемы дистанционного детектирования веществ в атмосфере на базе комбинирования методики ВКР-усиления во встречных пучках и методики удаленного формирования источника когерентного излучения в атмосферном воздухе. Полученные В лабораторных условиях результаты позволяют экстраполировать их для оценки параметров лазерной системы, необходимых для работы в реальных условиях.

§4.3 Измерение огибающей интенсивности и спектральной фазы импульсов среднего инфракрасного диапазона частот методом широкополосного оптического стробирования С разрешением по частоте процессе В четырехволнового взаимодействия в газе

Детектирование колебательных и вращательных движений молекул является одной из важнейших задач оптической спектроскопии [99,196,253]. Однако, частоты мод внутримолекулярных движений лежат в спектральной области, измерения в которой обычно связаны с техническими трудностями из-за отсутствия высокоэффективных детекторов и спектрометров. В нашей работе мы показываем, что благодаря объединению техники формирования сверхкоротких импульсов среднего инфракрасного диапазона и метода восстановления временного профиля излучения, методики импульсной (время-разрешенной) спектроскопии могут быть расширены на средний инфракрасный диапазон частот для проведения метрологии фундаментальных движений молекул. Модуляция спектра сверхкоротких импульсов в этом диапазоне частот, обусловленная резонансными колебательно-вращательными модами молекул, приводит к интерференции «темных» волн во временном представлении. Проанализировать эти интерференционные структуры можно при помощи методики широкополосного оптического стробирования излучения с разрешением по частоте на основе четырехволнового взаимодействия с импульсом накачки в газовой среде, которая была описана в предыдущем параграфе.

В данном параграфе показано, что четырехволновое взаимодействие (ЧВВ) в слабодисперсионной газовой среде позволяет реализовать удобную нелинейнооптическую методику, позволяющую характеризовать широкополосные импульсы длительностью несколько периодов поля в среднем ИК диапазоне. Методика оптического стробирования импульсов с разрешением по частоте на базе ЧВВ процесса недавно была продемонстрирована для характеризации сформированного в двуцветном филаменте импульса длительностью около одного периода электромагнитного поля на длине волны 3.4 мкм [175]. В наших экспериментах мы расширили эту технику на весь диапазон среднего ИК излучения, осуществив характеризацию сверхкоротких импульсов в диапазоне 3-11 мкм, полученных в процессе генерации разностной частоты в нелинейном кристалле от сигнальной и холостой волн, сформированных в оптическом параметрическом усилителе.

сегодняшний Имеющиеся на день технологии генерации сверхкоротких импульсов покрывают полностью средней ИК диапазон и позволяют формировать импульсы длительностью несколько периодов оптического поля [202,263]. В связи с развития методов аккуратной ЭТИМ, стоит важная задача характеризации сверхкоротких лазерных импульсов в широком диапазоне частот, покрывающего всю среднюю ИК область спектра. Важно уметь получать информацию не только о форме огибающей интенсивности импульса, но и о его временной (спектральной) фазе. Для этой цели можно использовать методику оптического стробирования импульсов с разрешением по частоте (FROG) на основе генерации суммарной частоты в нелинейном кристалле [263]. Данная техника базируется на использовании специальных нелинейно-оптических кристаллов, которые должны удовлетворять серьезных требований, в частности, обладать высокой ряду квадратичной нелинейностью, низкими потерями и широким частотным синхронизмом для процесса удвоения частоты в средней ИК области спектра. Для анализа излучения в диапазоне длин волн 2-7 мкм обычно используется кристалл тиогаллата серебра (AgGaS₂, AGS), а для области 7-15 мкм кристалл селенид галлия (GaSe). Более того, стараясь характеризовать импульсы в низкочастотном диапазоне 7-15 мкм, длины волн второй оптической гармоники также оказываются в среднем ИК диапазоне, что сильно затрудняет детектирование слабых нелинейно-оптических сигналов [202].

Экспериментальная техника генерации сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона подробно описана в параграфе 2.4 и включает два последовательных этапа понижения частоты излучения (рис.4.3.1.а). Центральная длина волны генерируемого излучения на частоте ω_d может варьироваться от 2.7 мкм до 11 мкм при повороте кристалла AGS (рис.4.3.1.б, в), в котором происходит процесс генерации разностной частоты. Ограничение перестройки по частоте связано с сильным поглощением в кристалле в области длин волн больших 11 мкм. Излучение среднего ИК диапазона спектрально выделялось при помощи интерференционного фильтра низких частот, пропускающий излучение с длиной волны больше 2.5 мкм.

Для характеризации излучения среднего ИК диапазона, восстановления его временной и спектральной фазы, генерируемые в кристалле AGS импульсы смешивались с импульсами длительностью 45 фс на длине волны 810 нм в атмосферном воздухе. В этом случае в воздухе, как в любой среде обладающей кубической нелинейностью, происходит генерация излучения на новых частотах в процессах четрехволнового взаимодействия: $\omega_{\text{FWM}} = 2\omega_{\text{p}} \pm \omega_{\text{d}}$, где знаки плюс и минус соответствуют генерации суммарной и разностной частоты в процессах ЧВВ $\omega_{\rm SF\,FWM}$ $= 2\omega_{\rm p} + \omega_{\rm d}$ и $\omega_{\rm DF\,FWM} = 2\omega_{\rm p} - \omega_{\rm d}$, соответственно. Протяженность интервала длин волн $|\delta\lambda| \approx (2\pi c)^{-1}\lambda^2 |\delta\omega|$, соответствующая определенному фиксированному частотному диапазону $|\delta\omega|$ сильно (квадратично) зависит от центральной длины волны излучения. Процесс повышения частоты среднего ИК излучения (ир-конверсия) в ходе четырехволнового взаимодействия в газе в видимую область спектра позволяет отобразить спектр всего среднего ИК диапазона 3-15 мкм в спектральном окне шириной всего несколько десятков нанометров в видимом диапазоне, в котором доступны дешевые и эффективные приемники излучения. Действительно, возьмем граничные длины волн перестройки нашей системы $\lambda_{d1} = 3$ мкм и $\lambda_{d2} = 15$ мкм, тогда ЧВВ процесс $\omega_{\text{FWM}} = 2\omega_{\text{p}} - \omega_{\text{d}}$ с использованием импульсов накачки на 810 нм транслирует спектр ИК излучения из области [λ_{d1} , λ_{d2}] в область [λ_{FWM1} , λ_{FWM2}] в видимом диапазоне частот с шириной окна всего $\Delta \lambda_{FWM} = \lambda_{FWM1} - \lambda_{FWM2} = 52$ нм. Использование ир-конверсии излучения позволяет характеризовать сверхкороткие импульсы, перестраиваемые по частоте в диапазоне двух октав в средней ИК области спектра, проводя трансляцию излучения в достаточно узкое спектральное окно в видимом диапазоне частот. Эта особенность методики положительно выделяет ее при сравнении с техникой характеризации импульсов при удвоении частоты в кристаллах, когда спектр анализируемого импульса $\Delta \omega$ отображается на частотный интервал в два раза шире первоначального $2\Delta\omega$.



Рис.4.3.1. (а) Схема экспериментальной установки: Ti:S, генератор лазерных импульсов на кристалле Ti:Sapphire; MPA, многопроходный усилитель; OPA, оптический параметрический усилитель; AGS, кристалл AgGaS₂; SP, сапфировая пластинка; BBO, кристалл BBO, BBC, совместитель пучков из фторида бария (BaF₂); BL, BaF₂ линза; L, линза из оптического стекла BK7; SPF, фильтр высоких частот; (б) Энергетическая диаграмма перестройки ИК излучения. Центральная длина волны импульсов среднего ИК диапазона показана на верхней шкале абсцисс, на нижней приведены длин волн соответствующей сигнальной волны ОПУ.(в) Спектры ИК излучения (г) Спектрохронограмма XFROG на базе ЧВВ в воздухе, записанная для импульса на 5.1 мкм с накачкой на $\lambda_p = 810$ нм. На панели представлены восстановленные по спектрограмме XFROG огибающая интенсивности импульса и временная фаза (вверху), спектр и спектральная фаза (справа). (д) Кросскорреляционная функция импульса на 5.1 мкм длительностью около четырех периодов поля (77 фс). (е) Спектрограммы XFROG на базе нелинейных процессов суммирования и вычитания частот в воздухе, записанные при длительности импульсе накачки на длине волны 808 нм 45 фс. Пунктирной горизонтальной прямой отмечена длина волны 404 нм.

Важно XFROG, основанная ЧВВ отметить, что методика на В слабодисперсионной обеспечивает газовой среде, отсутствие временного растягивания импульсов в процессе их взаимодействия и анализ широкополосного излучения в отличие от стандартной техники XFROG, в которой обычно используются квадратичные нелинейно-оптические процессы в кристаллах [181]. Слабая дисперсия газов также помогает поддерживать сверхширокую частотную ЧВВ процессов, область фазового согласования позволяя анализировать сверхкороткие импульсы в невероятно широком спектральном диапазоне (рис.4.3.2). Длина взаимодействия в наших экспериментах соответствовала перетяжке излучения на 800 нм около 0.3 см, что намного меньше когерентной длины процесса в воздухе 3-5 см в диапазоне 3-11 мкм. Длина поглощения всегда больше, чем длина когерентности, поэтому не вносит заметный вклад при формировании нелинейного сигнала. Предложенная методика XFROG особенно хорошо применима к сверхкоротким импульсам в среднем ИК диапазоне, т.к. позволяет избежать сильного поглощения кристаллов в этом диапазоне частот.



Рис.4.3.2. Расчет длины когерентности параметрического ЧВВ сигнала $\omega_{FWM} = 2\omega_p - \omega_d$, генерируемого 800-нм импульсом накачки в атмосферном воздухе при температуре 296К и влажности 50%. По правой шкале показана длина затухания излучения в воздухе;

В схеме эксперимента (рис.4.3.1.а) импульсы среднего ИК диапазона совмещались с излучением из многопроходного усилителя (длина волны 810 нм и энергия 30 мкДж) на пластинке из фторида бария (BaF₂) толщиной 0.6 мм и

фокусировались линзой из фторида бария с фокусным расстоянием f = 25 см в пятно диаметром 130 мкм (интенсивность до 5×10^{12} Вт/см²). Сигнал ЧВВ генерировался в геометрии параллельных пучков, затем коллимировался линзой из оптического стекла ВК7 с фокусным расстоянием f = 7.5 см, отделялся от пучков ИК излучения набором подходящих фильтров и детектировался либо фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) Нататаtsu H9307-02, либо компактным спектрометром видимого диапазона Ocean Optics. Третья оптическая гармоника на длине волны 270 нм от излучения (810 нм) эффективно подавлялась за счет поглощения в стекле коллимирующей линзы.



Рис.4.3.3.(а) Спектрограмма XFROG импульса на 9.5 мкм, (б) огибающая интенсивности (сплошная линия) и временная фаза (пунктирная линия) восстановленные для импульса на 9.5 мкм;

В наших экспериментах наблюдались оба описанных выше процесса четырехволнового взаимодействия - генерация суммарной и разностной частоты. XFROG спектрохроноргаммы двух процессов $\omega_{FWM} = 2\omega_p + \omega_d$ и $\omega_{FWM} = 2\omega_p - \omega_d$ были записаны для импульса на длине волны 4.8 мкм и показаны на рисунке 4.3.1.е. Так как оба ЧВВ процесса используют одни и те же входные оптические поля, формы полученных XFROG карт симметричны относительно длины волны $\lambda = 404$ нм (пунктирная линия на рис.4.3.1.е). Информация об ИК импульсе, заключенная в записанных на базе двух различных ЧВВ процессов XFROG спектрохронограммах, полностью эквивалента. Однако, более предпочтительным является процесс генерации разностной частоты при четырехволновом взаимодействии типа когерентного антистоксова рассеяния $\omega_{FWM} = 2\omega_p - \omega_d$. Как видно на рисунке 4.3.1.д, это процесс более эффективен, и поэтому лучше подходит для характеризации

сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона. Далее во всех измерениях, анализирующих временную структуру импульсов, мы ограничились именно этим ЧВВ процессом.



Рис.4.3.4. (а, б) Спектрограммы XFROG ИК импульсов, (в, г) огибающие интенсивности (сплошные линии) и временные фазы (пунктирные), (д, е) спектры (сплошные) и спектральные фазы (пунктирные) восстановленные для импульсов на центральных длинах волн 3.2 мкм (а, в, д) и 10.7 мкм (б, г, е).

В спектральном окне 4.3-5.7 мкм, лежащем между областями поглощения в атмосферном воздухе за счет колебательно-вращательных переходов молекул углекислого газа и паров воды, были сгенерированы импульсы короче 155 фс на длине волны 5.1 мкм (панель рис.4.3.1.г). Анализ фазы и спектра этих импульсов

показывает, что компрессия спектральной фазы позволяет получить импульсы длительностью 142 фс на данной длине волны. С другой стороны, аккуратная юстировка фокусировки пучков, позиционирование кристаллов BBO и AGS относительно перетяжек пучков, а также оптимальное прекомпенсирование чирпа в генерации разностной частоты позволяет сформировать процессе импульс длительностью 77 фс на 5.1 мкм (рис. 4.3.1.д) с энергией импульса 2.8 мкДж, что соответствует 4.1 периоду колебаний поля. В другом окне прозрачности атмосферного воздуха на длине волны 9.5 мкм также были сгенерированы импульсы циклов поля длительностью 145 фc И энергией короче ПЯТИ 2 мкДж. Спектрохронограмма XFROG такого импульса, огибающая интенсивности и временная фаза представлены на рис. 4.3.3.а и 4.3.3.б.

Ha 4.3.4.a рисунках И 4.3.4.б представлены типичные XFROG спектрохронограммы, измеренные для импульсов ИЗ низкочастотной И высокочастотной областей перестройки источника среднего ИК излучения. Импульсы на длине волны 3.2 мкм (рис. 4.3.4.а, в, д) обладали длительностью 205 фс (сплошные линии на рис.4.3.4.в) с умеренным чирпом (пунктирная линия на рис.4.3.4.в), при этом спектр (рис. 4.3.4.д) обеспечивал поддержание спектрально-ограниченного импульса длительностью 171 фс. На противоположной стороне кривой перестройки среднего ИК излучения, в областях прозрачности атмосферного воздуха, получены импульсы длительностью 308 фс на длине волны 10.7 мкм. Эти импульсы могут быть сжаты до 272 фс за счет идеальной компенсации чирпа, и при этом их спектр лежит в диапазоне от 10.3 до 11 мкм (рис. 4.3.4.е).

Временная форма сверхкороткого импульса может сильно измениться при распространении в области поглощения атмосферного воздуха за счет колебательновращательных переходов молекул газов, входящих в его состав. На рисунке 4.3.5 представлены спектрохронограммы XFROG на базе процесса ЧВВ, записанные для сверхкоротких импульсов ИК импульсов, преодолевших трассу в воздухе протяженностью 1.5 м и испытавших сильное поглощение при взаимодействии с молекулами углекислого газа и паров воды. Тонкая структура спектра областей поглощения воздуха на длинах волн 4.3 мкм и 6.2 мкм представляет собой набор узких интенсивных линий, транслируемых к аналогичным провалам в спектрах ИК

- 158 -

импульсов. Интерференция спектральных компонент, возможная из-за сохранения когерентности всего широкополосного спектра в целом, приводит к формированию сложной квазипериодической временной структуры прошедшего ИК импульса, которая хорошо визуализируется предложенной методикой измерения импульсов (рис.4.3.5.a и 4.3.5.б).



Рис.4.3.5. (а, б) Спектрограммы XFROG ИК импульсов, (в, г) огибающие импульсов на центральных длинах волн 4.3 мкм (а, в) и 6.2 мкм (б, г)

Таким образом, Ti:Sapphire лазерная система была использована в качестве задающего источника накачки для генерации перестраиваемых в ИК области в диапазоне 3-11 мкм. Продемонстрирована методика измерения и характеризации сверхкоротких лазерных импульсов среднего ИК диапазона длительностью несколько периодов поля на базе оптического стробирования с разрешением по частоте на основе четырехволнового взаимодействия в газе. Использование кросскорреляционной методики на основе ЧВВ процесса позволяет отобразить всю область генерации сверхкоротких лазерных импульсов шириной более двух октав в среднем ИК диапазоне в спектральную область шириной около 50 нм в видимой части

спектра. Это позволяет анализировать перестраиваемые по частоте сверхкороткие импульсы и следить за формированием их сложного временного профиля при взаимодействии с молекулярными колебательно-вращательными модами газов.

§4.4 Когерентное дистанционное зондирование резонансов поглощения в атмосферном воздухе с использованием сверхкоротких импульсов среднего инфракрасного диапазона

Развитие новых эффективных оптических методов идентификации характерных для различных молекул колебательных мод очень важно для химически селективной спектроскопии и микроскопии, биомедицинской диагностики, квантовой химии, а также дистанционного зондирования [73,101,163,264]. Весьма низкая эффективность источников и детекторов излучения в длинноволновом спектральном диапазоне, в котором лежат частоты колебательных и вращательных движений молекул, привела к развитию элегантных методик на базе Фурье-спектроскопии в средней инфракрасной (ИК) области спектра и импульсной (время-разрешенной) спектроскопии в терагерцовом диапазоне частот. Методики спонтанного И когерентного комбинационного рассеяния также позволяют анализировать внутренние движения молекул посредством неупругого рассеяния света видимого и ближнего ИК диапазонов частот. Однако, намного эффективнее с молекулярными модами связываются электромагнитные поля среднего ИК диапазона, в связи с этим их использование предлагает перспективные решения для высокочувствительной молекулярной спектроскопии и открывает путь к проведению химически селективному дистанционного зондирования различных объектов [3,16,17]. В нашей работе мы показываем, что комбинация технологий формирования сверхкоротких импульсов в среднем ИК диапазоне с методами их нелинейно-оптической характеризации позволяет проводить эффективный анализ фундаментальных внутренних степеней свободы молекул, тем самым предлагая альтернативный способ молекулярной спектроскопии. Модуляция спектра сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона за счет резонансного взаимодействия света с веществом приводит к

времени интерференционных структур, специфичных возникновению BO к колебательно-вращательному молекул. Проведение движению анализа этих временных форм возможно при помощи мощной методики характеризации в среднем ИК диапазоне на базе оптического широкополосного излучения временного стробирования с разрешением по частоте при четырехволновом взаимодействии (ЧВВ) с импульсом накачки в газовой среде.

В предлагаемой нами методики импульсной (время-разрешенной) спектроскопии центральную роль для детектирования и идентификации молекулярных мод играют сверхкороткие инфракрасные лазерные импульсы с широким спектром (рис.4.4.1.а). Когда центральная длина волны такого импульса соответствует резонансу типичной колебательно-вращательной полосы поглощения ИК диапазоне, В среднем электромагнитное поле когерентно взаимодействует co всем отдельными узкополосными переходами, составляющие структуру полосы в целом, тем самым возбуждая широкополосный колебательно-вращательный волновой пакет в молекуле. Часть энергии переходит от ИК импульса во внутренние степени свободы молекулярного формируя набор узких спектральных движения, провалов в широкополосном импульсе накачки, отстоящих друг от друга на частоты $\Delta v_{\rm P}$ и $\Delta v_{\rm R}$ в Р и R ветвях, соответственно (рис.4.4.1.а). Во временном представлении эти узкие спектральные провалы транслируются в протяженные по времени «темные» волновые формы, фаза которых сдвинута на π относительно фазы смежных спектральных компонент, а их длительность намного больше протяженности исходного лазерного импульса. «Темные» волны интерферируют друг с другом, приводя к формированию хорошо разрешимых пиков во временном профиле прошедших импульсов (правая панель на рис. 4.4.1.а), проявляющиеся в виде эхосигналов на задержках с периодами $1/\Delta v_P$ и $1/\Delta v_R$ для P и R ветвей, соответственно. На рисунке 4.4.1.б показана динамика одной из таких «темных» волновых форм, сформированных при взаимодействии с узкой линии, обладающей классическим Лоренцевым профилем. При относительно слабом поглощении, $\alpha_{lZ} \ll 1$, где α_{l} коэффициент поглощения в центре линии, волновая форма имеет экспоненциальный профиль огибающей интенсивности (штрихпунктирная линия на рис.4.4.1.б), и это соответствует преобразованию Фурье спектра с лоренцевой формой линии. При усилении поглощения возникают эффекты, разрушающую такую простую

- 161 -

спектрально-временную трансляцию молекулярных мод (рис.4.4.1.б), что делает анализ временной формы более сложным и затрудняет извлечение параметров молекулярного движения посредством записи таких «темных» волновых форм.



Рис.4.4.1.(а) Концепция импульсной (время-разрешенной) спектроскопии в среднем инфракрасном диапазоне частот. (б) Динамика «темной» волны: огибающая волны, Re[A(z,t) - A(0,t)], возникающая при взаимодействии импульса с молекулярным переходом с лоренцевской формой спектра, $T_2 = 30$ ps и $\Delta \omega_l = 0$ при $\alpha_l z = 0.1$ (розовая линия), 1 (зеленая линия), и 100 (синяя линия). Исходный импульс имел гауссову форму и длительность 160 фс. Спектральные профили действительной п и мнимой к частей комплексного показателя преломления $\overline{n} = n - i\kappa$ изображены на вставке

За счет того, что когерентность присуща всем спектральным компонентам широкополосного излучения сверхкоротких импульсов, сформированные множеством узких молекулярных переходов темные волновые формы интерферируют прошедшего образуя во временном профиле излучения друг с другом, интерференционные структуры с высокой видностью (правая панель на рис.4.4.1.а). Форма временной структуры контролируется спектром колебательноэтой

вращательных мод молекулы, поэтому информация о параметрах исследуемого вещества заложена во временной огибающей ИК импульса. Следовательно, аккуратная характеризация импульсов ИК диапазона во времени с учетом особенностей распространения излучения в сильно поглощающих средах позволяет проводить спектроскопию молекулярных колебаний в среднем и дальнем ИК диапазонах. С другой стороны, подобный «прямой» анализ является достаточно тяжелой задачей из-за отсутствия эффективных спектрометров и детекторов в данной области спектра. В нашей работе мы показываем, что эта задача может быть решена с использованием методики характеризации импульсов среднего ИК диапазона при реализации их четырехволнового взаимодействия (ЧВВ) с импульсами накачки ближнего ИК/видимого диапазона в газовой среде.

В экспериментах мы использовали сверхкороткие импульсы среднего ИК диапазона, сформированные в процессе генерации разностной частоты при смешивании в нелинейно-оптическом кристалле тиогаллата серебра (AgGaS₂, AGS) сигнальной и холостой волн оптического параметрического усилителя. Подробное описание генерирующей ИК излучение лазерной системы и метода измерения длительности импульсов приводится в параграфах 2.4 и 4.3. Аккуратная характеризация импульсов производилась кросс-корреляционной методикой оптического стробирования с разрешением по частоте (XFROG) на основе четырехволнового взаимодействия (ЧВВ) в воздухе. Эта техника, как показано ранее в параграфе 4.3, позволяет проводить свободные от влияния дисперсии материала измерения временной формы огибающей интенсивности сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона, а также восстанавливать их временную/спектральную фазу, принципиально искажение профиля что позволяет записывать импульса молекулярными модами внутреннего движения молекул.

В экспериментах метод импульсной спектроскопии был осуществлен в процессе ЧВВ в воздухе при оптическом стробировании эталонным коротким импульсом накачки импульса среднего ИК диапазона, обладающего сложным временным профилем из-за искажения резонансным взаимодействием света с колебательновращательными переходами молекул газа. В качестве эталонного выступал импульс длительностью 47 фс (с энергией 25-35 мкДж) на частоте ω_p , соответствующей длине

- 163 -

волны 808 нм. Характеризация эталонного импульса производилась при помощи методики SHG FROG в кристалле BBO толщиной 50 мкм (результаты представлены в параграфе 2.3, рис.2.3.2). Он участвовал в нелинейно-оптическом процессе $\omega_{FWM} = 2\omega_p - \omega_d$ вместе с исследуемым длинноволновым импульсом ω_d . Типичные спектрограммы XFROG импульсов среднего ИК диапазона, искаженных по форме колебательно-вращательными модами молекул углекислого газа и водяных паров, представлены на рисунках 4.4.2.а – 4.4.2.f. В отличие от неискаженных спектрохронограмм XFROG, в простом случае описывающиеся кросс-корреляцией эталонного и зондирующего импульсов, карты XFROG импульсов среднего ИК диапазона, ранее испытавших резонансное взаимодействия с модами молекул газов, демонстрируют хорошо разрешенную сложную интерференционную структуру во времени.

информацию, Чтобы понять которая заложена записанных XFROG В спектрограммах искаженных молекулярными колебаниями длинноволновых импульсов, нам необходимо определить основные квантовые состояния молекул, а также спектр и интенсивность возможных переходов среди этих состояний под действием широкополосного электромагнитного поля. Антисимметричная мода колебаний линейных молекул, таких как углекислый газ, связана с вращательной модой, что приводит к формированию характеристического спектра поглощения (рис.4.4.2.h), который состоит из двух отдельных ветвей колебательно-вращательных переходов. В этом сложном спектре высокочастотный набор линий соответствует увеличению квантового вращательного числа $\Delta J = +1$ (R ветвь), а низкочастотный – уменьшению квантового числа $\Delta J = -1$ (Р ветвь), что является правилами отбора для соответствующих переходов. Так как вращения в колебательно-вращательных модах не могут быть отделены от колебаний, расстояние между индивидуальными колебательно-вращательными переходами Δv_J немного варьируется от J вдоль всей полосы (рис.4.4.2.h). Однако, среднее расстояние между линиями в ветвях все же может быть представлено следующим определением: $\langle \Delta v \rangle = c(\Sigma_I \Delta v_I S_I)/(\Sigma_I S_I)$, где S_I сила поглощения перехода с уровня *J*, что дает $\langle \Delta v \rangle_{\rm P} \approx 1.82$ см⁻¹ для P ветви и $\langle \Delta v \rangle_{\rm R}$ ≈ 1.29 см⁻¹ для R ветви.



Рис.4.4.2. Спектрограммы XFROG (a-f) ИК импульса, попадающего в резонансы поглощения на длине волны 4.25 мкм (a-d) и на 6.2 мкм (e, f) и прошедшего в атмосфере трассу протяженностью 150 см: (a, c, e) эксперимент и (b, d, f) численный расчет. Спектры искаженного импульса, рассчитанные на основе точной структуры полосы поглощения газа или только огибающих этих полос (g, h, подробнее в тексте). Спектры резонансного 160 фс ИК импульса на длине волны (g) 4.25 мкм и (i) 6.2 мкм, прошедшего 150 см в воздухе. (h) Спектральные профили коэффициентов поглощения и показателя преломления антисимметричной моды колебания молекулы углекислого газа, рассчитанные по полной модели (розовая и синяя линии) и с использованием только огибающих ветвей переходов (зеленая и оранжевая линии). (j) Спектры поглощения (розовая линия) и дисперсия (синяя линия), рассчитанные по полной модели изгибной моды молекулы воды в паре.

- 165 -

За счет когерентности лазерного длинноволнового импульса до и после взаимодействия резонансного с молекулами, возникает конструктивная интерференция спектральных провалов, соответствующих узким линиям переходов в Р и R ветвях, что отражается в формировании пиков во временном профиле ИК импульса на временах задержки $\tau_{Pm,Rm} = m/c < \Delta v >_{P,R}$, где *m* целое число. Эти интерференционные структуры проявляются в записанных спектрограммах XFROG для импульсов среднего ИК диапазона на временах $\tau_{P1} \approx 18.3$ пс и $\tau_{R1} \approx 25.8$ пс (рис. 4.4.2.с, 4.4.2.d, 4.4.3.a – 4.с), что соответствует молекулярным колебательновращательным переходам Р и R ветвей. Проявляющиеся на спектрограммах XFROG интерференционные пики по своей сути описываются когерентным поведением ансамбля сфазированных ротаторов. Однако, в отличие от вращательных эхосигналов, которые проявляются при излучении молекулярной системой, когерентные особенности в картах XFROG формируются за счет конструктивной интерференции «темных» волновых форм среднего ИК излучения, которые были отпечатаны на широкополосном спектре импульса подходящими модами внутренних движений молекул (рис.4.4.1.а). Численное моделирование, осуществленное для импульсов среднего ИК диапазона, распространяющихся через среду с дисперсионными профилями поглощения и преломления, описываемые моделью колебательновращательных полос антисимметричной моды молекул СО₂, очень хорошо соответствует результатам экспериментов (рис.4.4.2.d, 4.4.3.a), что подтверждает выше проведенные рассуждения о причине формирования интерференционных структур во времени.

Оптический отклик молекул на когерентное возбуждение полос колебательновращательных переходов моделировался, исходя из стандартной квантовомеханической модели линейных молекул [253]. Спектр поглощения линейных молекул можно представить в виде P и R ветвей, соответствующие правилам отбора $\Delta J = +1$ и $\Delta J = -1$, где J – вращательное квантовое число. Частоты колебательновращательных переходов этих ветвей даются выражениями:

$$v_R = v_1(J+1) - v_0(J) \tag{4.4.1}$$

$$v_P = v_1(J-1) - v_0(J) \tag{4.4.2}$$

где v_v частоты нижнего v_0 и верхнего v_1 состояний, вовлеченных в переход (рис.1.а), рассчитываемые как:

$$v_0 \approx G_0 + B_0 J (J+1)$$
 (4.4.3)

$$v_1 \approx G_1 + B_1 J (J+1)$$
 (4.4.4)

где *G_v* константа, отвечающая за колебательную составляющую перехода, *B_v* – вращательная постоянная молекулы. Интенсивность отдельных спектральных компонент полного спектра поглощения Р и R ветвей вычисляется как:

$$S_{R,P}(J,T) = \frac{v_{R,P}}{\tilde{v}_0} S_0(T) L_{R,P}(J) \left[\exp(-hv_0(J)/kT)/Q(T) \right] \left[1 - \exp(-hv_{R,P}/kT) \right]$$
(4.4.5)

где *T* - температура, $v_0 = G_1 - G_0$ частота чисто колебательного перехода, $S_0(T)$ сила линий без учета вращательного движения, L(J) Хонла-Лондона фактор, $Q(T) = \sum_j (2J + 1) \exp\{-hv_0(J)/kT\}$ частичная сумма по вращательным степеням свободы, *k* постоянная Больцмана, и *h* постоянная Планка. Спектр поглощения $S(\omega)$ определялся по формуле (4.4.5), тогда как дисперсия газа $n(\omega)$ восстанавливалась при помощи преобразования Крамерса-Кронига из выражения для $S(\omega)$. Спектр ИК импульса можно представить как:

$$A(z,\omega) = A(z=0, \omega)\exp(ik'z), \qquad (4.4.6)$$

где k' - комплексное волновое число, z — координата распространения импульса. Форма такого импульса рассчитывается при помощи преобразования Фурье с учетом выражения (4.4.6).

Для ассиметричной деформационной моды колебания молекулы CO₂ мы взяли G_0 = 0, $G_1 = 2349.14291$ см⁻¹, $B_0 = 0.39021889$ см⁻¹, $B_1 = 0.38714135$ см⁻¹, $L_R(J) = J + 1$, $L_P(J)$ = J, и $S_0(T = 296$ K) = 916076·10⁻²² см/мол. Рассчитанный с такими параметрами колебательно-вращательный спектр показан на рисунке 4.4.2.h розовой линией. Восстановленный спектр показателя преломления при помощи преобразования Крамерса-Кронига также представлен на рис.4.4.2.h синей линией. Численные расчеты, проведенные с простыми огибающими спектра поглощения и дисперсии показателя преломления (рис.4.4.2.h, зеленые и оранжевые линии), также хорошо совпадают с экспериментальными измерениями кросс-корреляций (рис.4.4.3.d) и спектрограмм XFROG (рис. 4.4.3.e, и 4.4.3.f) на масштабах времен до 10 пс. На больших масштабах временные структуры формируются за счет индивидуальных колебательно-вращательных переходов и показаны на спектрограммах XFROG на рис. 4.4.2.с, 4.4.2.d, и 4.4.3.a.

Рассмотрим эволюцию «темных» волн. Для изолированной линии поглощения с Лоренцевым профилем, полушириной $1/T_2$ и амплитудой коэффициента поглощения α_l на центральной частоте ω_l , выражение (4.4.6) можно записать следующим образом:

$$A(z,t) = A(0,t) - \int_{-\infty}^{t} R_{i}(t-t')A(0,t')dt'$$
(4.4.7)

A(0, t)огибающая импульса где на входе в среду, $R_{l}(z,t) = \varepsilon_{l} \exp\left\{-\left(T_{2}^{-1} - i\Delta\omega_{l}\right)t\right\} J_{1}\left(\sqrt{2\varepsilon_{l}t}\right) / \sqrt{2\varepsilon_{l}t}, \quad \varepsilon_{l} = \alpha_{l}z/T_{2}, \quad \Delta\omega_{l} = \omega_{0} - \omega_{l}, \quad \mathbf{M} = \omega_{0}$ центральная частота импульса. Знак минус перед вторым слагаемым в правой части выражения (4.4.7) отражает фазовый сдвиг на π темной волны за счет поглощения относительно падающего импульса. В приближении слабого поглощения α_{IZ} << 1 незначительно, И выражение (4.4.7) упрощается истошение накачки ЛО экспоненциально затухающей темной волны (розовая линия на рис.4.4.1.б):

$$A(z,t) \approx A(0,t) - \frac{1}{2} \varepsilon_l \Theta(t) \exp\left\{-\left(T_2^{-1} - i\Delta\omega_l\right)t\right\} \int_{-\infty}^{\infty} A(0,t) dt$$
(4.4.8)

где $\Theta(t)$ ступенчатая функция Хевисайда. При таком приближении, временная эволюция широкополосного импульса, распространяющегося в области поглощения, может быть рассмотрена как интерференция экспоненциальных темных волн, описываемых вторым слагаемым в правой части выражения (4.4.8). В случае $\alpha_{lZ} >> 1$ искажение формы накачки портит столь простую картину интерференции (рис.4.4.1.б), при этом динамика сверхкороткого ИК импульса должна анализироваться при помощи методик прямого и обратного Фурье преобразования по формуле (4.4.6).

Важно, что проявляющиеся в спектрограммах на рис.4.4.2 когерентные пики в профиле ИК импульсов могут быть описаны вращательными константами молекул, следовательно, они предоставляют специфическую для разных молекул информацию. Напротив, наиболее интенсивный пик, всегда наблюдаемый в кросс-корреляционных измерениях при нулевой задержке между длинноволновым и эталонным импульсами

(рис.4.4.2.с, 4.4.2.d, 4.4.3.a – 4.4.3.с), который образуется за счет нерезонансных и эффектов, не резонансных когерентных может дать спектроскопическую информацию о среде. Эффекты распространения, в частности поглощение, стремятся немного сдвинуть интерференционные пики в спектрограммах XFROG и уменьшить их контраст. Были проведены расчеты при соответствующих экспериментам параметрах, в которых трасса увеличивалась от 15 см до 150 см, при этом первый эхосигнал, соответствующий Р ветви колебательно-вращательных переходов молекул СО₂ сдвигался от 18.3 пс до 16.7 пс, и контраст понижался до двух порядков (рис.4.4.3.b, 4.4.3.c). Первый эхо-сигнал от набора переходов R ветви при тех же условиях сдвигался от 25.8 до 22.3 пс. Даже при большой длине распространения (150 CM) отношение пика интенсивности кросс-корреляционного сигнала, соответствующего эхо-сигналу Р ветви, к фону достигает 100 (рис.4.4.2.с., 4.4.2.d, 4.4.3.а – 4.4.3.с), что делает такую запаздывающую во времени интерференционную структуру наиболее эффективной и химически специфической особенностью в задержанном по времени оптическом отклике молекулы.

Молекулы водяных паров представляют собой асимметричный волчок, поэтому колебательно-вращательный спектр поглощения обладает сложной структурой. В нашей схеме импульсной (время-разрешенной) спектроскопии эта особенность молекулы воды транслируется в сложный спектральный (рис.4.4.2.i) и временной (рис. 4.4.2.е) профили ИК импульса с центральной длиной волны 6.27 мкм, попадающей в широкую полосу поглощения водяных паров за счет Н-О-Н изгибной моды колебаний молекулы. Хотя анализ экспериментальных данных кажется слишком сложным, экспериментально записанная спектрохронограмма XFROG может быть аккуратно восстановлена (рис. 4.4.2.е и 4.4.2.f) при использовании стандартной спектроскопической базы данных (рис. 4.4.2.j). Сложный набор интенсивных разрозненно стоящих узких линий, наблюдаемых в спектрах поглощения и показателя преломления водяных паров атмосферного воздуха (рис. 4.4.2.j), приводит к формированию хорошо различимых и повторяемых от эксперимента к эксперименту пиков в спектрограммах XFROG (рис. 4.4.2.е). Тем самым, можно ожидать, что записанная в картах XFROG информация о молекулярных модах молекул воды может быть восстановлена подходящим методом аппроксимации экспериментальных данных (рис. 4.4.2.e, 4.4.2.f).



Рис.4.4.3. (а) Кросс-корреляционная функция ИК импульса на длине волны 4.25 мкм длительностью 160 фс, прошедшего в атмосферном воздухе 150 см: розовая линия – эксперимент, синяя линия – расчет на базе полной модели колебательновращательных переходов деформационной моды молекул CO_2 . (b, c) Кросскорреляционные кривые для ИК импульсов с такими же параметрами, прошедшие в атмосфере (b) 0.15 м и (c) 1.5 м рассчитанные только с учетом Р ветви (розовая линия) и R ветви (зеленая), а также полной полосы (синяя). Расчет искажения кросскорреляции (d) и спектрограмм XFROG (e, f) ИК импульса в воздухе на трассе 1.5 м в воздухе при учете полной модели колебательно-вращательной моды молекулы CO_2 (синяя линия на панели e) и при учете только огибающих полного спектра (розовая линия и на панели f).

В полном соответствии с основами процедуры преобразования Фурье, колебательно-вращательные переходы Р и R ветвей молекул CO2 начинают проявляться в виде эхо-сигналов в спектрограммах XFROG и кросс-корреляциях при временах задержки τ_d между импульсами сравнимыми с τ_{P1} и τ_{R1} (рис. 4.4.2.с, 4.4.2.d, 4.4.3.а – 4.4.3.с). Для меньших промежутков времени, свойства записанных спектрограмм XFROG в основном контролируются скорее общей формой Р и R ветвей колебательно-вращательных переходов, нежели спектрами отдельных линий. Это предположение нами было подтверждено при помощи численного расчета, когда полный спектр переходов антисимметричной моды растяжения-сжатия молекулы СО₂ (розовая линия на рис. 4.4.2.h) был заменен на соответствующим образом нормированную огибающую Р и R ветвей, не включающую линии отдельных переходов с определенным вращательным числом J. Как видно по рисункам 4.4.3.d -4.4.3.f, спектрограммы И кросс-корреляционные функции, рассчитанные с использованием простого приближения, почти не расходятся с результатами расчетов на базе полной модели (выражения (4.4.1) – (4.4.6)) колебательно-вращательных переходов данной моды (рис.4.4.3.d). Продемонстрированная упрощенная модель точно воспроизводит и объясняет все основные особенности спектрохронограмм (рис. 4.4.2.a, 4.4.2.d) и спектров (рис. 4.4.2.g, 4.4.2.h), записанных в наших экспериментах. Можно сказать, что эта модель является удобным инструментом, который помогает понять ключевые физические факторы и тенденции в эволюции сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона при распространении в области поглощения молекулярных газов.

Таким образом, спектрохронограммы XFROG и кросс-корреляционные измерения импульсов среднего ИК диапазона демонстрируют во временном профиле на различных масштабах времен молекулярно-специфические временные структуры и пики, резонансно связанные с колебательно вращательными модами молекул. Два вида специфических особенностей характеризуют различные аспекты молекулярного движения. С одной стороны, хорошо различимые эхо-сигналы, проявляющиеся в спектрохронограммах ИК импульсов на масштабах времен 10 – 20 пс, предоставляют количественную информацию о молекулах как о квантовых ротаторах. С другой стороны, интерференционные структуры, наблюдаемые на субпикосекундном масштабе являются удобным инструментом для анализа целого ансамбля

молекулярных ротаторов и осцилляторов, например, позволяя следить за температурным термодинамическим распределением населенности по квантовым колебательно-вращательным состояниям.

нашей работе мы показали, что комбинация техники формирования В сверхкоротких импульсов в среднем ИК с методами их нелинейно-оптической характеризации позволяет проводить эффективный анализ фундаментальных внутренних степеней свободы молекул, тем самым предлагая альтернативный способ импульсной (время-разрешенной) молекулярной спектроскопии. Показано, что модуляция спектра сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона за счет резонансного взаимодействия света с веществом, приводит к возникновению во времени интерференционных структур специфических к колебательновращательному движению молекул. Проведение анализа этих временных форм возможно при помощи мощной методики характеризации широкополосного излучения в среднем ИК диапазоне на базе оптического временного стробирования с разрешением по частоте при четырехволновом взаимодействии (ЧВВ) с импульсом накачки в газовой среде.

Выводы к главе

1. Представлен анализ схем дистанционного зондирования газов на базе когерентного антистоксова рассеяния света в геометрии встречных пучков, позволяющий детектировать примесь угарного газа в воздухе с чувствительностью около 10 ppm на основе спектроскопии вращательных переходов.

2. Представлено исследование перспективной схемы дистанционного детектирования веществ в атмосфере на базе комбинирования методики ВКРусиления во встречных пучках и методики удаленного формирования источника когерентного излучения в атмосферном воздухе. Определены оптимальные параметры фокусировки, длительности и энергии излучения для осуществления спектроскопии комбинационных резонансов газовых сред. Полученные в лабораторных условиях результаты позволяют экстраполировать их для оценки параметров лазерной системы, необходимой для работы в реальных условиях.

3. Продемонстрирована методика характеризации сверхкоротких лазерных импульсов среднего ИК диапазона длительностью несколько периодов поля на базе оптического стробирования с разрешением по частоте на основе четырехволнового взаимодействия в газе.

4. Показано, что модуляция спектра сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона за счет резонансного взаимодействия света с веществом, приводит к интерференционных структур возникновению во времени специфических К колебательно-вращательному движению молекул. Мы показали, что комбинация техники формирования сверхкоротких импульсов в среднем ИК с методами их нелинейно-оптической характеризации позволяет проводить эффективный анализ фундаментальных внутренних степеней свободы молекул, тем самым предлагая альтернативный способ импульсной (время-разрешенной) молекулярной спектроскопии.

Заключение

1. Показано, что использование фазово-модулированных импульсов позволяет реализовать фазовый контроль процесса когерентного антистоксова рассеяния света, который может быть визуализирован через интерференцию когерентного рамановского сигнала с нерезонансным фоном, формирующим профиль Фано в зависимости общего сигнала КАРС от задержки между возбуждающими импульсами. Продемонстрирована возможность использования методики фазового модулирования импульсов накачки для осуществления КАРС-спектроскопии сильно рассеивающих сред со спектральным разрешением около 20 см⁻¹.

2. Продемонстрировано, что световод с твердотельной сердцевиной диаметром 8.2 мкм может быть использован для доставки фазово-модулированных импульсов для проведения КАРС-спектроскопии со спектральным разрешением около 20 см⁻¹

3. Показано, что полое ФК волокно с диаметром сердцевины 15 мкм в области аномальной дисперсии может сжимать пречирпированные импульсы микроджоулевого уровня с центральной длиной волны 1070 нм от начальных 510 фс до 110 фс, обеспечивая тем самым пиковую мощность порядка 5 МВт на выходе из волокна, что позволяет осуществить локальное фоторазрушение тканей головного мозга.

4. MC Продемонстрировано спектральное В сжатие световоде фемтосекундных импульсов от Cr:forsterite лазера на длине волны 1.25 мкм с 240 см⁻¹ до 65 см⁻¹ (коэффициент сжатия - 3.7) для формирования волны накачки в спектроскопии когерентного рамановского рассеяния света. Показано, ЧТО последовательное использование процессов солитонного самосдвига частоты фемтосекундных импульсов от Cr:forsterite лазера в MC-волокнах, и оптического удвоения частоты в нелинейно-оптических кристаллах позволяет получить источник сверхкоротких импульсов с частой повторения 20 МГц, варьируемой длительностью от 80 до 580 фс и перестраиваемой длиной волны от 680 до 1800 нм.

5. Экспериментально продемонстрировано нелинейное формирование одно-, двух- и трехпичковой структуры огибающей сверхкороткого импульса при удвоении частоты импульсов фемтосекундного излучения с длиной волны 1.25 мкм в кристалле ниобата лития с периодической доменной структурой, что может быть использовано для повышения спектрального разрешения методики КАРС-спектроскопии за счет разделения по времени нерезонансного и резонансного вкладов в нелинейнооптический сигнал.

КАРС-спектроскопии 6. Показано, что техника использованием С неусиленного фемтосекундного излучения и источника перестраиваемых импульсов на базе микроструктурированных волокон позволяет измерять амплитуду, время дефазировки и параметры оптической нелинейности оптических фононов в синтетических алмазных пленках. Также продемонстрирована трехмерная визуализация с пространственным разрешением около 1 мкм распределения плотности когерентных оптических фононов в алмазных пленках с использованием методики КАРС-микроспектроскопии с импульсами, имеющими специальные профили огибающей интенсивности.

7. Нами продемонстрирована безмаркерная визуализация срезов мозга лабораторной мыши метоликой КАРС-микроскопии с использованием фемтосекундной лазерной системы на базе МС световодов и нелинейно-оптических кристаллов. Спектральная компрессия импульсов накачек в кристаллах PPLN и LBO в процессе удвоения оптической частоты повышает эффективность и химическую селективность микроспектроскопии на основе когерентного комбинационного рассеяния света.

8. Представлен анализ схем дистанционного зондирования газов на базе когерентного антистоксова рассеяния света в геометрии встречных пучков, позволяющий детектировать примесь угарного газа в воздухе с чувствительностью около 10 ppm на основе спектроскопии вращательных переходов.

9. Представлено исследование перспективной схемы дистанционного детектирования веществ в атмосфере на базе комбинирования методики ВКРусиления во встречных пучках и методики удаленного формирования источника когерентного излучения в атмосферном воздухе. Определены оптимальные параметры фокусировки, длительности и энергии излучения для осуществления спектроскопии комбинационных резонансов газовых Полученные сред. В лабораторных условиях результаты позволяют экстраполировать их для оценки параметров лазерной системы, необходимой для работы в реальных условиях.

10. Продемонстрирована методика характеризации сверхкоротких лазерных импульсов среднего ИК диапазона длительностью несколько периодов поля на базе оптического стробирования с разрешением по частоте на основе четырехволнового взаимодействия в газе.

11. Показано, что модуляция спектра сверхкоротких импульсов среднего ИК диапазона за счет резонансного взаимодействия света с веществом, приводит к времени интерференционных структур специфических возникновению во к колебательно-вращательному движению молекул. Мы показали, что комбинация техники формирования сверхкоротких импульсов в среднем ИК с методами их нелинейно-оптической характеризации позволяет проводить эффективный анализ фундаментальных внутренних степеней свободы молекул, тем самым предлагая альтернативный способ импульсной (время-разрешенной) молекулярной спектроскопии.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю доценту Андрею Борисовичу Федотову за неоценимую помощь на всех этапах работы, как в процессе проведения экспериментов, таки и при написании текста диссертации. Хочется отметить особую теплую душевную атмосферу, которую создает Андрей Борисович в нашей лаборатории. Автор выражает глубокую благодарность профессору Алексею Михайловичу Желтикову за постоянную поддержку и внимание, что обеспечило высокий научный потенциал проводимых исследований. Автор выражает признательность сотрудникам и преподавателям кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ и лично заведующему кафедры профессору В.А. Макарову. Кроме того, автор признателен А.А. Воронину, И.В. Федотову, Л.В. Амитоновой, А.Д. Саввину, А.В. Митрофанову, Д.А. Сидорову-Бирюкову, А.А. Иванову, А.А. Подшивалову, П.А. Жохову, К.А. Кудинову, А.Ю. Тащилиной, М.Ю. Попову, Е.И. Анашкиной, А.П. Оввян и В.А. Шумаковой за плодотворные обсуждения и помощь в работе

Приложение А

Список используемых сокращений

- КАРС когерентное антистоксово рассеяние света
- КР комбинационное рассеяние
- СКР спонтанное комбинационное рассеяние
- ВКР вынужденное комбинационное рассеяние света
- ЧВВ четырехволновые взаимодействия
- МС микроструктурированный
- ФК фотонно-кристаллический
- ССЧ солитонный самосдвиг частоты
- МПУ многопроходный усилитель
- ОПУ оптический параметрический усилитель
- ГВГ генерация второй гармоники
- ГРЧ генерация разностной частоты
- ПГС параметрический генератор света
- ИК инфракрасный
- ВВО бета-борат бария
- LBO триборат лития
- AGS тиогаллат серебра

FROG – frequency resolved optical gating, оптическое стробирование с разрешением по частоте

PPLN – periodically poled lithium niobate, ниобат лития с периодической доменной структурой

Литература

- 1. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: активная спектроскопия рассеяния света. Москва: Наука, 1981. 544 р.
- 2. Летохов В.С. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. Москва: Наука, 1975. 278 р.
- 3. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики. Москва: Наука, 1989. 560 р.
- 4. Летохов В.С., Чеботаев В.П. Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения. Москва: Наука, 1990. 514 р.
- 5. Hänsch T.W. Nobel lecture: passion for precision // Rev Mod Phys. 2006. Vol. 78, № 4. P. 1297–1309.
- 6. Popmintchev T. et al. The attosecond nonlinear optics of bright coherent X-ray generation // Nat. Photonics. 2010. Vol. 4, № 12. P. 822–832.
- Nahata A., Weling A.S., Heinz T.F. A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69, № 16. P. 2321–2323.
- 8. Zipfel W.R., Williams R.M., Webb W.W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences // Nat. Biotechnol. 2003. Vol. 21, № 11. P. 1369–1377.
- 9. Sutherland R.L. Handbook of Nonlinear Optics. 2 edition (April 22, 2003). New York, USA: CRC Press, 2003. 1010 p.
- 10. Ахманов С.А., Выслоух В.А., Чиркин А.С. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. Москва: Наука, 1988. 312 р.
- 11. Желтиков А.М. Сверхкороткие импульсы и методы нелинейной оптики. Москва: Физматлит, 2006. 296 р.
- 12. Wang Y. et al. Four-wave mixing microscopy of nanostructures // Adv. Opt. Photonics. 2011. Vol. 3, № 1. P. 1–52.
- 13. Chen H. et al. A multimodal platform for nonlinear optical microscopy and microscopy // Opt. Express. 2009. Vol. 17, № 3. P. 1282–1290.
- 14. Sassen K. The Polarization Lidar Technique for Cloud Research: A Review and Current Assessment // Bull. Am. Meteorol. Soc. 1991. Vol. 72, № 12. P. 1848–1866.
- Reutebuch S.E., Andersen H.-E., McGaughey R.J. Light Detection and Ranging (LIDAR): An Emerging Tool for Multiple Resource Inventory // J. For. 2005. Vol. 103, № 6. P. 286–292.
- 16. Wallin S. et al. Laser-based standoff detection of explosives: a critical review // Anal. Bioanal. Chem. 2009. Vol. 395, № 2. P. 259–274.

- 17. Скворцов Л.А. Лазерные методы обнаружения следов взрывчатых веществ на поверхностях удаленных объектов // Квантовая Электроника. 2012. Vol. 42, № 1. Р. 1–11.
- 18. Bremer M.T. et al. Highly selective standoff detection and imaging of trace chemicals in a complex background using single-beam coherent anti-Stokes Raman scattering // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 99, № 10. P. 101109.
- 19. Wille H. et al. Teramobile: A mobile femtosecond-terawatt laser and detection system // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2002. Vol. 20, № 3. P. 183–190.
- Dogariu A. et al. High-Gain Backward Lasing in Air // Science. 2011. Vol. 331, № 6016. P. 442–445.
- 21. Traverso A.J. et al. Coherence brightened laser source for atmospheric remote sensing // Proc. Natl. Acad. Sci. 2012. Vol. 109, № 38. P. 15185–15190.
- 22. Luo Q., Liu W., Chin S.L. Lasing action in air induced by ultra-fast laser filamentation // Appl. Phys. B. 2003. Vol. 76, № 3. P. 337–340.
- 23. Dogariu A., Miles R.B. Nitrogen lasing in air // CLEO 2013. Optical Society of America, 2013. P. QW1E.1.
- 24. Kartashov D. et al. Free-space nitrogen gas laser driven by a femtosecond filament // Phys. Rev. A. 2012. Vol. 86, № 3.
- 25. Hemmer P.R. et al. Standoff spectroscopy via remote generation of a backward-propagating laser beam // Proc. Natl. Acad. Sci. 2011. Vol. 108, № 8. P. 3130–3134.
- 26. Kocharovsky V. et al. Gain-swept superradiance applied to the stand-off detection of trace impurities in the atmosphere // Proc. Natl. Acad. Sci. 2005. Vol. 102, № 22. P. 7806–7811.
- 27. Steinmeyer G. et al. Frontiers in Ultrashort Pulse Generation: Pushing the Limits in Linear and Nonlinear Optics // Science. 1999. Vol. 286, № 5444. P. 1507–1512.
- 28. Keller U. et al. Femtosecond pulses from a continuously self-starting passively modelocked Ti:sapphire laser // Opt. Lett. 1991. Vol. 16, № 13. P. 1022–1024.
- 29. Krausz F. et al. Femtosecond solid-state lasers // IEEE J. Quantum Electron. 1992. Vol. 28, № 10. P. 2097–2122.
- 30. Spence D.E., Kean P.N., Sibbett W. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser // Opt. Lett. 1991. Vol. 16, № 1. P. 42–44.
- 31. Maine P. et al. Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification // IEEE J. Quantum Electron. 1988. Vol. 24, № 2. P. 398–403.
- 32. Rudd J.V. et al. Chirped-pulse amplification of 55-fs pulses at a 1-kHz repetitionrate in a Ti:Al2O3 regenerative amplifier // Opt. Lett. 1993. Vol. 18, № 23. P. 2044–2046.

- 33. Norris T.B. Femtosecond pulse amplification at 250 kHz with a Ti:sapphireregenerative amplifier and application to continuum generation // Opt. Lett. 1992. Vol. 17, № 14. P. 1009–1011.
- 34. Oraevsky A.A. et al. Plasma mediated ablation of biological tissues with nanosecond-tofemtosecond laser pulses: relative role of linear and nonlinear absorption // Sel. Top. Quantum Electron. IEEE J. Of. 1996. Vol. 2, № 4. P. 801–809.
- 35. Vogel A. et al. Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues // Appl. Phys. B. 2005. Vol. 81, № 8. P. 1015–1047.
- 36. Zumbusch A., Holtom G.R., Xie X.S. Three-dimensional vibrational imaging by coherent anti-Stokes Raman scattering // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82, № 20. P. 4142–4145.
- 37. Cheng J.-X., Xie X.S. Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy: Instrumentation, Theory, and Applications // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 3. P. 827–840.
- 38. Evans C.L. et al. Chemical imaging of tissue in vivo with video-rate coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2005. Vol. 102, № 46. P. 16807–16812.
- 39. Volkmer A. Vibrational imaging and microspectroscopies based on coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy // J. Phys. Appl. Phys. 2005. Vol. 38, № 5. P. R59.
- 40. Potma E.O., de Boeij W.P., Wiersma D.A. Nonlinear coherent four-wave mixing in optical microscopy // J. Opt. Soc. Am. B. 2000. Vol. 17, № 10. P. 1678–1684.
- 41. Райнтжес Д. Нелинейные оптические параметрические процессы в жидкостях и газах. Мир, 1987. 512 р.
- 42. Ploetz E. et al. Femtosecond stimulated Raman microscopy // Appl. Phys. B. 2007. Vol. 87, № 3. P. 389–393.
- 43. Freudiger C.W. et al. Label-Free Biomedical Imaging with High Sensitivity by Stimulated Raman Scattering Microscopy // Science. 2008. Vol. 322, № 5909. P. 1857–1861.
- 44. Nandakumar P., Kovalev A., Volkmer A. Vibrational imaging based on stimulated Raman scattering microscopy // New J. Phys. 2009. Vol. 11, № 3. P. 033026.
- 45. Saar B.G. et al. Video-Rate Molecular Imaging in Vivo with Stimulated Raman Scattering // Science. 2010. Vol. 330, № 6009. P. 1368–1370.
- 46. Moreaux L., Sandre O., Mertz J. Membrane imaging by second-harmonic generation microscopy // J. Opt. Soc. Am. B. 2000. Vol. 17, № 10. P. 1685–1694.
- 47. Zipfel W.R. et al. Live tissue intrinsic emission microscopy using multiphoton-excited native fluorescence and second harmonic generation // Proc. Natl. Acad. Sci. 2003. Vol. 100, № 12. P. 7075–7080.
- 48. Barad Y. et al. Nonlinear scanning laser microscopy by third harmonic generation // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70, № 8. P. 922–924.
- 49. Yelin D., Silberberg Y. Laser scanning third-harmonic-generation microscopy in biology // Opt. Express. 1999. Vol. 5, № 8. P. 169–175.
- 50. Squier J. et al. Third harmonic generation microscopy // Opt. Express. 1998. Vol. 3, № 9. P. 315–324.
- 51. Witte S. et al. Label-free live brain imaging and targeted patching with third-harmonic generation microscopy // Proc. Natl. Acad. Sci. 2011. Vol. 108, № 15. P. 5970–5975.
- 52. McClelland A., Chen Z. Sum Frequency Generation Spectroscopy // Encycl. Anal. Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- Baldelli S., Schnitzer C., Simonelli D. Aqueous Solution/Air Interfaces Probed with Sum Frequency Generation Spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106, № 21. P. 5313– 5324.
- 54. Shultz M.J. et al. Sum frequency generation spectroscopy of the aqueous interface: Ionic and soluble molecular solutions // Int. Rev. Phys. Chem. 2000. Vol. 19, № 1. P. 123–153.
- 55. Hartland G.V. Ultrafast studies of single semiconductor and metal nanostructures through transient absorption microscopy // Chem. Sci. 2010. Vol. 1, № 3. P. 303.
- 56. Ye T., Fu D., Warren W.S. Nonlinear Absorption Microscopy[†] // Photochem. Photobiol. 2009. Vol. 85, № 3. P. 631–645.
- 57. Denk W., Strickler J.H., Webb W.W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy // Science. 1990. Vol. 248, № 4951. P. 73–76.
- Helmchen F., Denk W. Deep tissue two-photon microscopy // Nat. Methods. 2005. Vol. 2, № 12. P. 932–940.
- 59. Horton N.G. et al. In vivo three-photon microscopy of subcortical structures within an intact mouse brain // Nat. Photonics. 2013. Vol. 7, № 3. P. 205–209.
- Hell S.W., Wichmann J. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy // Opt. Lett. 1994. Vol. 19, № 11. P. 780–782.
- 61. Willig K.I. et al. STED microscopy resolves nanoparticle assemblies // New J. Phys. 2006. Vol. 8, № 6. P. 106–106.
- 62. Rittweger E. et al. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution // Nat. Photonics. 2009. Vol. 3, № 3. P. 144–147.
- 63. Wang J.W. et al. Two-Photon Calcium Imaging Reveals an Odor-Evoked Map of Activity in the Fly Brain // Cell. 2003. Vol. 112, № 2. P. 271–282.
- 64. Helmchen F. et al. A Miniature Head-Mounted Two-Photon Microscope: High-Resolution Brain Imaging in Freely Moving Animals // Neuron. 2001. Vol. 31, № 6. P. 903–912.

- 65. Mainen Z.F. et al. Two-Photon Imaging in Living Brain Slices // Methods. 1999. Vol. 18, № 2. P. 231–239.
- 66. Maker P.D., Terhune R.W. Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength // Phys. Rev. 1965. Vol. 137, № 3A. P. A801–A818.
- 67. Eesley G.L. Coherent raman spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 1979. Vol. 22, № 6. P. 507–576.
- 68. Duncan M.D., Reintjes J., Manuccia T.J. Scanning coherent anti-Stokes Raman microscope // Opt. Lett. 1982. Vol. 7, № 8. P. 350.
- 69. Volkmer A., Cheng J.-X., Sunney Xie X. Vibrational Imaging with High Sensitivity via Epidetected Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87, № 2. P. 023901.
- 70. Cheng J.-X. et al. Laser-Scanning Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy and Applications to Cell Biology // Biophys. J. 2002. Vol. 83, № 1. P. 502–509.
- 71. Le T.T., Huff T.B., Cheng J.-X. Coherent anti-Stokes Raman scattering imaging of lipids in cancer metastasis // BMC Cancer. 2009. Vol. 9, № 1. P. 42.
- 72. Masia F. et al. Quantitative Chemical Imaging and Unsupervised Analysis Using Hyperspectral Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy // Anal. Chem. 2013. Vol. 85, № 22. P. 10820–10828.
- 73. Zumbusch A., Langbein W., Borri P. Nonlinear vibrational microscopy applied to lipid biology // Prog. Lipid Res. 2013. Vol. 52, № 4. P. 615–632.
- 74. Zhang X. et al. Label-Free Live-Cell Imaging of Nucleic Acids Using Stimulated Raman Scattering Microscopy // ChemPhysChem. 2012. Vol. 13, № 4. P. 1054–1059.
- 75. Kim S.-H. et al. Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy Images Intact Atheromatous Lesions and Concomitantly Identifies Distinct Chemical Profiles of Atherosclerotic Lipids // Circ. Res. 2010. Vol. 106, № 8. P. 1332–1341.
- 76. Hellerer T. et al. Monitoring of lipid storage in Caenorhabditis elegans using coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy // Proc. Natl. Acad. Sci. 2007. Vol. 104, № 37. P. 14658–14663.
- 77. Lee J.Y. et al. Three-color multiplex CARS for fast imaging and microspectroscopy in theentire CHn stretching vibrational region // Opt. Express. 2009. Vol. 17, № 25. P. 22281–22295.
- 78. Bélanger E. et al. Live animal myelin histomorphometry of the spinal cord with videorate multimodal nonlinear microendoscopy // J. Biomed. Opt. 2012. Vol. 17, № 2. P. 0211071–0211077.
- 79. Nakayama Y. et al. Tunable nanowire nonlinear optical probe // Nature. 2007. Vol. 447, № 7148. P. 1098–1101.

- 80. Kim H., Bryant G.W., Stranick S.J. Superresolution four-wave mixing microscopy // Opt. Express. 2012. Vol. 20, № 6. P. 6042–6051.
- 81. Eckhardt G. et al. Stimulated Raman Scattering From Organic Liquids // Phys. Rev. Lett. 1962. Vol. 9, № 11. P. 455–457.
- 82. Owyoung A., Jones E.D. Stimulated Raman spectroscopy using low-power cw lasers // Opt. Lett. 1977. Vol. 1, № 5. P. 152–154.
- 83. Freudiger C.W. et al. Highly specific label-free molecular imaging with spectrally tailored excitation-stimulated Raman scattering (STE-SRS) microscopy // Nat. Photonics. 2011. Vol. 5, № 2. P. 103–109.
- 84. Franken P.A. et al. Generation of Optical Harmonics // Phys. Rev. Lett. 1961. Vol. 7, № 4. P. 118–119.
- 85. Gannaway J.N., Sheppard C.J.R. Second-harmonic imaging in the scanning optical microscope // Opt. Quantum Electron. 1978. Vol. 10, № 5. P. 435–439.
- 86. Gauderon R., Lukins P.B., Sheppard C.J.R. Three-dimensional second-harmonic generation imaging with femtosecond laser pulses // Opt. Lett. 1998. Vol. 23, № 15. P. 1209–1211.
- 87. Campagnola P.J., Loew L.M. Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells, tissues and organisms // Nat. Biotechnol. 2003. Vol. 21, № 11. P. 1356–1360.
- 88. Campagnola P.J. et al. High-Resolution Nonlinear Optical Imaging of Live Cells by Second Harmonic Generation // Biophys. J. 1999. Vol. 77, № 6. P. 3341–3349.
- 89. Svoboda K., Yasuda R. Principles of Two-Photon Excitation Microscopy and Its Applications to Neuroscience // Neuron. 2006. Vol. 50, № 6. P. 823–839.
- 90. Anceau C. et al. Local second-harmonic generation enhancement on gold nanostructures probed by two-photon microscopy // Opt. Lett. 2003. Vol. 28, № 9. P. 713–715.
- 91. Zheludev N.I., Emel?yanov V.I. Phase matched second harmonic generation from nanostructured metallic surfaces // J. Opt. Pure Appl. Opt. 2004. Vol. 6, № 1. P. 26.
- Neacsu C.C., Reider G.A., Raschke M.B. Second-harmonic generation from nanoscopic metal tips: Symmetry selection rules for single asymmetric nanostructures // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, № 20. P. 201402.
- 93. Feng* S., Winful H.G. Physical origin of the Gouy phase shift // Opt. Lett. 2001. Vol. 26, № 8. P. 485–487.
- 94. Débarre D. et al. Imaging lipid bodies in cells and tissues using third-harmonic generation microscopy // Nat. Methods. 2006. Vol. 3, № 1. P. 47–53.
- 95. Lippitz M., van Dijk M.A., Orrit M. Third-Harmonic Generation from Single Gold Nanoparticles // Nano Lett. 2005. Vol. 5, № 4. P. 799–802.

- 96. Hong S.-Y. et al. Optical Third-Harmonic Generation in Graphene // Phys. Rev. X. 2013. Vol. 3, № 2.
- 97. Willig K.I. et al. STED microscopy reveals that synaptotagmin remains clustered after synaptic vesicle exocytosis // Nature. 2006. Vol. 440, № 7086. P. 935–939.
- 98. Scatena L.F., Brown M.G., Richmond G.L. Water at Hydrophobic Surfaces: Weak Hydrogen Bonding and Strong Orientation Effects // Science. 2001. Vol. 292, № 5518. P. 908–912.
- Tittel F.K., Richter D., Fried A. Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy // Solid-State -Infrared Laser Sources / ed. Sorokina D.I.T., Vodopyanov D.K.L. Springer Berlin Heidelberg, 2003. P. 458–529.
- 100. Chen Z., Shen Y.R., Somorjai G.A. Studies of Polymer Surfaces by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy // Annu. Rev. Phys. Chem. 2002. Vol. 53, № 1. P. 437–465.
- 101. Letokhov V.S. Nonlinear Laser Chemistry. Springer. Berlin, 1983.
- 102. Chen C., Yin Y.-Y., Elliott D.S. Interference between optical transitions // Phys. Rev. Lett. Vol. 64, № 5. P. 507–510.
- 103. Brumer P., Shapiro M. Quantum interference in the control of molecular processes // Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci. 1997. Vol. 355, № 1733. P. 2409–2412.
- 104. Kosloff R. et al. Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses // Chem. Phys. 1989. Vol. 139, № 1. P. 201–220.
- 105. Meshulach D., Silberberg Y. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse // Nature. 1998. Vol. 396, № 6708. P. 239–242.
- 106. Pastirk I. et al. Selective two-photon microscopy with shaped femtosecond pulses // Opt. Express. 2003. Vol. 11, № 14. P. 1695–1701.
- 107. Andresen E.R., Rigneault H. Soliton dynamics in photonic-crystal fibers for coherent Raman microspectroscopy and microscopy // Opt. Fiber Technol. 2012. Vol. 18, № 5. P. 379–387.
- 108. Weiner A.M. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators // Rev. Sci. Instrum. 2000. Vol. 71, № 5. P. 1929–1960.
- 109. Verluise F. et al. Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acoustooptic programmable dispersive filter: pulse compression and shaping // Opt. Lett. 2000. Vol. 25, № 8. P. 575–577.
- 110. Raoult F. et al. Efficient generation of narrow-bandwidth picosecond pulses by frequency doubling of femtosecond chirped pulses // Opt. Lett. 1998. Vol. 23, № 14. P. 1117–1119.
- 111. Dudovich N., Oron D., Silberberg Y. Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy // Nature. 2002. Vol. 418, № 6897. P. 512–514.

- 112. Katz O. et al. Standoff detection of trace amounts of solids by nonlinear Raman spectroscopy using shaped femtosecond pulses // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, № 17. P. 171116.
- 113. Von Vacano B., Wohlleben W., Motzkus M. Actively shaped supercontinuum from a photonic crystal fiber for nonlinear coherent microspectroscopy // Opt. Lett. 2006. Vol. 31, № 3. P. 413–415.
- 114. Washburn B.R., Buck J.A., Ralph S.E. Transform-limited spectral compression due to self-phase modulation in fibers // Opt. Lett. 2000. Vol. 25, № 7. P. 445–447.
- 115. Andresen E.R., Thøgersen J., Keiding S.R. Spectral compression of femtosecond pulses in photonic crystal fibers // Opt. Lett. 2005. Vol. 30, № 15. P. 2025–2027.
- 116. Agrawal G. Nonlinear Fiber Optics. Academic Press, 2001. 483 p.
- 117. Akhmanov S.A., Sukhorukov A.P., Chirkin A.S. Nonstationary phenomena and spacetime analogy in nonlinear optics // Sov Phys JETP. 1969. Vol. 28. P. 748–757.
- Marangoni M.A. et al. Narrow-bandwidth picosecond pulses by spectral compression of femtosecond pulses in second-order nonlinear crystals // Opt. Express. 2007. Vol. 15, № 14. P. 8884–8891.
- 119. Fatome J. et al. All-fiber spectral compression of picosecond pulses at telecommunication wavelength enhanced by amplitude shaping // Appl. Opt. 2012. Vol. 51, № 19. P. 4547– 4553.
- 120. Pontecorvo E. et al. Femtosecond stimulated Raman spectrometer in the 320-520nm range // Opt. Express. 2011. Vol. 19, № 2. P. 1107–1112.
- 121. Marangoni M. et al. Fiber-format CARS spectroscopy by spectral compression of femtosecond pulses from a single laser oscillator // Opt. Lett. 2009. Vol. 34, № 21. P. 3262–3264.
- 122. Sorokin P.P., Lankard J.R. Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloroaluminum Phthalocyanine // IBM J Res Dev. 1966. Vol. 10, № 2. P. 162–163.
- 123. Akhmanov S.A. et al. Observation of parametric amplification in the optical range // Jetp Lett. 1965. Vol. 2. P. 191–193.
- 124. Russell P. Photonic Crystal Fibers // Science. 2003. Vol. 299, № 5605. P. 358–362.
- 125. Knight J.C. Photonic crystal fibres // Nature. 2003. Vol. 424, № 6950. P. 847–851.
- Knight J.C. et al. Photonic Band Gap Guidance in Optical Fibers // Science. 1998. Vol. 282, № 5393. P. 1476–1478.
- 127. Zheltikov A.M. Holey fibers // Phys.-Uspekhi. 2000. Vol. 43, № 11. P. 1125–1136.
- Zheltikov A.M. Nonlinear optics of microstructure fibers // Phys.-Uspekhi. 2004. Vol. 47, № 1. P. 69–98.

- 129. Dudley J.M., Genty G., Coen S. Supercontinuum generation in photonic crystal fiber // Rev. Mod. Phys. 2006. Vol. 78, № 4. P. 1135–1184.
- 130. Holzwarth R. et al. Optical Frequency Synthesizer for Precision Spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85, № 11. P. 2264–2267.
- 131. Benabid F. et al. Stimulated Raman Scattering in Hydrogen-Filled Hollow-Core Photonic Crystal Fiber // Science. 2002. Vol. 298, № 5592. P. 399–402.
- 132. Желтиков А.М. Микроструктурированные световоды для нового поколения волоконно-оптических источников и преобразователей световых импульсов // Uspekhi Fiz. Nauk. 2007. Vol. 177, № 7. Р. 737.
- 133. Heckl O.H. et al. Temporal pulse compression in a xenon-filled Kagome-type hollowcore photonic crystal fiber at high average power // Opt. Express. 2011. Vol. 19, № 20. P. 19142–19149.
- 134. Doronina-Amitonova L.V. et al. Photonic-crystal-fiber platform for multicolor multilabel neurophotonic studies // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98, № 25. P. 253706.
- 135. Doronina-Amitonova L.V. et al. Fiber-optic Raman sensing of cell proliferation probes and molecular vibrations: Brain-imaging perspective // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101, № 11. P. 113701–113701–3.
- 136. Kano H., Hamaguchi H. Ultrabroadband (>2500cm-1) multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy using a supercontinuum generated from a photonic crystal fiber // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86, № 12. P. 121113.
- 137. Selm R. et al. Ultrabroadband background-free coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy based on a compact Er: fiber laser system // Opt. Lett. 2010. Vol. 35, № 19. P. 3282–3284.
- 138. Mitschke F.M., Mollenauer L.F. Discovery of the soliton self-frequency shift // Opt. Lett. 1986. Vol. 11, № 10. P. 659–661.
- Gordon J.P. Theory of the soliton self-frequency shift // Opt. Lett. 1986. Vol. 11, № 10. P. 662–664.
- 140. Teisset C. et al. Soliton-based pump-seed synchronization for few-cycle OPCPA // Opt. Express. 2005. Vol. 13, № 17. P. 6550–6557.
- 141. Doronina L.V. et al. Tailoring the soliton output of a photonic crystal fiber for enhanced two-photon excited luminescence response from fluorescent protein biomarkers and neuron activity reporters // Opt. Lett. 2009. Vol. 34, № 21. P. 3373–3375.
- 142. Ivanov A.A., Podshivalov A.A., Zheltikov A.M. Frequency-shifted megawatt soliton output of a hollow photonic-crystal fiber for time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy // Opt. Lett. 2006. Vol. 31, № 22. P. 3318–3320.
- 143. Fedotov A.B. et al. Spectral compression of frequency-shifting solitons in a photoniccrystal fiber // Opt. Lett. 2009. Vol. 34, № 5. P. 662–664.

- 144. Jurna M. et al. Noncritical phase-matched lithium triborate optical parametric oscillator for high resolution coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy and microscopy // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89, № 25. P. 251116.
- 145. Sharping J.E. et al. Optical parametric oscillator based on four-wave mixing in microstructure fiber // Opt. Lett. 2002. Vol. 27, № 19. P. 1675–1677.
- 146. Marhic M.E. Fiber Optical Parametric Amplifiers, Oscillators and Related Devices. Cambridge University Press, 2008. 379 p.
- 147. Lamb E.S. et al. Fiber optical parametric oscillator for coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy // Opt. Lett. 2013. Vol. 38, № 20. P. 4154.
- 148. Nordtvedt K. Testing Relativity with Laser Ranging to the Moon // Phys. Rev. 1968. Vol. 170, № 5. P. 1186–1187.
- 149. Bender P.L. et al. The Lunar Laser Ranging Experiment Accurate ranges have given a large improvement in the lunar orbit and new selenophysical information // Science. 1973. Vol. 182, № 4109. P. 229–238.
- 150. Wandinger U. Introduction to Lidar // Lidar / ed. Weitkamp D.C. Springer New York, 2005. P. 1–18.
- 151. Valeur B., Berberan-Santos M.N. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. John Wiley & Sons, 2013. 671 p.
- 152. Moya I., Cerovic Z.G. Remote Sensing of Chlorophyll Fluorescence: Instrumentation and Analysis // Chlorophyll Fluoresc. / ed. Papageorgiou G.C., Govindjee. Springer Netherlands, 2004. P. 429–445.
- 153. Wu M. et al. Stand-off Detection of Chemicals by UV Raman Spectroscopy // Appl. Spectrosc. 2000. Vol. 54, № 6. P. 800–806.
- 154. Cremers D.A. et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis // Encycl. Anal. Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- 155. Gottfried J.L. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects // Anal. Bioanal. Chem. 2009. Vol. 395, № 2. P. 283–300.
- 156. Sallé B. et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2004. Vol. 59, № 9. P. 1413–1422.
- 157. Grotzinger J.P. et al. Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation // Space Sci. Rev. 2012. Vol. 170, № 1-4. P. 5–56.
- 158. Maurice S. et al. The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description // Space Sci. Rev. 2012. Vol. 170, № 1-4. P. 95–166.

- 159. Joo K.-N., Kim S.-W. Absolute distance measurement by dispersive interferometry using a femtosecond pulse laser // Opt. Express. 2006. Vol. 14, № 13. P. 5954–5960.
- 160. Jin J. et al. Absolute distance measurements using the optical comb of a femtosecond pulse laser // Int J Precis Eng Manuf. 2007. Vol. 8, № 4. P. 22–26.
- 161. Gravel J.-F. et al. Sensing of Halocarbons Using Femtosecond Laser-Induced Fluorescence // Anal. Chem. 2004. Vol. 76, № 16. P. 4799–4805.
- 162. Baudelet M. et al. Femtosecond time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: A comparison to the nanosecond regime // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99, № 8. P. 084701.
- 163. Scully M.O. et al. FAST CARS: Engineering a laser spectroscopic technique for rapid identification of bacterial spores // Proc. Natl. Acad. Sci. 2002. Vol. 99, № 17. P. 10994–11001.
- 164. Petrov G.I. et al. Comparison of coherent and spontaneous Raman microspectroscopies for noninvasive detection of single bacterial endospores // Proc. Natl. Acad. Sci. 2007. Vol. 104, № 19. P. 7776–7779.
- 165. Li H. et al. Single-beam coherent anti-stokes Raman scattering for standoff detection // Opt. Photonics News. 2008. Vol. 19, № 12. P. 46–46.
- 166. Li H. et al. Standoff and arms-length detection of chemicals with single-beam coherent anti-Stokes Raman scattering // Appl. Opt. 2009. Vol. 48, № 4. P. B17–B22.
- 167. Bremer M.T., Dantus M. Standoff explosives trace detection and imaging by selective stimulated Raman scattering // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103, № 6. P. 061119.
- 168. Pestov D. et al. Optimizing the Laser-Pulse Configuration for Coherent Raman Spectroscopy // Science. 2007. Vol. 316, № 5822. P. 265–268.
- 169. Pestov D. et al. Single-shot detection of bacterial endospores via coherent Raman spectroscopy // Proc. Natl. Acad. Sci. 2008. Vol. 105, № 2. P. 422–427.
- 170. Kandidov V.P., Kosareva O.G., Koltun A.A. Nonlinear-optical transformation of a high-power femtosecond laser pulse in air // Quantum Electron. 2003. Vol. 33, № 1. P. 69–75.
- 171. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media // Phys. Rep. 2007. Vol. 441, № 2-4. P. 47–189.
- 172. Kandidov V.P., Shlenov S.A., Kosareva O.G. Filamentation of high-power femtosecond laser radiation // Quantum Electron. 2009. Vol. 39, № 3. P. 205–228.
- 173. Xu H.L., Liu W., Chin S.L. Remote time-resolved filament-induced breakdown spectroscopy of biological materials // Opt. Lett. 2006. Vol. 31, № 10. P. 1540–1542.
- 174. M♦jean G. et al. Remote detection and identification of biological aerosols using a femtosecond terawatt lidar system // Appl. Phys. B Lasers Opt. 2004. Vol. 78, № 5. P. 535–537.

- 175. Nomura Y. et al. Phase-stable sub-cycle mid-infrared conical emission from filamentation in gases // Opt. Express. 2012. Vol. 20, № 22. P. 24741–24747.
- 176. Xu H.L., Chin S.L. Femtosecond Laser Filamentation for Atmospheric Sensing // Sensors. 2010. Vol. 11, № 1. P. 32–53.
- 177. Aldén M., Goldsmith J.E.M., Westblom U. Two-photon-excited stimulated emission from atomic oxygen in flames and cold gases // Opt. Lett. 1989. Vol. 14, № 6. P. 305–307.
- 178. Wang T.-J. et al. Self-seeded forward lasing action from a femtosecond Ti:sapphire laser filament in air // Laser Phys. Lett. 2013. Vol. 10, № 12. P. 125401.
- 179. Ivanov A.A., Alfimov M.V., Zheltikov A.M. Femtosecond pulses in nanophotonics // Phys.-Uspekhi. 2004. Vol. 47, № 7. P. 687–704.
- 180. Chia S.-H. et al. A sub-100fs self-starting Cr:forsterite laser generating 1.4W output power // Opt. Express. 2010. Vol. 18, № 23. P. 24085–24091.
- 181. Trebino R. et al. Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating // Rev. Sci. Instrum. 1997. Vol. 68, № 9. P. 3277–3295.
- 182. Walmsley I.A., Dorrer C. Characterization of ultrashort electromagnetic pulses // Adv. Opt. Photonics. 2009. Vol. 1, № 2. P. 308.
- 183. Chu S.-W. et al. Multimodal nonlinear spectral microscopy based on a femtosecond Cr:forsterite laser // Opt. Lett. 2001. Vol. 26, № 23. P. 1909–1911.
- 184. Sun C.-K. Higher Harmonic Generation Microscopy // Microsc. Tech. / ed. Rietdorf J. Springer Berlin Heidelberg, 2005. P. 17–56.
- 185. Kobat D. et al. Deep tissue multiphoton microscopy using longer wavelength excitation // Opt. Express. 2009. Vol. 17, № 16. P. 13354–13364.
- 186. Fedotov A.B. et al. Powerful wavelength-tunable ultrashort solitons in a solid-core photonic-crystal fiber // Opt. Lett. 2009. Vol. 34, № 6. P. 851–853.
- 187. Fedotov I.V. et al. Multisoliton supercontinuum from a photonic-crystal fibre as a source of frequency-tunable megawatt femtosecond pulses in the infrared // Quantum Electron. 2009. Vol. 39, № 7. P. 634.
- 188. Voronin A.A. et al. Spectral interference of frequency-shifted solitons in a photoniccrystal fiber // Opt. Lett. 2009. Vol. 34, № 5. P. 569–571.
- 189. Fedotov I.V. et al. Generation of 20 fs, 20 MW pulses in the near-infrared by pulse compression using a large-mode-area all-silica photonic band-gap fiber // J. Mod. Opt. 2010. Vol. 57, № 19. P. 1867–1870.
- 190. Cormack I.G. et al. Observation of soliton self-frequency shift in photonic crystal fibre // Electron. Lett. 2002. Vol. 38, № 4. P. 167–169.
- 191. Skryabin D.V. et al. Soliton Self-Frequency Shift Cancellation in Photonic Crystal Fibers // Science. 2003. Vol. 301, № 5640. P. 1705–1708.

- 192. Voronin A.A., Zheltikov A.M. Soliton self-frequency shift decelerated by self-steepening // Opt. Lett. 2008. Vol. 33, № 15. P. 1723–1725.
- 193. Serebryannikov E.E., Zheltikov A.M. Soliton self-frequency shift with diffractionsuppressed wavelength variance and timing jitter // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. Vol. 23, № 9. P. 1882–1887.
- 194. Petrov V., Seifert F., Noack F. High repetition rate traveling wave optical parametric generator producing nearly bandwidth limited 50 fs infrared light pulses // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65, № 3. P. 268–270.
- 195. Mukamel S. Principles of nonlinear optical spectroscopy. Oxford: Oxford university press, 1995.
- 196. Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H.J. Femtosecond Mid-IR Pump-Probe Spectroscopy of Liquid Water: Evidence for a Two-Component Structure // Science. 1997. Vol. 278, № 5338. P. 658–660.
- 197. Corkum P.B., Krausz F. Attosecond science // Nat. Phys. 2007. Vol. 3, № 6. P. 381–387.
- 198. Popmintchev T. et al. Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers // Science. 2012. Vol. 336, № 6086. P. 1287–1291.
- 199. Hernández-García C. et al. Zeptosecond High Harmonic keV X-Ray Waveforms Driven by Midinfrared Laser Pulses // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111, № 3. P. 033002.
- 200. Petrov V. et al. Femtosecond parametric generation in ZnGeP2 // Opt. Lett. 1999. Vol. 24, № 6. P. 414–416.
- 201. Petrov V., Rotermund F., Noack F. Generation of high-power femtosecond light pulses at 1 kHz in the mid-infrared spectral range between 3 and 12 μm by second-order nonlinear processes in optical crystals // J. Opt. Pure Appl. Opt. 2001. Vol. 3, № 3. P. R1.
- 202. Kaindl R.A. et al. Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 ?m // J. Opt. Soc. Am. B. 2000. Vol. 17, № 12. P. 2086–2094.
- 203. Rotermund F., Petrov V., Noack F. Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR (4–12 μm) using HgGa2S4 and AgGaS2 // Opt. Commun. 2000. Vol. 185, № 1–3. P. 177–183.
- 204. Andriukaitis G. et al. 90 GW peak power few-cycle mid-infrared pulses from an optical parametric amplifier // Opt. Lett. 2011. Vol. 36, № 15. P. 2755–2757.
- 205. Kartashov D. et al. White light generation over three octaves by femtosecond filament at 3.9 µm in argon // Opt. Lett. 2012. Vol. 37, № 16. P. 3456–3458.
- 206. Suhalim J.L. et al. The need for speed // J. Biophotonics. 2012. Vol. 5, № 5-6. P. 387–395.
- 207. Nibbering E.T.J., Wiersma D.A., Duppen K. Ultrafast nonlinear spectroscopy with chirped optical pulses // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68, № 4. P. 514–517.

- 208. Zheltikov A.M., Naumov A.N. High-resolution four-photon spectroscopy with chirped pulses // Quantum Electron. 2000. Vol. 30, № 7. P. 606.
- 209. Naumov A.N., Zheltikov A.M. Frequency-time and time-space mappings for single-shot coherent four-wave mixing with chirped pulses and broad beams // J. Raman Spectrosc. 2001. Vol. 32, № 11. P. 960–970.
- Hellerer T., Enejder A.M.K., Zumbusch A. Spectral focusing: High spectral resolution spectroscopy with broad-bandwidth laser pulses // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85, № 1. P. 25–27.
- 211. Druet S.A.J., Taran J.-P.E. Cars spectroscopy // Prog. Quantum Electron. 1981. Vol. 7, № 1. P. 1–72.
- 212. Jurna M. et al. Visualizing Resonances in the Complex Plane with Vibrational Phase Contrast Coherent Anti-Stokes Raman Scattering // Anal. Chem. 2010. Vol. 82, № 18. P. 7656–7659.
- 213. Jurna M. et al. Vibrational Phase Contrast Microscopy by Use of Coherent Anti-Stokes Raman Scattering // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 103, № 4. P. 043905.
- 214. Ferezou I., Bolea S., Petersen C.C.H. Visualizing the Cortical Representation of Whisker Touch: Voltage-Sensitive Dye Imaging in Freely Moving Mice // Neuron. 2006. Vol. 50, № 4. P. 617–629.
- 215. Амитонова Л.В. Световодные системы для нейрофотоники: Канд. дис. Москва: МГУ имени М.В.Ломоносова, 2013. 145 р.
- 216. Flusberg B.A. et al. Fiber-optic fluorescence imaging // Nat. Methods. 2005. Vol. 2, № 12. P. 941–950.
- 217. Yelin D. et al. Three-dimensional miniature endoscopy // Nature. 2006. Vol. 443, № 7113. P. 765–765.
- 218. Boyden E.S. et al. Millisecond-timescale, genetically targeted optical control of neural activity // Nat. Neurosci. 2005. Vol. 8, № 9. P. 1263–1268.
- 219. Ferguson J.A. et al. A fiber-optic DNA biosensor microarray for the analysis of gene expression // Nat. Biotechnol. 1996. Vol. 14, № 13. P. 1681–1684.
- 220. Konorov S.O. et al. Laser breakdown with millijoule trains of picosecond pulses transmitted through a hollow-core photonic-crystal fibre // J. Phys. Appl. Phys. 2003. Vol. 36, № 12. P. 1375.
- 221. Tauer J. et al. High-throughput of single high-power laser pulses by hollow photonic band gap fibers // Laser Phys. Lett. 2007. Vol. 4, № 6. P. 444.
- 222. Lozovoy V.V., Pastirk I., Dantus M. Multiphoton intrapulse interference.?IV.?Ultrashort laserpulse spectral phase characterization and compensation // Opt. Lett. 2004. Vol. 29, № 7. P. 775–777.

- 223. Cregan R.F. et al. Single-Mode Photonic Band Gap Guidance of Light in Air // Science. 1999. Vol. 285, № 5433. P. 1537–1539.
- 224. Lenzner M. et al. Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80, № 18. P. 4076–4079.
- 225. Wang B.-G. et al. In-vivo intratissue ablation by nanojoule near-infrared femtosecond laser pulses // Cell Tissue Res. 2007. Vol. 328, № 3. P. 515–520.
- 226. Chung S.H., Mazur E. Surgical applications of femtosecond lasers // J. Biophotonics. 2009. Vol. 2, № 10. P. 557–572.
- 227. Baumgart J. et al. Quantified femtosecond laser based opto-perforation of living GFSHR-17 and MTH53 a cells // Opt. Express. 2008. Vol. 16, № 5. P. 3021–3031.
- 228. Iwanaga S. et al. Slow Ca2+ wave stimulation using low repetition rate femtosecond pulsed irradiation // Opt. Express. 2006. Vol. 14, № 2. P. 717–725.
- 229. Cho S.H. et al. Low-repetition-rate high-peak-power Kerr-lens mode-locked TiAl2O3 laser with a multiple-pass cavity // Opt. Lett. 1999. Vol. 24, № 6. P. 417–419.
- 230. Cho S.H. et al. Generation of 90-nJ pulses with a 4-MHz repetition-rate Kerr-lens modelocked Ti:Al2O3 laser operating with net positive and negative intracavity dispersion // Opt. Lett. 2001. Vol. 26, № 8. P. 560–562.
- 231. Planas S.A. et al. Spectral narrowing in the propagation of chirped pulses in single-mode fibers // Opt. Lett. 1993. Vol. 18, № 9. P. 699–701.
- 232. Austin D.R. et al. Dispersive wave blue-shift in supercontinuum generation // Opt. Express. 2006. Vol. 14, № 25. P. 11997–12007.
- 233. Akhmanov S. et al. Nonstationary nonlinear optical effects and ultrashort light pulse formation // IEEE J. Quantum Electron. 1968. Vol. 4, № 10. P. 598–605.
- 234. Naumov A., Zheltikov A. Asymmetric spectral broadening and temporal evolution of cross-phase-modulated third harmonic pulses // Opt. Express. 2002. Vol. 10, № 2. P. 122–127.
- 235. Koizumi S. et al. Ultraviolet Emission from a Diamond pn Junction // Science. 2001. Vol. 292, № 5523. P. 1899–1901.
- 236. Kaminskii A.A. et al. High-order Stokes and anti-Stokes Raman generation in CVD diamond // Phys. Status Solidi B. 2005. Vol. 242, № 1. P. R4–R6.
- 237. Zhi M., Wang X., Sokolov A.V. Broadband coherent light generation indiamond driven by femtosecond pulses // Opt. Express. 2008. Vol. 16, № 16. P. 12139–12147.
- 238. Gaebel T. et al. Room-temperature coherent coupling of single spins in diamond // Nat. Phys. 2006. Vol. 2, № 6. P. 408–413.
- 239. Hay S.O., Roman W.C., Colket M.B. CVD diamond deposition processes investigation: CARS diagnostics/modeling // J. Mater. Res. 1990. Vol. 5, № 11. P. 2387–2397.

- 240. Bühler J., Prior Y. Back-scattering CARS diagnostics on CVD diamond // Diam. Relat. Mater. 1999. Vol. 8, № 2–5. P. 673–676.
- 241. Mitrokhin V.P. et al. Coherent anti-Stokes Raman scattering microspectroscopy of silicon components with a photonic-crystal fiber frequency shifter // Opt. Lett. 2007. Vol. 32, № 23. P. 3471–3473.
- 242. Solin S.A., Ramdas A.K. Raman Spectrum of Diamond // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 1, № 4. P. 1687–1698.
- 243. Wang H. et al. Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Imaging of Axonal Myelin in Live Spinal Tissues // Biophys. J. 2005. Vol. 89, № 1. P. 581–591.
- 244. Evans C.L., Xie X.S. Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: chemical imaging for biology and medicine // Annu Rev Anal Chem. 2008. Vol. 1. P. 883–909.
- 245. Liu J. et al. Broadband terahertz wave remote sensing using coherent manipulation of fluorescence from asymmetrically ionized gases // Nat. Photonics. 2010. Vol. 4, № 9. P. 627–631.
- 246. Westblom U. et al. Properties of laser-induced stimulated emission for diagnostic purposes // Appl. Phys. B. 1990. Vol. 50, № 6. P. 487–497.
- 247. Kaiser W., Garrett C.G.B. Two-Photon Excitation in CaF2: Eu2+ // Phys. Rev. Lett. 1961. Vol. 7, № 6. P. 229–231.
- 248. Maier M., Kaiser W., Giordmaine J.A. Backward Stimulated Raman Scattering // Phys. Rev. 1969. Vol. 177, № 2. P. 580–599.
- 249. Arrivo S.M., Spears K.G., Sipior J. Picosecond transient backward stimulated Raman scattering and pumping of femtosecond dye lasers // Opt. Commun. 1995. Vol. 116, № 4–6. P. 377–382.
- 250. Afzelius M. et al. Pure Rotational Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy in Mixtures of CO and N2 // Appl. Opt. 2004. Vol. 43, № 36. P. 6664–6672.
- 251. Compaan A., Chandra S. Coherent anti-Stokes Raman scattering with counterpropagating laser beams // Opt. Lett. 1979. Vol. 4, № 6. P. 170–172.
- 252. Ninomiya H. et al. Raman lidar system for hydrogen gas detection // Opt. Eng. 2007. Vol. 46, № 9. P. 094301–094301–5.
- 253. Huber K.P., Herzberg G. Constants of diatomic molecules // Mol. Spectra Mol. Struct. Springer US, 1979. P. 8–689.
- 254. Kuehner J.P. et al. Perturbative theory and modeling of electronic-resonance-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy of nitric oxide // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 128, № 17. P. 174308.
- 255. Shen Y.R., Bloembergen N. Theory of Stimulated Brillouin and Raman Scattering // Phys. Rev. 1965. Vol. 137, № 6A. P. A1787–A1805.

- 256. Kroll N., Kelley P. Temporal and Spatial Gain in Stimulated Light Scattering // Phys. Rev. A. 1971. Vol. 4, № 2. P. 763–776.
- 257. Yeung E.S. Inverse Raman effect: A quantitative spectroscopic technique // J. Mol. Spectrosc. 1974. Vol. 53, № 3. P. 379–392.
- 258. Denariez M., Bret G. Investigation of Rayleigh Wings and Brillouin-Stimulated Scattering in Liquids // Phys. Rev. 1968. Vol. 171, № 1. P. 160–171.
- 259. Koszykowski M.L. et al. Theoretical and experimental studies of high-resolution inverse Raman spectra of molecular nitrogen at 1-10 atm // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91, № 1. P. 41–46.
- 260. Rahn L.A., Palmer R.E. Studies of nitrogen self-broadening at high temperature with inverse Raman spectroscopy // J. Opt. Soc. Am. B. 1986. Vol. 3, № 9. P. 1164–1169.
- 261. Kincaid B.E., Fontana J.R. Raman cross-section determination by direct stimulated Raman gain measurements // Appl. Phys. Lett. 1976. Vol. 28, № 12. P. 12–14.
- 262. Fenner W.R. et al. Raman cross section of some simple gases // J. Opt. Soc. Am. 1973. Vol. 63, № 1. P. 73–77.
- 263. Chalus O. et al. Six-cycle mid-infrared source with 3.8 ?J at 100 kHz // Opt. Lett. 2010. Vol. 35, № 19. P. 3204–3206.
- 264. Silberberg Y. Quantum Coherent Control for Nonlinear Spectroscopy and Microscopy // Annu. Rev. Phys. Chem. 2009. Vol. 60, № 1. P. 277–292.