Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 12, с. 932 – 937

Усиление вынужденного комбинационного рассеяния под действием ультразвука

М. А. Карпов[+], *А. Д. Кудрявцева*[+], *Т. В. Миронова*[+1)], *А. Б. Надыкто*[*], *М. А. Шевченко*[+], *Н. В. Чернега*[+], *С. Ф. Уманская*[+]

[+] *Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*] *Московский государственный технологический университет "Станкин", 127994 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 апреля 2025 г.
После переработки 8 мая 2025 г.
Принята к публикации 9 мая 2025 г.

Наблюдается значительное усиление интенсивности вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) при воздействии ультразвука на воду. Усиление происходит как в прямом, так и обратном направлениях и прекращается после прекращения ультразвукового воздействия. Первая стоксова компонента ВКР увеличивается примерно в 4 и 2.5–3 раза в прямом и обратном направлениях соответственно, а вторая стоксова компонента – в 5–6 раз. Параллельно с этим происходит уменьшение интенсивности упругого рассеяния, что свидетельствует о перераспределении энергии между механизмами рассеяния. Эффект проявляется только при пикосекундной лазерной накачке (30 пс, 10 мДж, 10 Гц) и не наблюдается при использовании наносекундных лазерных импульсов. Это указывает на случайно распределенную обратную связь как на основной физический механизм. Усиление интенсивности ВКР также зафиксировано в этаноле и ацетоне. Механизм требует дальнейшего детального исследования.

DOI: 10.31857/S0370274X25060125, EDN: XZOXZU

Введение. Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) представляет собой одно из наиболее универсальных и широко применяемых явлений в нелинейной оптике. Оно находит применение в различных областях, включая фундаментальную спектроскопию, микроскопическую визуализацию, динамическую голографию и нелинейную оптическую обработку информации. Эти приложения основаны на преобразовании частоты, которое осуществляется в широком спектральном диапазоне. Одним из ключевых аспектов практического применения ВКР является энергетическая эффективность процесса, определяемая как отношение энергии рассеянного излучения к энергии накачки. Повышение энергетической эффективности ВКР является важной задачей, напрямую влияющей на практическую значимость данного явления. Существует множество способов увеличения эффективности ВКР. Наиболее распространенные прямые методы включают оптимизацию параметров накачки, таких как длина волны излучения, поляризация, временной профиль и пространственная когерентность. Также широко используется выбор ВКР-активных сред с изначально высоким коэффициентом усиления. Однако в ряде практических приложений требуется работа с определенными средами или на специфических длинах волн, где коэффициент усиления ВКР может быть низким. Это ограничение стимулирует разработку новых методов повышения эффективности ВКР в разнообразных экспериментальных условиях возбуждения.

В последние годы в области нелинейной оптики достигнут значительный прогресс благодаря применению фотонных структур с фотонной запрещенной зоной [1]. Эти структуры позволяют существенно изменить плотность оптических состояний и усилить нелинейные взаимодействия. Для достижения этих целей используются как распределенные системы обратной связи [2], так и механизмы точечной обратной связи [3]. Методы, основанные на применении обратной связи, позволяют снизить порог ВКР и повысить эффективность преобразования за счет более эффективного использования энергии накачки в активной среде. Одним из эффективных методов является создание ударно-индуцированных градиентов давления в комбинационно-активных средах [4]. Это приводит к кратковременному изменению плотности упаковки молекул и сечения рассеяния. Использование эффектов локального поля [5] и плазмонных резонансов [6] особенно эффективно в наномасштабных системах, где достигается значительное усиление сигнала.

1)e-mail: mironovatv@lebedev.ru

Среди различных подходов случайная распределенная обратная связь является перспективной техникой. Экспериментальные исследования волоконных рамановских лазеров со случайно распределенной пространственной обратной связью [7, 8] продемонстрировали, что стохастические рассеивающие центры могут обеспечить эффективность обратной связи, сравнимую с эффективностью обычных брэгговских отражателей [9]. В классической теоретической работе Лугового [10] было предсказано, что даже низкая степень отражения (около 4 %) от случайно распределенных рассеивателей может значительно снизить порог ВКР благодаря эффективному усилению ВКР-затравки в поле накачки. Критическим условием для реализации этого механизма усиления является временная стабильность, которая подразумевает, что случайный рассеиватель остается неподвижным в течение длительности импульса накачки. Ультразвук вызывает различные динамические процессы в жидкостях, включая сонолюминесценцию, кавитацию (образование и схлопывание микропузырьков), распространение ударных волн и акустический поток с сопутствующими вихревыми токами [11–14]. Эти явления создают переходные фазовые неоднородности в жидкостях, распространяющиеся со скоростью звука. Для пикосекундных лазерных импульсов такие неоднородности эффективно служат квазистатическими центрами рассеяния, потенциально создавая условия для возникновения случайной распределенной обратной связи в ВКР.

В данной статье представлен новый метод повышения энергетической эффективности ВКР с использованием ультразвукового воздействия на комбинационно-активные жидкости. В результате экспериментов было обнаружено значительное увеличение эффективности ВКР под воздействием ультразвука в воде, этаноле и ацетоне, как для прямой, так и для обратной геометрии рассеяния. Экспериментальная методика предусматривает использование сфокусированных лазерных импульсов на длинах волн 532 и 1064 нм с длительностью импульса 30 пс. Эти импульсы пропускаются через исследуемые жидкости, подвергающиеся воздействию ультразвуковых полей с частотой 40 кГц и мощностью 200 Вт. В процессе эксперимента регистрировались спектральные и энергетические характеристики излучения ВКР.

Полученные экспериментальные данные убедительно демонстрируют, что ультразвуковая обработка может существенно повысить эффективность и снизить энергетические пороги возбуждения ВКР в комбинационно-активных жидкостях. Это открывает новые возможности для оптимизации характеристик технологий, основанных на эффекте ВКР.

Экспериментальная установка и результаты. Комбинационно-активная жидкость (вода, этанол и ацетон) помещалась в кварцевую кювету размерами $10 \times 10 \times 40$ мм. Для изучения влияния ультразвука на ВКР использовалась ультразвуковая ванна модели KQ-200KDE (размеры $300 \times 150 \times 150$ мм), в которую помещались кюветы. Ультразвуковая ванна оснащена источником ультразвуковых волн с частотой 40 кГц и максимальной выходной мощностью 200 Вт. Ультразвуковые волны распределялись в объеме ванны случайным образом, что приводило к образованию случайных неоднородностей в структуре исследуемых жидкостей. В качестве источника лазерного излучения использовался Nd:YAG-лазер, генерирующий импульсы на длинах волн 1064 нм (первая гармоника) и 532 нм (вторая гармоника). Длительность импульсов составляла 30 пс, а частота повторения – 10 Гц. Пиковая энергия импульсов варьировалась в диапазоне от 2 до 20 мДж. Лазерный луч фокусировался в ячейку с жидкостью с помощью линзы с фокусным расстоянием 11 см. Диаметр лазерного пучка в каустической перетяжке составлял примерно 20 мкм.

Спектры ВКР регистрировались с помощью волоконного спектрометра модели Ocean Optics HDX, который обеспечивал спектральное разрешение 0.6 нм в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. Спектрометр был подключен к персональному компьютеру для обработки и анализа данных. Интенсивность ВКР измерялась с помощью измерителя мощности Ophir. Регистрация ВКР производилась как в направлении, совпадающем с направлением распространения лазерного излучения (вперед), так и в противоположном направлении (назад).

Экспериментальные результаты демонстрируют значительное увеличение энергии ВКР при включении ультразвукового воздействия. На рисунке 1a представлен график изменения интенсивности ВКР в воде в зависимости от времени при импульсной накачке с длиной волны 532 нм. Наблюдается резкий скачок интенсивности ВКР, причем в обратном направлении этот эффект выражен сильнее. После выключения ультразвукового воздействия интенсивность ВКР быстро снижается, возвращаясь к исходному уровню (рис. 1b). Моменты включения и выключения ультразвука отмечены на рис. 1 стрелками.

В спектре ВКР в воде, возбуждаемом второй гармоникой Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм, регистрируется компонента со спектральным сдвигом

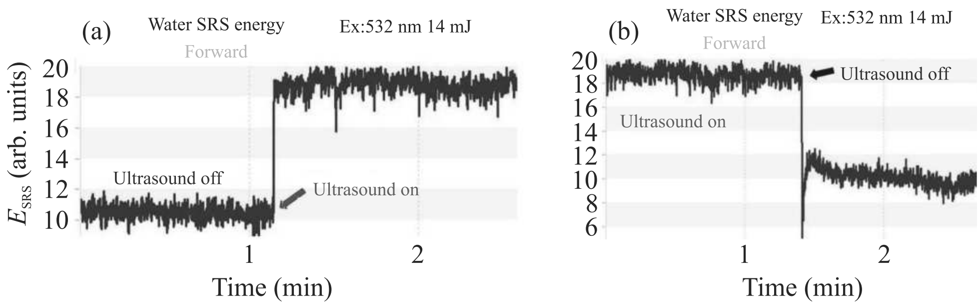

Рис. 1. (Цветной онлайн) Изменение интенсивности ВКР в воде в прямом направлении после включения (a) и выключения (b) ультразвука. Энергия импульса накачки была установлена на уровне 14 мДж

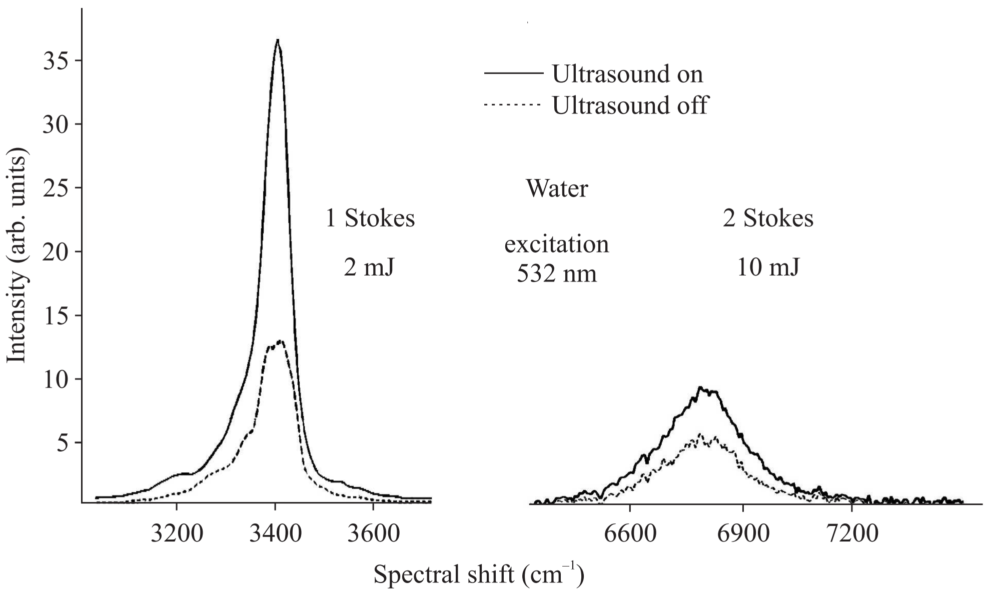

Рис. 2. Две стоксовы компоненты в прямом направлении в воде, возбуждаемые второй гармоникой Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм: (a) – первая стоксова компонента (энергия импульса 2 мДж); (b) – вторая стоксова компонента (энергия импульса 10 мДж)

3400 см$^{-1}$, характерная для объемной жидкой воды. На рисунке 2 представлены первая и вторая стоксовы компоненты в прямом направлении при энергии импульса 2 и 10 мДж соответственно, при включенном и выключенном ультразвуковом воздействии. Применение ультразвукового поля вызывает увеличение интенсивности первой и второй стоксовых компонент приблизительно в 3 и 1.5 раза соответственно.

На рисунке 3 показана зависимость энергии ВКР в воде в прямом и обратном направлениях от энергии импульса накачки.

Общая энергия ВКР при использовании ультразвука становится в 1.5–2 раза больше в прямом направлении и в 2–3 раза больше в обратном направлении, чем без ультразвука. Для различных компонент ВКР максимальное усиление энергии при воздействии ультразвука может достигаться при различных уровнях энергии накачки.

При использовании первой гармоники Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм в прямом спектре ВКР, представленном на рис. 4, были зарегистрированы антистоксовы компоненты вплоть до четвертого порядка.

Интенсивность первой антистоксовой компоненты была крайне низкой вследствие интенсивного поглощения на данной длине волны. Сдвиг частоты для антистоксовых компонент ВКР в воде, возбуждаемых первой гармоникой лазера, составлял приблизительно 3000 см$^{-1}$. Как было показано в работе [15], данная компонента соответствует валентной колебательной моде связи OH для льда VII. Структура льда VII формируется при высоком давлении (около 10 ГПа), возникающем в результате ударной волны, вызванной оптическим пробоем и образованием плазмы высокой плотности. Важно отметить, что на длине волны накачки 532 нм были зарегистри-

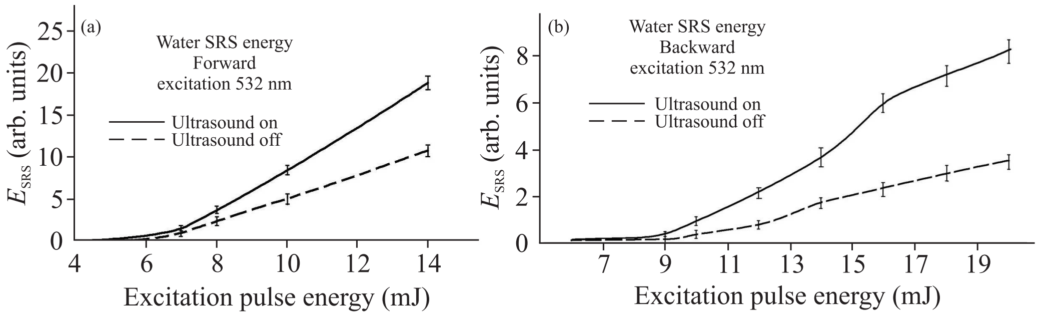

Рис. 3. Энергетическая зависимость ВКР в воде при включенном и выключенном ультразвуке: (a) – прямое ВКР; (b) – обратное ВКР

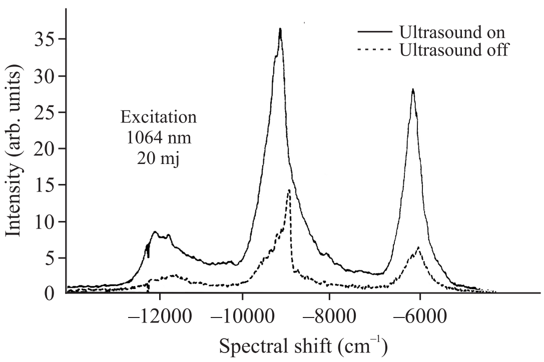

Рис. 4. Спектр ВКР в воде, возбуждаемый первой гармоникой Nd:YAG-лазера (1064 нм) при энергии импульса 20 мДж

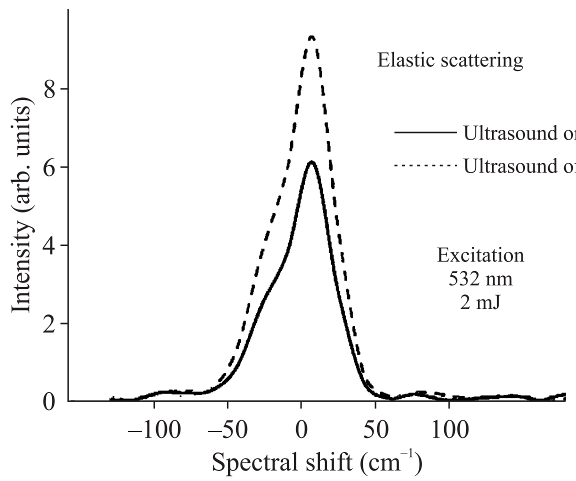

Рис. 5. Упругое рассеяние в воде при длине волны накачки 532 нм и энергии накачки 2 мДж

рованы только стоксовы компоненты, характерные для объемной жидкой воды. В данном случае пробоя не произошло, и соответствующее высокое давление для формирования льда VII не было достигнуто.

Интенсивность антистоксовых компонент ВКР увеличивается в 4–5 раз в присутствии ультразвукового поля. В отличие от усиления стоксовых компонент при воздействии второй гармоники Nd:YAG-лазера данный эффект остается практически постоянным при увеличении энергии накачки.

Следует отметить, что включение ультразвука приводит к смещению положения антистоксовых компонент в красную область спектра, что указывает на изменение структуры, соответствующей льду VII.

В то время как интенсивность ВКР возрастает за счет взаимодействия света с ультразвуком, упругое рассеяние уменьшается. Данный эффект продемонстрирован на рис. 5. Упругое рассеяние, представляющее собой рассеяние без изменения частоты, происходит на неоднородностях, возникающих в среде под воздействием ультразвука, и влияет на пространственное распределение излучения, распространяющегося через данную среду. Упругое рассеяние регистрировалось в направлении, перпендикулярном лучу накачки с длиной волны 532 нм и энергией 2 мДж.

Исследование воздействия ультразвука на ВКР проводилось также в этаноле и ацетоне. В обеих жидкостях наблюдался спектральный сдвиг при возбуждении первой и второй гармониками, который составил приблизительно 2900 см$^{-1}$. Влияние ультразвука на ВКР в ацетоне оказалось слабым, интенсивность возрастала примерно на 10 %. В случае этанола при включении ультразвука интенсивность первой и второй антистоксовых компонент прямого ВКР увеличилась примерно в 2 и 4 раза соответственно.

Выводы. В данной работе представлен простой, но эффективный метод усиления вынужденного комбинационного рассеяния в жидкостях с помощью ультразвука. Экспериментальные результаты показывают, что применение ультразвука умеренной интенсивности (до 200 Вт, частота 40 кГц) в сочетании с пикосекундным лазерным возбуждением значительно увеличивает интенсивность сигналов ВКР как в прямой, так и в обратной геометрии рассеяния. Наблюдаемое усиление характеризуется рядом параметров, позволяющих идентифицировать физические механизмы, лежащие в основе данного эффекта. Во-первых, эффект проявляется в немедленном и резком увеличении интенсивности ВКР при включении ультразвука и быстром снижении эффективности преобразования ВКР, возвращающейся к исходному уровню после прекращения воздействия ультразвука. Во-вторых, усиление рассеянного излучения различается для разных спектральных компонент. Первая стоксова компонента увеличивается примерно в 4 раза в прямом направлении и в 2.5–3 раза в обратном, тогда как вторая стоксова компонента демонстрирует увеличение в 5–6 раз. В-третьих, антистоксовы компоненты демонстрируют особенно значительное усиление, увеличиваясь в 4–5 раз при воздействии ультразвука. Это сопровождается спектральными сдвигами, которые указывают на структурные изменения в рассеивающей среде. В-четвертых, усиление наблюдается исключительно при пикосекундном возбуждении и отсутствует при использовании наносекундных лазерных импульсов в качестве накачки. Временная избирательность эффекта, проявляющегося только для пикосекундных импульсов, убедительно свидетельствует о том, что основным механизмом усиления является случайно распределенная обратная связь. Ультразвуковое воздействие приводит к возникновению динамических фазовых неоднородностей в жидкостях посредством акустических потоков, вихревых течений, кавитационных и ударных волн. Эти неоднородности распространяются со скоростями, близкими к скорости звука, что делает их практически статичными в течение длительности пикосекундных лазерных импульсов, но подвижными при распространении наносекундных импульсов. Это обстоятельство создает оптимальные условия для формирования стабильной распределенной обратной связи, первоначально предложенной Ахмановым и Ляховым [2]. Дополнительный физический механизм может включать локальное усиление поля на границах фазовых неоднородностей, вызванных ультразвуком. Эти микронные и субмикронные структуры могут усиливать электромагнитные поля посредством эффектов локального поля, аналогичных механизмам усиления поля, лежащим в основе поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (SERS). Хотя пространственное распределение этих участков усиления является стохастическим, квантово-шумоподобная природа затравки ВКР позволяет эффективно использовать такие случайно распределенные центры усиления. Явление ультразвукового усиления ВКР предлагает многообещающие приложения в различных областях. Этот подход обеспечивает простой метод повышения чувствительности рамановской спектроскопии в жидких диэлектриках без необходимости использования сложных оптических устройств или специальной подготовки образцов. Значительное увеличение эффективности преобразования предполагает применение в разработке более компактных и эффективных преобразователей частоты на основе ВКР. Эффект может также быть использован в ВКР-микроскопии, позволяя снизить мощность возбуждения при сохранении высоких уровней сигнала, потенциально уменьшая повреждение чувствительных биологических образцов. Будущие направления исследований включают оптимизацию параметров ультразвука (частота, мощность, геометрия) для максимального усиления, исследование более широкого диапазона активных сред и разработку гибридных систем, сочетающих ультразвуковое усиление с другими стратегиями, такими как использование плазмонных резонансов или фотонных кристаллов. Кроме того, исследования с высоким временным разрешением могут дать более глубокое понимание динамики фазовых неоднородностей, вызванных ультразвуком, и их корреляции с усилением ВКР [17]. В заключение, эффект усиления ВКР с помощью ультразвука, продемонстрированный в этой работе, обеспечивает как фундаментальное понимание нелинейных оптических взаимодействий в динамически структурированных средах, так и практические пути повышения эффективности и чувствительности технологий на основе ВКР.

Финансирование работы. Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного научного задания (проект # ФСФС-2024-0007).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Y. Almohamed, R. Barille, A. I. Vodchits, Yu. P. Voinov, V. S. Gorelik, A. D. Kudryavtseva, V. A. Orlovich, and N. V. Tcherniega, JETP Lett. **101**, 365 (2015); https://doi.org/10.1134/S0021364015060028.
2. S. A. Akhmanov and G. A. Lyakhov, JETP **66**, 96 (1974).
3. S. Loranger and R. Kashyap, Opt. Lett. **43**, 5705 (2018).
4. C Y. Wang, X. Cao, S. Wang, C. Sun, and Z. Men, Opt. Commun. **501**, 127394 (2021).
5. R. R. Frontiera, A. I. Henry, N. L. Gruenke, and R. P. van Duyne, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 1199 (2011).

6. K. Wieland, S. Tauber, C. Gasser, L. A. Rettenbacher, L. Lux, S. Radel, and B. Lendl, Anal. Chem. **91**(22), 14231 (2019).
7. H. Wu, Z. N. Wang, D. V. Churkin, I. D. Vatnik, M. Q. Fan, and Y. J. Rao, Laser Phys. Lett. **12**, 015101 (2014).
8. S. A. Babin, S. I. Kablukov, E. A. Zlobina, E. V. Podivilov, S. R. Abdullina, I. A. Lobach, A. G. Kuznetsov, I. D. Vatnik, D. V. Churkin, and S. K. Turitsyn, Raman Fiber Lasers. Springer Series in Optical Sciences, ed. by Y. Feng, Springer (2017), v. 207.
9. W. Liu, P. Ma, H. Lv, J. Xu, P. Zhou, and Z. Jiang, Opt. Express **24**(23), 26715 (2016).
10. V. N. Lugovoi. JETP Lett. **20**(9), 625 (1974).
11. M. A. Margulis, *Sonochemistry and Cavitatio*, Gordon & Breach, London (1996), 543 p.
12. O. V. Abramov, *High-intensity Ultrasonics: Theory and Industrial*, OPA, Amsterdam (1998), 692 p.
13. M. Ashokkumar, Ultrasonics Sonochemistry **18**, 864 (2011).
14. A. Brotchie, F. Grieser, and M. Ashokkumar, Phys. Rev. Lett. **102**, 084302 (2009).
15. V. Rakesh Kumar and P. Prem Kiran, JOSA B **33**(6), 1157 (2016).
16. A. V. Skrabatun, W. Min, B. G. Saar, S. Lu, G. R. Holtom, C. He, J. C. Tsai, J. X. Kang, and X. S. Xie, Science **322**, 1857 (2008).
17. S. M. Pershin, A. P. Brysev, M. Y. Grishin, V. N. Lednev, A. F. Bunkin, and R. V. Klopotov, JETP Lett. **111**, 392 (2020).