

## НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

# Параметрическое вынужденное комбинационное рассеяние света в кристаллах нитрата бария

В.С.Горелик, А.В.Скрабатун, В.А.Орлович, Ю.П.Войнов, А.И.Водчиц, А.Ю.Пятышев

*Представлены результаты исследований спектров многочастотного параметрического вынужденного комбинационного рассеяния в монокристалле нитрата бария. При возбуждении этого монокристалла ультракороткими (80 пс) импульсами YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с длиной волны генерации 1064 нм в видимой области спектра наблюдалось восемь антистоксовых компонент в виде «частотной гребенки». Комбинационные спутники обусловлены полносимметричными колебательными модами монокристалла нитрата бария. Рассчитаны частоты соответствующих стоксовых комбинационных компонент, расположенных в ИК диапазоне длин волн (от 1193 до 9662 нм). Выполненные исследования открывают возможность создания линейки частот лазерной генерации от ИК диапазона до зеленой области спектра с периодом 1047 см<sup>-1</sup>.*

**Ключевые слова:** нитрат бария, вынужденное комбинационное рассеяние, параметрический процесс, опалесценция, кристалл, спонтанное комбинационное рассеяние, теория групп.

## 1. Введение

Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) является эффективным методом нелинейно-оптического преобразования частоты лазерного излучения. Анализ результатов исследований этого явления посвящены обзоры [1, 2]. Как известно [3], при возрастании интенсивности возбуждающего излучения в спектрах ВКР-активных сред проявляются также четырехволновые (ЧВ) параметрические процессы, что приводит к многочастотному параметрическому ВКР, в спектре которого обнаруживаются многочисленные стоксовы и антистоксовы спутники. Теоретический анализ ЧВ параметрических процессов и расчеты условий выполнения волнового синхронизма приведены в работах [4–6]. В работе [7] наблюдалась также осевая генерация антистоксовых волн при многочастотном ВКР, которая получила объяснение в рамках модели с пространственно ограниченным захватом фаз параметрически связываемых волн.

Многочастотное параметрическое ВКР используется в настоящее время для смещения частоты лазерного излучения в длинноволновую и коротковолновую области. Это стимулирует поиск новых твердотельных комбинационно-активных материалов и исследования их оптиче-

ских свойств с целью создания компактных, надежных и эффективных преобразователей частоты лазерного излучения. Кристаллы нитрата бария являются одним из наиболее перспективных твердотельных комбинационно-активных материалов [8] для этой цели.

Физические, химические и оптические свойства кристаллов Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> были подробно изучены [9]. Монокристалл нитрата бария имеет рекордный коэффициент усиления комбинационного рассеяния среди известных до сих пор искусственных кристаллов, который составляет 11 см/ГВт при накачке лазерным излучением с длиной волны 1064 нм. Для длины волны возбуждения 532 нм этот коэффициент равен 47 см/ГВт. Максимальный коэффициент ВКР-преобразования в кристалле Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> составляет 40% для первой стоксовой компоненты и 25% для второй при однопроходной накачке. Монокристалл нитрата бария имеет высокий порог разрушения, он очень мягкий, пластичный и обладает малой теплопроводностью [9–14]. Для частотного преобразования излучения лазеров, легированных Nd, в безопасную для глаза область спектра часто применяется твердотельная ВКР-среда [15–18]. Монокристалл нитрата бария является одним из лучших материалов, используемых для сдвига частоты излучения лазеров с помощью эффекта ВКР, в том числе при фемтосекундном возбуждении [19]. В работе [9] установлено, что кристалл Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> имеет положительную действительную часть нелинейной восприимчивости, что приводит к самофокусировке при облучении этого кристалла пикосекундными (35±5 пс) импульсами излучения YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера (λ = 1064 нм) с частотой следования 10 Гц. Использование лазеров в различных режимах возбуждения ВКР показало, что эффективность квантового преобразования ВКР в кристаллах Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> может быть доведена до 80% [20].

В работе [21] наблюдались четыре антистоксовых компоненты при возбуждении ВКР в кристаллах нитрата бария излучением YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера по схеме с бигармонической накачкой (λ<sub>1</sub> = 1064 нм, λ<sub>2</sub> = 532 нм) и длительностью импульсов 120 и 80 пс соответственно. Угловое

**В.С.Горелик, А.В.Скрабатун.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1; e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru, alskrabatun@mail.ru

**В.А.Орлович, А.И.Водчиц.** Институт физики им. Б.И.Степанова НАНБ, Беларусь, 220072 Минск, просп. Независимости, 68

**Ю.П.Войнов.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

**А.Ю.Пятышев.** Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1; АО «НПП «Исток» им. Шокина», Россия, Московская обл., 141190 Фрязино, ул. Вокзальная, 2а; e-mail: jb\_valensia@mail.ru

Поступила в редакцию 26 июня 2018 г., после доработки – 22 ноября 2018 г.

распределение стокс-антистоксовых колец на непрозрачном экране в процессе ЧВ взаимодействия при возбуждении вторичного излучения второй гармоникой YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с  $\lambda = 532$  нм приведено в работе [22]. Параметрическое ВКР с образованием большого числа комбинационных спутников наблюдалось при пикосекундном возбуждении ВКР и в других кристаллических структурах – BaF<sub>2</sub> [23], CaCO<sub>3</sub> [24], LuVO<sub>4</sub> [25], а также в стеклах Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:KNO<sub>3</sub> [26]. Интенсивное многочастотное рассеяние было обнаружено в условиях резонансного возбуждения в кристаллах нитрата натрия с использованием импульсного азотного лазера ( $\lambda = 337$  нм) [27].

Кристаллическая структура нитрата бария является предметом многочисленных исследований [28–33], основная задача которых состоит в доказательстве или опровержении наличия центра симметрии в этом кристалле. Моделирование структуры кристалла нитрата бария и теоретический расчет частот ИК- и КР-активных компонент спектров были выполнены с помощью обменно-корреляционного функционала [30]. Кристаллы Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> неоднократно исследовались методами ИК спектроскопии [9, 15, 30, 34, 35], спонтанного КР и ВКР [9, 21, 35–38].

Задача настоящей работы заключалась в получении более полной информации о спектрах спонтанного КР в монокристаллах нитрата бария и о характеристиках многочастотного параметрического ВКР в этом кристалле при пикосекундном ИК возбуждении излучением YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с  $\lambda = 1064$  нм. Исследованы условия генерации максимально возможного числа комбинационных спутников при параметрическом ВКР в обсуждаемом монокристалле.

## 2. Теоретическая часть

В работе [2] было обнаружено, что в жидком бензоле параметрическая связь ВКР-компонент излучения приводит к самоподдерживающейся конусной генерации антистоксовых волн. Авторы интерпретировали эти результаты, исходя из вырожденного ЧВ взаимодействия между лазерной (волновой вектор  $k_P$ ), стоксовой (волновой вектор  $k_S$ ) и антистоксовой (волновой вектор  $k_A$ ) волнами при выполнении условия векторного синхронизма:  $2k_P = k_S + k_A$ . При этом в ЧВ взаимодействии участвуют два фотона лазерной накачки с одинаковыми частотами и по одному фотону первых стоксовой и антистоксовой компонент. Закон сохранения энергии для этого процесса ЧВ взаимодействия имеет вид  $2\hbar\omega_P = \hbar\omega_S + \hbar\omega_A$ . Согласно [39] возможна генерация множественных антистоксовых спутников при генерации всего лишь одной стоксовой компоненты:  $k_P + k_A^{(n-1)} = k_S^{(1)} + k_A^{(n)}$  ( $n = 2, \dots$ ). При возрастании интенсивности лазерной накачки, когда при ВКР генерируется не только первая, но и высшие ( $n > 1$ ) стоксовы ВКР-компоненты, в [4] определено условие синхронизма для невырожденного ЧВ взаимодействия:  $k^{(n)} + k^{(n+1)} = k^{(n-1)} + k^{(n+2)}$ . Возможны также другие комбинационные процессы генерации высших стокс-антистоксовых спутников, например  $2\hbar\omega_P = \hbar\omega_S^{(n)} + \hbar\omega_A^{(n)}$ .

Модель, описывающая коллинеарный (вдоль оси  $z$ ) процесс многочастотного параметрического ВКР с частично вырожденной ЧВ связью, основана на использовании системы уравнений для медленно меняющихся комплексных амплитуд стоксовой ( $E_S$ ) и антистоксовой ( $E_A$ ) волн, а также лазерной волны накачки ( $E_P$ ) [4,6]:

$$\begin{aligned} \frac{dE_S}{dz} &= g_S[|E_P|^2 E_S + E_P^2 E_A^* \exp(i\Delta kz)], \\ \frac{dE_A}{dz} &= -g_A[|E_P|^2 E_A + E_P^2 E_S^* \exp(i\Delta kz)], \\ \frac{dE_P}{dz} &= g_P[|E_A|^2 E_P - E_P |E_A|^2]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $g_S, g_A, g_P$  – коэффициенты усиления соответствующих волн при ВКР;  $\Delta k = 2k_P - k_S - k_A$  – волновая расстройка синхронизма ЧВ взаимодействия;  $k_S, k_A$  и  $k_P$  – волновые числа для соответствующих волн. Стокс-антистоксовая параметрическая связь заложена в последних слагаемых первого и второго уравнений системы (1). Остальные слагаемые в (1) описывают усиление волны при ВКР-преобразовании из предыдущей компоненты (положительные слагаемые) и истощение волны при ВКР-преобразовании в следующую компоненту (отрицательные слагаемые). Уравнения (1) позволяют оценить в первом приближении соотношения между величинами электрических полей лазерной накачки, стоксовых и антистоксовых компонент параметрического ВКР.

Кристалл Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> имеет кубическую точечную группу симметрии. Параметр элементарной ячейки  $a = 8.11$  Å и число структурных единиц в примитивной ячейке равно четырем [9]. Плотность кристалла нитрата бария составляет 3.24 г/см<sup>3</sup>, а его температура плавления – 592 °С. Растворимость Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> довольно низкая, и при комнатной температуре она равна 8.7 г на 100 мл воды. Изобарическая теплоемкость  $C_p$  при 298 °С равна 151.6 Дж/моль. Коэффициент теплопроводности монокристалла нитрата бария варьируется от 3.1 Вт·м<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup> при 100 °С до 1.17 Вт·м<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup> при 25 °С и до 0.92 Вт·м<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup> при температурах, превышающих 100 °С. Кристаллы нитрата бария прозрачны в широкой области спектра видимого и ближнего ИК диапазонов (от 350 до 1800 нм) [9]. Показатель преломления задается соотношением  $n(\lambda^2) = 2.4069 + 0.01992/(\lambda^2 - 0.03773) - 0.006166\lambda^2$  [40], где  $\lambda$  – длина волны в мкм.

Ионы нитратов в кристалле нитрата бария находятся в позиции с симметрией  $C_3$ . Катионы бария находятся в положении  $S_6$  для группы  $T_h^6$  и в позиции с симметрией  $C_3$  для группы  $T^4$ . Поскольку в примитивной ячейке находятся восемь нитратных ионов, каждая мода ионов нитратов может соединяться восемью способами. Катионные пары будут соединяться четырьмя способами [22–25]. Невозмущенный отрицательный ион нитрата NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (симметрия  $D_{3h}$ ) будет генерировать следующие внутренние колебания:  $\nu_1(A_1')$  – комбинационно-активную моду с энергией 1047 см<sup>-1</sup>,  $\nu_2(A_2')$  – ИК-активную моду с энергией ~820 см<sup>-1</sup>,  $\nu_3(E')$  и  $\nu_4(E'')$  – КР- и ИК-активные колебания с энергиями 1400 и 730 см<sup>-1</sup> соответственно [9].

Для более детального анализа колебательного спектра монокристалла Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> нами был проведен теоретико-групповой анализ мод этого кристалла методом позиционной симметрии [41]. Результаты анализа для centrosymmetric структуры (группа  $T_h^6$ ) результаты приведены в табл.1, для noncentrosymmetric структуры (группа  $T^4$ ) – в табл.2.

Представление  $T_{opt}$  содержит полный спектр оптических колебаний кристалла нитрата бария, который можно разложить на составляющие:  $T_{opt} = T_{tr} + T_{lib} + T_{in}$ , где  $T_{tr}$  соответствует трансляционным решеточным модам

Табл.1. Результаты теоретико-группового анализа кристалла нитрата бария, принадлежавшего пространственной группе симметрии  $T_h^6$ .

Представление	Классификация колебаний	Число КР-активных мод
$T_{opt}$	$4A_g(KP) + 4E_g(KP) + 12F_g(KP) + 5A_u + 5E_u + 14F_u(ИК)$	20
$T_{tr}$	$A_g(KP) + E_g(KP) + 3F_g(KP) + 2A_u + 2E_u + 5F_u(ИК)$	5
$T_{lib}$	$A_g(KP) + E_g(KP) + 3F_g(KP) + A_u + E_u + 3F_u(ИК)$	5
$T_{in}$	$2A_g(KP) + 2E_g(KP) + 6F_g(KP) + 2A_u + 2E_u + 6F_u(ИК)$	10

Табл.2. Результаты теоретико-группового анализа кристалла нитрата бария, принадлежавшего пространственной группе симметрии  $T^4$ .

Представление	Классификация колебаний	Число КР-активных мод
$T_{opt}$	$9A(KP) + 9E(KP) + 26F(ИК, KP)$	44
$T_{tr}$	$3A(KP) + 3E(KP) + 8F(ИК, KP)$	14
$T_{lib}$	$2A(KP) + 2E(KP) + 6F(ИК, KP)$	10
$T_{in}$	$4A(KP) + 4E(KP) + 12F(ИК, KP)$	20

(поступательные осцилляции атома Ва),  $T_{lib}$  – либрациям (качиваниям) группы  $NO_3$ ,  $T_{in}$  – внутримолекулярным (внутренним) колебаниям группы  $NO_3$ . Согласно правилам отбора [41] ИК поглощение разрешено для трехкратно вырожденного колебания  $V = F_u$  (для группы  $T_h^6$ ) или  $V = F$  (для группы  $T^4$ ), комбинационное рассеяние света разрешено для симметричных колебаний  $[V]^2 = A_g + E_g + F_g$  (для группы  $T_h^6$ ) или  $[V]^2 = A + E + F$  (для группы  $T^4$ ). В табл. 1 и 2 активность мод (ИК или КР) указана в скобках. Таким образом, в спектре КР должны наблюдаться 10 линий для группы  $T_h^6$  (табл. 1) или 24 линии для группы  $T^4$  (табл. 2), соответствующих решеточным модам, расположенным в низкочастотной области спектра. Высококачественные колебания, соответствующие внутренним осцилляциям нитратной группы, должны проявляться в виде 10 полос (для группы  $T_h^6$ ) или 20 полос (для группы  $T^4$ ).

### 3. Методика эксперимента

Для возбуждения и регистрации спектров спонтанного КР света была использована экспериментальная установка, схема которой приведена на рис.1. Источником возбуждающего излучения с  $\lambda = 785$  нм и мощностью 200 мВт служил лазер 1. Лазерное излучение вводилось в первый световод 2 и зонд 3. С помощью линзы 5 это излучение фокусировалось на образце 6. Возникающий в образце сигнал КР попадал во второй световод 8, фильтровался в системе фокусировки 9 с помощью фотонного кристалла 11 и поступал на вход мини-спектрометра 13 с многоэлементным приемником. Компьютер 14 был предназначен для цифровой обработки и накопления спектров КР. Спектральное разрешение составляло  $1\text{ см}^{-1}$ .

Для возбуждения многочастотного параметрического ВКР в качестве источника возбуждающего излучения использовался YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер с длиной волны  $\lambda = 1.064$  мкм, который генерировал импульсы излучения длительностью 80 пс с частотой следования 20 Гц. При этом максимальная энергия в импульсе достигала

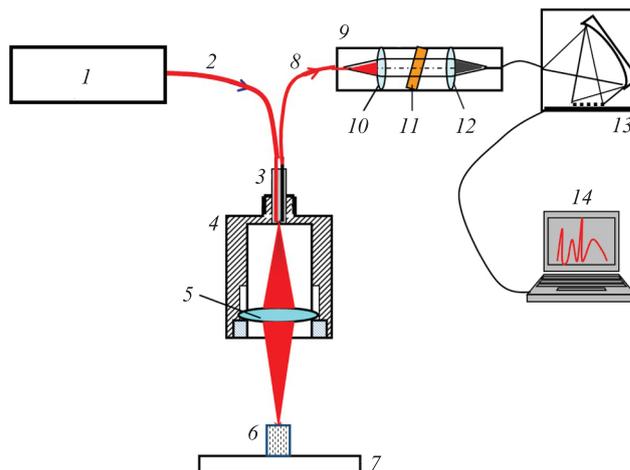


Рис.1. Схема экспериментальной установки для наблюдения спонтанного КР:

1 – лазер; 2, 8 – первый и второй световоды; 3 – зонд; 4 – корпус; 5, 10, 12 – линзы; 6 – монокристалл; 7 – подложка; 9 – фокусатор; 11 – фотонный кристалл для подавления возбуждающего излучения; 13 – мини-спектрометр; 14 – компьютер.

20 мДж, а мощность – 0.3 ГВт. При фокусировке лазерного излучения внутри исследуемых диэлектриков его максимальная интенсивность составляла  $\sim 1\text{ ТВт/см}^2$ . Образец монокристалла нитрата бария имел вид прямоугольного параллелепипеда длиной 100 мм.

На рис.2 приведена схема экспериментальной установки для наблюдения многочастотного параметрического ВКР. Излучение от источника 1 после прохождения полупрозрачной пластины 2 и кварцевой линзы 3 попадало на образец 6 монокристалла нитрата бария. Рассеянное излучение из кристалла проходило через фокусирующую линзу 3, фиксатор световода 7 и через световод подводилось к спектрометру FSD-8 4, связанному с компьютером 5. Для регистрации излучения многочастотного ВКР в направлении «назад» после полупрозрачной пластины 2 установлены дополнительная кварцевая линза 3, световод 7, спектрометр 4 и компьютер 5. Спектрометр FSD-8 с помощью многоэлементного приемника обеспечивал регистрацию спектров в широком спектральном диапазоне (200–1000 нм) с экспозициями от 100 мкс до 32 с. Спектральное разрешение при регистрации спектров составляло  $\sim 1$  нм.

На рис.3 приведена принципиальная схема установки для регистрации углового распределения антистоксовых колец на непрозрачном экране. Расстояние от кристалла нитрата бария до экрана составляло 30 см.

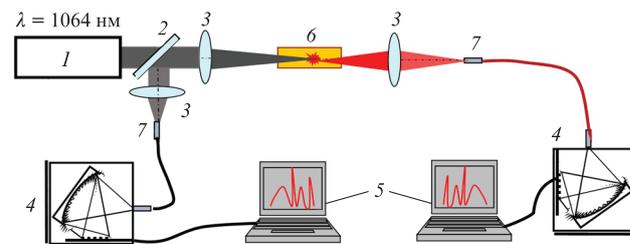


Рис.2. Схема экспериментальной установки для наблюдения антистоксова ВКР:

1 – YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер; 2 – полупрозрачная пластина; 3 – фокусирующие линзы; 4 – спектрометры; 5 – компьютеры; 6 – образец; 7 – фиксаторы световодов.

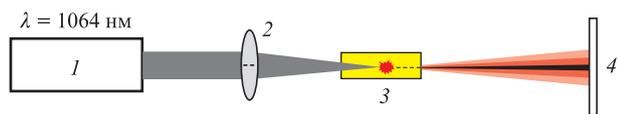


Рис.3. Схема экспериментальной установки для наблюдения антистоксова ВКР на непрозрачном экране: 1 – YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер; 2 – фокусирующая линза; 3 – образец; 4 – непрозрачный экран.

### 4. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис.4 представлены спектры спонтанного КР в кристалле нитрата бария, зарегистрированные при возбуждении рассеяния лазерным излучением с  $\lambda = 785$  нм. Спектр на рис.4,а получен при экспозиции  $t = 200$  с, а на рис.4,б при  $t = 400$  с.

Полученные спектры спонтанного КР монокристалла нитрата бария состоят из небольшого числа очень узких линий. При малой экспозиции можно наблюдать двойную полосу в области 130–145 см<sup>-1</sup>. При увеличенной экспозиции расщепление низкочастотных линий уже не обнаруживается, но становится возможным зафиксировать дополнительный пик малой интенсивности вблизи  $\nu = 1638$  см<sup>-1</sup>. В табл.3 приведены комбинационные сдвиги с рис.4 и отнесение их по типам симметрии для разных пространственных групп.

С использованием значений частотных сдвигов (табл.3) и результатов работ [9, 33, 34] комбинационные спутники были отнесены к типам колебаний, разрешенных в КР согласно правилам отбора. Низкочастотные спутники соответствуют решеточным колебаниям кристалла ни-

Табл.3. Частоты колебаний и их отнесение по типам симметрии в спектре КР нитрата бария, зарегистрированного при комнатной температуре.

Комбинационный сдвиг (см <sup>-1</sup> )	Тип симметрии колебания T <sub>h</sub> <sup>6</sup>	Тип симметрии колебания T <sup>4</sup>	Тип колебания
80	F <sub>g</sub>	F	
132	F <sub>g</sub>	F	Решеточные
141	E <sub>g</sub>	E	
732	E <sub>g</sub> , F <sub>g</sub>	F	
1047	A <sub>g</sub>	A, F	
1388	F <sub>g</sub>	E	
1405	F <sub>g</sub>	E	Внутренние
1634	A <sub>g</sub> , F <sub>g</sub>	A, F	
1638	A <sub>g</sub> , F <sub>g</sub>	A, F	

трата бария. Наибольшую интенсивность в спектре рассеянного излучения имеют низкочастотные компоненты спектра и линия на частоте  $\nu = 1047$  см<sup>-1</sup>. Узкие полосы в высокочастотной области спектра соответствуют внутренним осцилляциям нитратной группы. Полуширина наиболее интенсивной линии спектра спонтанного КР с  $\nu = 1047$  см<sup>-1</sup> составляла 2.5 см<sup>-1</sup>.

На рис.5 представлены спектры антистоксова много-частотного параметрического ВКР в монокристалле нитрата бария, полученные при возбуждении рассеяния излучением YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера с  $\lambda = 1064$  нм.

В спектре присутствует большое число комбинационных спутников (рис. 5), расположенных в широком диапазоне ближней ИК и видимой областей спектра. Соответствующие длины волн, частот и спектральных расстояний

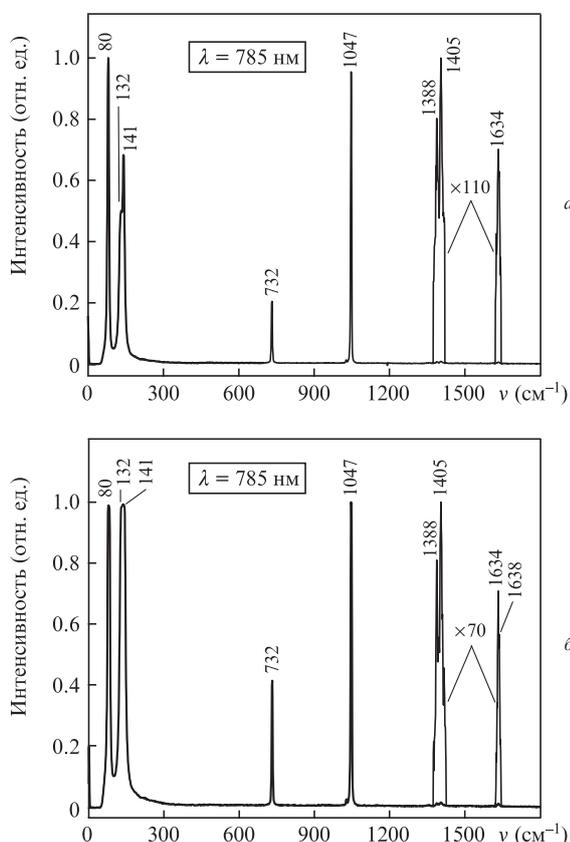


Рис.4. Спектры спонтанного КР в кристалле нитрата бария, зарегистрированные с экспозицией: 200 (а) и 400 с (б).

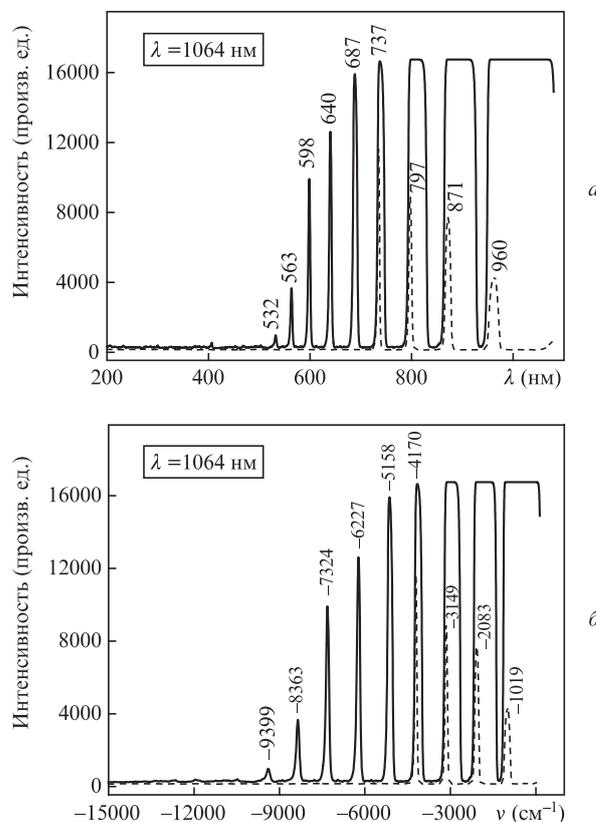


Рис.5. Спектры антистоксова параметрического ВКР в кристалле нитрата бария в зависимости от длины волны  $\lambda$  (а) и частоты  $\nu$  (б). Штриховые кривые – спектр, зарегистрированный при меньшей экспозиции.

Табл.4. Параметры наблюдаемых антистоксовых (AS) и рассчитанных стоксовых (S) компонент ВКР. Точность измерения частот с учетом разрешения используемого спектрометра составляет  $50 \text{ см}^{-1}$ .

Длина волны (нм)	Частота ( $\text{см}^{-1}$ )	Сдвиг частоты ( $\text{см}^{-1}$ )	Линия
532	18797	1036	$2\nu_0$
563	17761	1039	AS8
598	16722	1097	AS7
640	15625	1069	AS6
687	14556	988	AS5
737	13568	1021	AS4
797	12547	1066	AS3
871	11481	1064	AS2
960	10417	1019	AS1
1064	9398	–	$\nu_0$
1193	8379	1019	S1
1367	7315	1064	S2
1600	6249	1066	S3
1913	5228	1021	S4
2358	4240	988	S5
3154	3171	1069	S6
4822	2074	1097	S7
9662	1035	1039	S8

между комбинационными сателлитами ВКР приведены в табл.4.

Согласно рис.5 и данным табл.4, при импульсно-периодической пикосекундной накачке излучением YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера кристалла нитрата бария в спектре многочастотного параметрического ВКР наблюдаются восемь антистоксовых (AS) компонент, сдвинутых друг относительно друга на  $\Delta\nu = 1047 \text{ см}^{-1}$  (с учетом погрешности измерения  $\pm 50 \text{ см}^{-1}$ ). Согласно источникам [9, 22, 35–38], наблюдаемый частотный сдвиг согласуется с данными по спонтанному КР и с результатами исследований спектров ВКР в обсуждаемом кристалле. Такой частотный сдвиг соответствует полностью симметричным внутренним колебаниям нитратных ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

При исследовании спектров многочастотного параметрического ВКР ожидается, что каждой антистоксовой компоненте (см. рис.5) соответствует стоксов (S) спутник в ИК области спектра, которая не регистрируется используемым спектрометром. В табл.4 приведены рассчитанные в соответствии со сдвигами антистоксовых компонент частоты и длины волн соответствующих стоксовых компонент. Кристалл нитрата бария характеризуется сильным поглощением излучения среднего ИК диапазона с длинами волн, превышающими 1.8 мкм [22]. Таким образом, возникающие стоксовы компоненты четвертого и более высоких порядков должны сильно ослабляться. В целом, при возбуждении излучением с  $\lambda = 1064 \text{ нм}$  многочастотного ВКР в кристалле нитрата бария спектр ВКР состоит из восьми антистоксовых компонент и нескольких стоксовых спутников, присутствующих в области прозрачности обсуждаемого кристалла.

Отметим также, что, как видно из рис.5, наблюдается слабая линия на длине волны второй оптической гармоники ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ) возбуждающего лазерного излучения. Эта линия не может быть интерпретирована как девятая антистоксова компонента, т.к. ее частота  $\nu = \nu_0 + 9 \cdot 1047 = 18821 \text{ см}^{-1}$ , что выше частоты обертона  $2\nu_0 = 18796 \text{ см}^{-1}$  лазерного излучения. Таким образом, зарегистрированная узкая линия на частоте второй оптической

гармоники свидетельствует об отсутствии центра симметрии в кристалле нитрата бария. Из этого следует вывод о том, что обсуждаемый кристалл характеризуется нецентросимметричной пространственной группой симметрии, т.е.  $T^4$ .

На рис.3 схематично представлено наблюдаемое угловое распределение интенсивности антистоксовых компонент многочастотного параметрического ВКР в монокристалле нитрата бария. Как видно из этого рисунка, наблюдаются антистоксовы компоненты в виде колец. Наибольший угол отклонения цветного кольца от оси монокристалла нитрата бария составляет  $\sim 1^\circ$  и соответствует красной антистоксовой компоненте.

## 5. Заключение

Таким образом, в данной работе зарегистрированы подробные спектры спонтанного КР в нитрате бария при использовании в качестве возбуждающего лазерное излучение с  $\lambda = 785 \text{ нм}$ . При возбуждении ВКР в кристалле Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> пикосекундного импульсно-периодического излучения YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с  $\lambda = 1064 \text{ нм}$  наблюдалось многочастотное параметрическое рассеяние света. При этом в спектре зарегистрировано восемь антистоксовых спутников, соответствующих полностью симметричным модам с частотным сдвигом  $1047 \text{ см}^{-1}$ . Для каждой антистоксовой компоненты рассчитано положение возможного стоксова спутника в ИК области спектра. Таким образом, открывается возможность для создания лазерной линейки частот в широком спектральном диапазоне: от инфракрасной до зеленой области спектра. Антистоксовы спутники ВКР характеризовались угловым распределением в виде колец, соответствующих различным компонентам. Полученные результаты представляют интерес для развития теории параметрических процессов ВКР в кристаллах в условиях сильного фотон-фононного взаимодействия, а также имеют прикладное значение для создания эффективных лазерных источников в различных спектральных диапазонах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №18-02-00181 и 18-32-00259).

1. Шен И.Р. *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989).
2. Бломберген Н. *УФН*, **97**, 307 (1969).
3. Бутылкин В.С., Каплан А.Е., Хронопуло Ю.Г., Якубович Е.И. *Резонансные взаимодействия света с веществом* (М.: Наука, 1977).
4. Сметанин С.Н., Басиев Т.Т. *Квантовая электроника*, **42**, 224 (2012) [*Quantum Electron.*, **42**, 224 (2012)].
5. Сметанин С.Н. *Квантовая электроника*, **44**, 1012 (2014) [*Quantum Electron.*, **44**, 1012 (2014)].
6. Басиев Т.Т., Сметанин С.Н., Шурыгин А.С., Федин А.В. *УФН*, **180**, 639 (2010).
7. Бутылкин В.С. *Письма в ЖЭТФ*, **17**, 400 (1973).
8. Basiev T.T., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Dianov E.M. *Top. Appl. Phys.*, **89**, 459 (2003).
9. Zverev P.G., Basiev T.T., Osiko V.V., Kulkov A.M., Voitsekhovskii V.N., Yakobson V.E. *Opt. Mater.*, **11**, 315 (1999).
10. Еременко А.С., Карпухин С.Н., Степанов А.И. *Квантовая электроника*, **7**, 196 (1980) [*Quantum Electron.*, **10**, 113 (1980)].
11. Карпухин С.Н., Степанов А.И. *Квантовая электроника*, **13**, 1572 (1986) [*Quantum Electron.*, **16**, 1927 (1986)].
12. Вишинский С.А., Исаков В.К., Карпухин С.Н., Ловчий И.Л. *Квантовая электроника*, **20**, 1155 (1993) [*Quantum Electron.*, **23**, 1001 (1993)].
13. Карпухин С.Н., Яшин В.Е. *Квантовая электроника*, **11**, 1992 (1984) [*Quantum Electron.*, **14**, 1337 (1984)].

14. Voitsekhovskii V.N., Karpukhin S.N., Yakobson V.E. *Opt. Zhurn.*, **LI**, 30 (1995).
15. Zverev P.G., Basiev T.T., Prokhorov A.M. *Opt. Mater.*, **11**, 335 (1999).
16. Orlovich V.A., Apanasevich P.A., Batishche S.A., Belyi V.N., Bui A.A., Grabchikov A.S., Kazak N.S., Kachinskii A.V. *J. Opt. Technol.*, **67**, 984 (2000).
17. Apanasevich P.A., Batishche S.A., Grabchikov A.S., Kuz'muk A.A., Lisinetskii V.A., Orlovich V.A., Tatur G.A., Chulkov R.V. *J. Appl. Spectrosc.*, **73**, 371 (2006).
18. Lisinetskii V.A., Grabchikov A.S., Khodasevich I.A., Eichler H.J., Orlovich V.A. *Opt. Commun.*, **272**, 509 (2007).
19. Buganov O.V., Grabchikov A.S., Malakhov Y.I., Popov Y.M., Orlovich V.A., Tikhomirov S.A. *Laser Phys. Lett.*, **9**, 786 (2012).
20. Баснев Т.Т., Войцеховский В.Н., Зверев П.Г., Карпушко Ф.В., Любимов А.В., Милов С.Б., Морозов В.П., Мочалов И.В., Павлюк А.А., Сеницын Г.В., Якобсон В.Э. *Квантовая электроника*, **14**, 2452 (1987) [*Quantum Electron.*, **17**, 1560 (1987)].
21. Eichler H.J., Gad G.M.A., Kaminskii A.A., Rhee H. *J. Zhejiang Univ. Sci.*, **4**, 241 (2003).
22. Zverev P.G., Murray J.T., Powell R.C., Reeves R.J., Basiev T.T. *Opt. Commun.*, **97**, 59 (1993).
23. Kaminskii A.A., Rhee H., Eichler H.J., Bohatý L., Becker P., Takaichi K. *Laser Phys. Lett.*, **5**, 304 (2008).
24. Smetanin S.N., Jelinek M., Kubecek V., Jelinkova H. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 095403 (2015).
25. Kaminskii A.A., Rhee H., Eichler H.J., Ueda K., Oka K., Shibata H. *Appl. Phys. B*, **93**, 865 (2008).
26. Burkhalter R., Trusch B., Franz P., Kaminskii A.A., Eichler H.J., Hulliger J.J. *Mater. Chem.*, **11**, 3211 (2001).
27. Горелик В.С., Лепнев Л.С., Пятыхев А.Ю., Скрабатун А.В. *Неорг. матер.*, **53**, 49 (2017).
28. Bon A.M., Benoit C., Giordano J.P. *Stat. Sol.*, **78**, 453 (1966).
29. Zhuravlev Yu.N., Korabel'nikov D.V. *Russ. Phys. J.*, **60**, 149 (2017).
30. Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В. *Оптика и спектроскопия*, **122**, 972 (2017).
31. Brooker M.H. *J. Sol. State Chem.*, **28**, 29 (1979).
32. Nowotny H., Heger G. *Acta Crystallogr.*, **39**, 952 (1983).
33. Schutte C.J.H. *Z. Kristallogr.*, **126**, 397 (1968).
34. Brooker M.H., Irish D.E., Boyd G.E. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1083 (1970).
35. Lisinetskii V.A., Grabchikov A.S., Khodasevich I.A., Eichler H.J., Orlovich V.A. *Opt. Commun.*, **272**, 509 (2007).
36. Vodchits A.I., Busko D.N., Orlovich V.A., Lisinetskii V.A., Grabchikov A.S., Apanasevich P.A., Kiefer W., Eichler H.J., Turpin P.Y. *Opt. Commun.*, **272**, 467 (2007).
37. Tandel Vanish H., Patel I.B., Pillai Anil S. *Intern. J. Research Cult. Soc.*, **1**, 87 (2017).
38. Apanasevich P.A., Batishche S.A., Grabchikov A.S., Kuz'muk A.A., Lisinetskii V.A., Orlovich V.A., Tatur G.A., Chulkov R.V. *J. Appl. Spectrosc.*, **73**, 371 (2006).
39. Chiao R.Y., Townes C.H., Stoicheff B.P. *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 592 (1964).
40. Zverev P.G., Jia W., Liu H., Basiev T.T. *Opt. Lett.*, **20**, 2378 (1995).
41. Жижин Г.Н., Маврин Б.Н., Шабанов В.Ф. *Оптические колебательные спектры кристаллов* (М.: Наука, 1984).