

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Многочастотное вынужденное комбинационное рассеяние света в монокристалле кальцита

В.С.Горелик, А.В.Скрабатун, В.А.Орлович, А.И.Водчиц

С использованием импульсов многочастотного вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в кальците реализовано возбуждение нелинейной фотолюминесценции в молекулярном кристалле стильбена. При возбуждении многочастотного ВКР излучением YAG: Nd³⁺-лазера с длиной волны 1064 нм наблюдалось одиннадцать антистоксовых компонент в видимой области спектра со средним частотным сдвигом между ними 1086 см⁻¹. Использование второй гармоники излучения YAG: Nd³⁺-лазера позволило зарегистрировать три антистоксовые и четыре стоксовые компоненты. Большой спектральный диапазон гребенки частот способствовал эффективному уменьшению длительности и повышению интенсивности импульса излучения многочастотного ВКР.

Ключевые слова: кальцит, вынужденное комбинационное рассеяние, гребенка частот, кристалл, спонтанное комбинационное рассеяние, нелинейная фотолюминесценция, стильбен.

1. Введение

При достаточно большой интенсивности возбуждающего излучения в комбинационно-активной диэлектрической среде может быть реализован процесс вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР). Исследования процессов ВКР в диэлектрических средах активно проводятся с середины прошлого века [1–4]. Увеличение интенсивности возбуждающего излучения позволяет реализовывать многочастотные четырехфотонные параметрические процессы. В элементарном акте таких процессов происходит одновременное поглощение двух квантов возбуждающего излучения и одновременное возникновение комплементарных стоксовых и антистоксовых спутников ВКР. Дальнейшее увеличение интенсивности возбуждающего излучения приводит к возникновению гребенки частот ВКР, занимающей большой спектральный диапазон в стоксовой и антистоксовой областях. Теоретическому анализу генерации коллинеарных оптических компонент при многочастотном ВКР и процессов конверсии монохроматического лазерного излучения в линейку эквидистантных частот в ИК и видимой областях спектра посвящены работы [5, 6]. В [7] теоретически и экспериментально исследованы условия синхронизма четырехволновых параметрических процессов, характеризующихся достаточно низким порогом при ВКР в кристалле кальцита. Теоретически выведены зависимости, из которых следует, что использование бихроматической накачки приводит к уширению спектра рассеянного излучения и генерации множества комбинационных компонент при ВКР [8].

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: skrabatunav@lebedev.ru

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

Поступила в редакцию 25 ноября 2019 г., после доработки – 13 февраля 2020 г.

Кристалл кальцита является широко известным диэлектрическим кристаллом с относительно высоким коэффициентом усиления при ВКР [9]. Показатели преломления двулучепреломляющего монокристалла CaCO₃ составляют 1.658 для обыкновенного луча и 1.486 для необыкновенного [9]. Коэффициент усиления ВКР в кристалле кальцита при накачке его второй гармоникой излучения YAG: Nd³⁺-лазера равен 13 см/ГВт для обыкновенного луча [10].

Спонтанное комбинационное рассеяние (КР) в кристаллах кальцита изучалось в работах [11–13]. Колебательный спектр этого кристалла исследовался также методами ИК спектроскопии [11, 14]. Полный спектр спонтанного КР характеризуется пятью фундаментальными и одной комбинационной линиями. Наиболее интенсивной в спектре КР является узкая линия, соответствующая полностью симметричному колебанию с частотой $\nu = 1086 \text{ см}^{-1}$. Рассчитанные значения времени жизни для менее интенсивных низкочастотных (решеточных) мод с частотами 155, 282 и 303 см⁻¹ составляют 1.6 пс, 1.3 пс и 250 фс соответственно [15]. Спектр КР кристаллов кальцита существенно отличается от спектров карбонатов (арагонита и доломита) по частотам их фундаментальных мод [16–20]. Разработаны методы, согласно которым можно вычислить концентрацию искусственных кристаллов кальцита в смеси его полиморфных модификаций с помощью спектров КР [21].

Относительно высокий коэффициент усиления ВКР в кристалле кальцита и доступность этого кристалла привели к широкому применению его для создания ВКР-лазеров. Длины монокристалла кальцита, при которых достигаются оптимальные условия для параметрической связи стоксово-антистоксовых компонент и генерации высших комбинационных спутников составляют 9–13 мм и 3–8 мм при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 1064 и 532 нм соответственно [22]. Край наиболее широкой гребенки частот антистоксовых компонент ВКР в кристалле кальцита при использовании основной линии YAG: Nd³⁺-лазера соответствовал длине волны $\lambda = 341.5 \text{ нм}$ [23]. При этом была зарегистрирована третья

оптическая гармоника на $\lambda = 354.7$ нм. Генерация много- частотного параметрического ВКР наблюдалась и в дру- гих нелинейно-оптических кристаллах: в арагоните [24], $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [25], алмазе [26], BaF_2 [27] и др. При высокоинтен- сивном импульсно-периодическом возбуждении излучением $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ -лазера в протиевой и дейтериевой воде были зарегистрированы несколько комбинационных спутников при ВКР [28]. Обнаружено, что при резонансном возбуж- дении кристаллов нитрита натрия излучением азотного ла- зера ($\lambda = 337$ нм) в спектре вторичного излучения также присутствует большое число эквидистантных линий [29].

При использовании в качестве накачки интенсивного лазерного излучения в области прозрачности диэлектрика в ряде работ [30, 31] сообщалось о наблюдениях, кроме процессов ВКР, двухфотонно возбуждаемой люминесценции (ДВЛ). В частности, исследования ДВЛ соединений с ароматическими группами (флуорена, антрацена, паратер- фенила и стильбена) были выполнены в работе [32] при возбуждении импульсами излучения длительностью ~ 10 нс импульсно-периодического лазера на парах меди. Иссле- дованы также спектры ДВЛ микрокристаллов стильбена при возбуждении их излучением $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ -лазера. Обна- ружено, что в молекулярном кристалле стильбена имеет место переход от режима спонтанной ДВЛ к режиму суперлюминесценции при достижении интенсивности излу- чения накачки 10^8 Вт/см² [33]. Особенности двухфотонных процессов в кристалле стильбена и результаты численно- го моделирования спектра ДВЛ проанализированы в ра- боте [34].

Целью настоящей работы являлось исследование усло- вий возбуждения ДВЛ в молекулярном кристалле стиль- бена с использованием в качестве накачки гребенки частот ВКР. Для создания гребенки частот в видимом и ближ- нем ИК диапазонах использовалось многочастотное ВКР в монокристалле кальцита, возбуждаемое ультракоротки- ми импульсами излучения твердотельного $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ -ла- зера с длинами волн 1064 и 532 нм.

2. Теория

Кристалл CaCO_3 кристаллизуется в тригональную стру- ктуру с пространственной группой симметрии $D_{3d}^6(R\bar{3}c)$ [11, 35], образующую ромбоэдр с двумя молекулами в прими- тивной ячейке (рис. 1). Ионы кальция и углерода находятся на тригональной оси, и оба карбонатных иона расположе- ны так, что существует центр инверсии. Катионы кальцита находятся в позиции с симметрией S_6 . Анионы образуют две группы атомов, которые можно ограничить треуголь- ными плоскостями симметрии D_3 . Главная диагональ ром- боэдра является осью симметрии третьего порядка (C_3). Плоскости, ограничивающие группы CO_3^{2-} , перпендику- лярны главной оси ромбоэдра и повернуты относительно друг друга на 60° . Невозмущенный отрицательный ион кар- боната CO_3^{2-} (симметрия D_{3h}) имеет следующие внутрен- ние колебания: симметричную комбинационно-активную

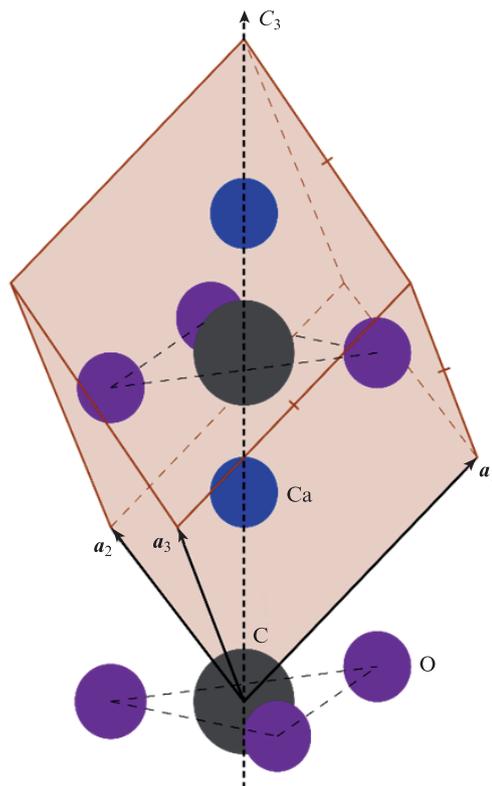


Рис. 1. Примитивная ячейка кристалла кальцита.

моду с частотой $\nu_1(A_1')$ и энергией 1086 см⁻¹, деформаци- онную ИК-активную моду с частотой $\nu_2(A_2'')$ и энергией около 825 см⁻¹, а также комбинационно- и ИК-активные колебания с частотами $\nu_3(E')$ и $\nu_4(E'')$ и энергиями 1436 и 711 см⁻¹ соответственно [11].

В примитивной ячейке кальцита содержатся десять ато- мов, которые характеризуются 27 оптическими неприво- димыми представлениями точечной группы симметрии D_{3d} . В табл.1 приведены результаты теоретико-группового ана- лиза кристалла кальцита [11, 36], принадлежащего про- странственной группе D_{3d}^6 .

Представление T_{opt} содержит полный спектр оптиче- ских колебаний кристалла кальцита, который можно раз- ложить на составляющие: $T_{opt} = T_{tr} + T_{lib} + T_{in}$. Здесь T_{tr} соответствует трансляционным решеточным модам (по- ступательные осцилляции атома Ca), T_{lib} – либрациям группы CO_3^{2-} , T_{in} – внутримолекулярным (внутренним) ко- лебаниям группы CO_3^{2-} . Согласно правилам отбора [37], ИК поглощение разрешено для колебаний $V = A_{2u} + E_u$, а КР света – для симметричных колебаний $[V]^2 = 2A_{1g} + E_g$. В табл.1 активность мод в ИК излучении или в КР указа- на в скобках. Таким образом, в спектре КР должны на- блюдаться две линии, отвечающие решеточным модам и расположенные в его низкочастотной области. Высоко- частотные колебания, соответствующие внутренним осцил-

Табл. 1. Результаты теоретико-группового анализа кристалла кальцита, относящегося к пространственной группе симметрии D_{3d}^6 .

Представление	Классификация колебаний	Число комбинационно-активных мод
T_{opt}	$A_{1g}(КР) + 3A_{2g} + 4E_g(КР) + 2A_{1u} + 3A_{2u}(ИК) + 5E_u(ИК)$	5
T_{tr}	$A_{2g} + E_g(КР) + A_{1u} + A_{2u}(ИК) + 2E_u(ИК)$	1
T_{lib}	$A_{2g} + E_g(КР) + A_{2u}(ИК) + E_u(ИК)$	1
T_{in}	$A_{1g}(КР) + A_{2g} + 2E_g(КР) + A_{1u} + A_{2u}(ИК) + 2E_u(ИК)$	3

ляциям карбонатной группы, должны проявляться в виде трех полос.

3. Методика эксперимента

Регистрация спектров спонтанного КР в монокристалле кальцита выполнялась на экспериментальной установке, схема которой приведена в работе [25]. Источником возбуждения излучения служил непрерывный лазер с длиной волны 785 нм и мощностью 200 мВт. Спектральное разрешение спектрометра BWS465-785Н составляло 3.5 см^{-1} .

Для возбуждения многочастотного ВКР в качестве источника излучения применялся YAG: Nd³⁺-лазер с основной линией генерации на длине волны 1064 нм. При установке нелинейно-оптического кристалла в лазерный резонатор генерировалась вторая оптическая гармоника с $\lambda = 532 \text{ нм}$. Указанный лазер генерировал импульсы длительностью 80 и 60 пс с частотой следования 20 Гц при использовании основной и второй гармоник соответственно. Максимальная энергия лазерного импульса достигала 24 и 60 мДж, а мощность излучения – 0.3 и 1.0 ГВт для $\lambda = 1064$ и 532 нм соответственно. Применяемый кристалл кальцита был вырезан вдоль главной кристаллографической оси C_3 . При фокусировке лазерного излучения внутри исследуемого диэлектрика максимальная интенсивность была равна $\sim 100 \text{ ГВт/см}^2$. Согласно результатам работы [22] при использовании для возбуждения ВКР второй оптической гармоники YAG: Nd³⁺-лазера с $\lambda = 532 \text{ нм}$ и длительностью импульсов 20 пс порог лучевой стойкости кристалла CaCO₃ составляет 1.4 ТВт/см^2 , т. е. в наших экспериментах регистрация спектров ВКР проводилась в неразрушающем режиме для исследуемых кристаллов.

На рис.2 приведена схема экспериментальной установки, используемой для наблюдения многочастотного ВКР в кальците. Излучение лазера 1 после прохождения через полупрозрачную пластину 2 попадало на плоско-выпуклую линзу 4, прилегающую к поверхности образца. Кристалл кальцита 5 помещен между двумя линзами 4, в результате чего интенсивность лазерного излучения на поверхности кристалла кальцита была существенно меньше, чем внутри образца. Сигнал многочастотного ВКР фокусировался линзой 3 в фиксатор световода и через одножильный световод 6 подводился к спектрометру FSD-8 (7), подключенному к компьютеру 8. Излучение многочастотного ВКР распространялось также в направлении «назад». Для регистрации этого излучения после полупрозрачной пластины 2 были установлены дополнительные

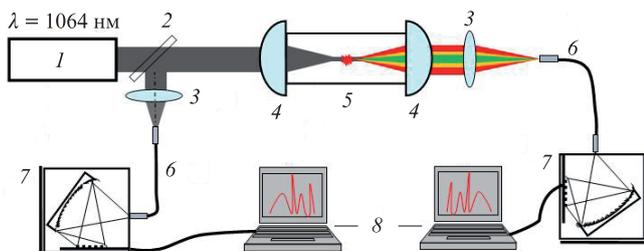


Рис.2. Схема экспериментальной установки на основе YAG: Nd³⁺-лазера для наблюдения многочастотного ВКР:

1 – источник излучения; 2 – полупрозрачная пластина; 3 – фокусирующие линзы; 4 – плоско-выпуклые линзы; 5 – монокристалл кальцита; 6 – одножильные световоды; 7 – спектрометры; 8 – компьютеры.

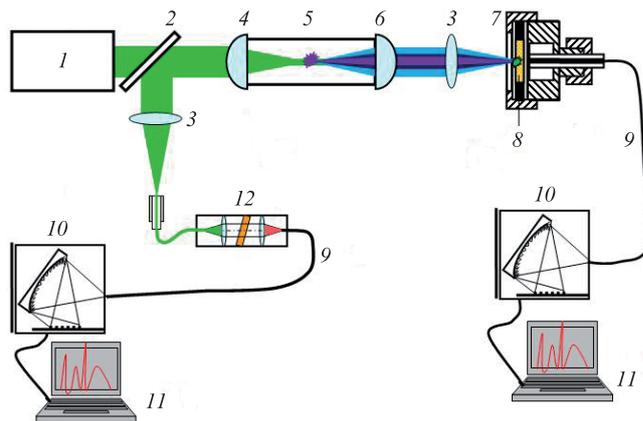


Рис.3. Схема экспериментальной установки для наблюдения нелинейной люминесценции и многочастотного ВКР при использовании в качестве возбуждающего излучения второй гармоники YAG: Nd³⁺-лазера:

1 – источник излучения; 2 – полупрозрачная пластина; 3 – фокусирующие линзы; 4, 6 – плоско-выпуклые линзы; 5 – монокристалл кальцита; 7 – кювета; 8 – микрокристаллы стильбена; 9 – одножильные световоды; 10 – мини-спектрометры; 11 – компьютеры; 12 – отрезающий фильтр.

кварцевая линза 3, световод 6, спектрометр 7 и компьютер 8. 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 $\sim 1 \text{ нм}$. Фокусное расстояние плоско-выпуклых линз равнялось 20 мм.

Схема установки для наблюдения многочастотного ВКР и ДВЛ при использовании для возбуждения второй гармоники YAG: Nd³⁺-лазера с $\lambda = 532 \text{ нм}$ приведена на рис.3. Сигнал многочастотного ВКР в кристалле кальцита 5 фокусировался линзой 3 в кювету 7, заполненную слоем микрокристаллического порошка стильбена 8 толщиной 3 мм. Излучения второй гармоники YAG: Nd³⁺-лазера и многочастотного ВКР возбуждали в микрокристаллах стильбена ДВЛ. Сигналы ВКР и ДВЛ направлялись с помощью световодов 9 к мини-спектрометрам FSD-8 (10) и подключенным к ним компьютерам 11. Излучение многочастотного ВКР распространялось в направлениях «вперед» и «назад». Для подавления высокоинтенсивного излучения лазерного источника на обратном пути установлен отрезающий фильтр 12.

4. Результаты и их обсуждение

Зарегистрированные спектры спонтанного КР в монокристалле кальцита при возбуждении рассеяния излучением непрерывного лазера с $\lambda = 785 \text{ нм}$ представлены на рис.4. Полный полученный спектр состоял из шести основных узких линий (табл.2). В высокочастотной области спектра наблюдалась малоинтенсивная полоса в диапазоне частот $\nu = 1200\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ и слабые пики, соответствующие фундаментальной моде E_g ($\nu = 1436 \text{ см}^{-1}$) и комбинации мод A_{1g} и E_g ($\nu = 1748 \text{ см}^{-1}$). Приведенные в табл.2 частоты линий спонтанного КР, согласно результатам работ [11, 35, 38], были соотнесены с соответствующими типами симметрии.

В табл.2 приведены также разные типы колебаний: низкочастотные решеточные и высокочастотные внутренние. Наибольшую интенсивность в спектре спонтанного

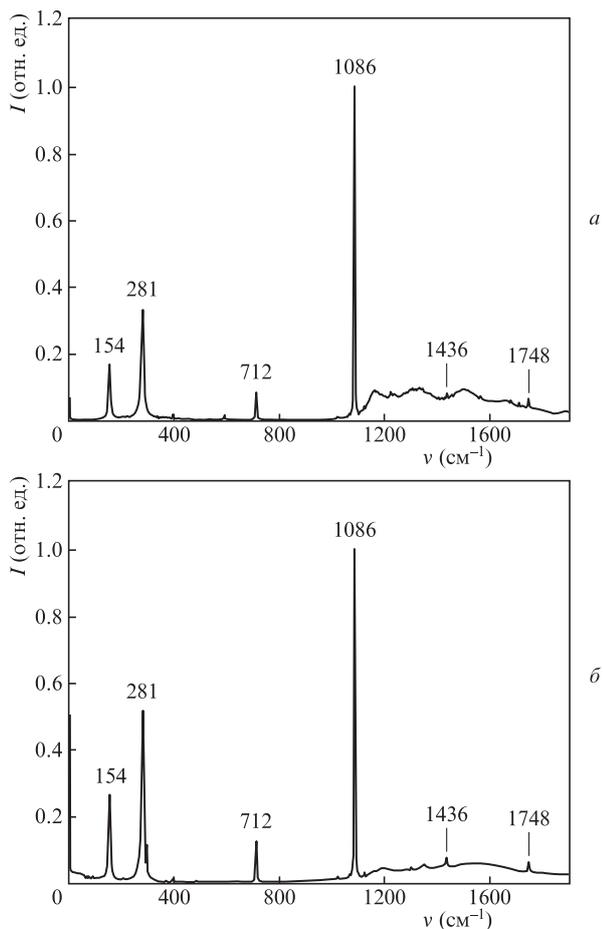


Рис.4. Нормированные спектры спонтанного КР света в кристалле кальцита, зарегистрированные при направлениях возбуждающего излучения вдоль (а) и поперек (б) главной оси ромбоэдра (C₃). Время экспозиции составляло 200 (а) и 400 с (б).

Табл.2. Частоты колебаний и соответствующие им типы симметрии в спектре спонтанного КР в кальците, зарегистрированном при комнатной температуре.

ν (см ⁻¹)	Тип симметрии колебания D _{3d} ⁶	Тип колебания
154	E _g	Решеточные моды
281	E _g	
712	E _g	
1086	A _{1g}	Внутренние колебания
1436	E _g	
1748	A _{1g} ; E _g	

КР имела линия с частотой $\nu = 1086$ см⁻¹, которая соответствует внутренним осцилляциям карбонатной группы. Полуширина этой линии составляла 2.0 см⁻¹. Широкая полоса в диапазоне $\nu = 1200-1800$ см⁻¹ является результатом возбуждения двухфонных состояний монокристалла кальцита непрерывным лазерным излучением.

На рис.5 представлены спектры антистоксова многочастотного ВКР, полученные при возбуждении монокристалла кальцита импульсно-периодическим излучением YAG:Nd³⁺-лазера с $\lambda = 1064$ нм. Наблюдалось большое число комбинационных спутников в ближней ИК и видимой областях спектра. Каждая линия ВКР была нормирована на единицу для более точного определения полуши-

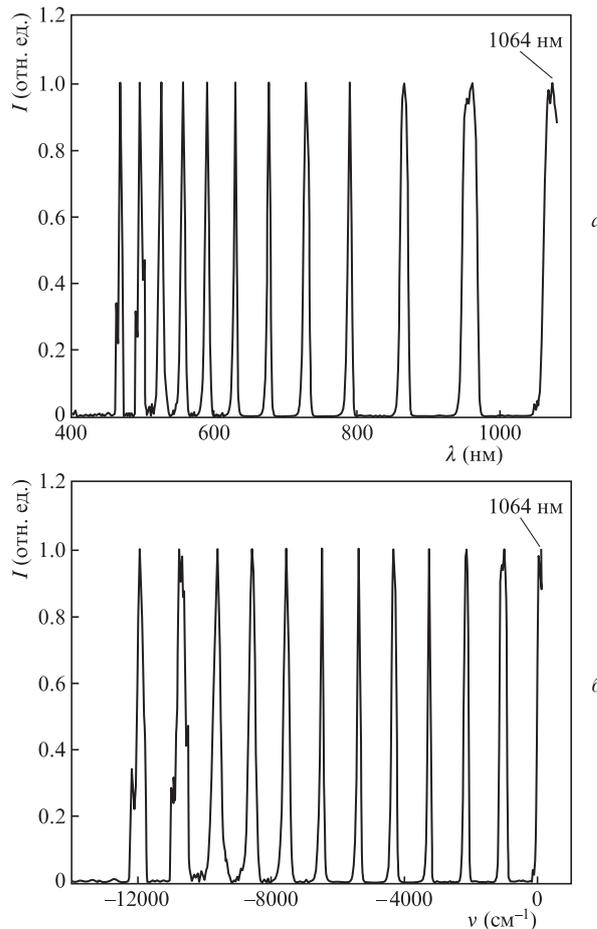


Рис.5. Нормированные спектры многочастотного антистоксова ВКР в кальците в зависимости от длины волны (а) и сдвига частоты ν (б), полученные при возбуждении кристалла импульсно-периодическим лазерным излучением с $\lambda = 1064$ нм.

Табл.3. Длины волн наблюдаемых антистоксовых ВКР-спутников в кальците и частотные расстояния $|\Delta\nu|$ между ними при использовании лазерного источника с $\lambda = 1064$ нм (точность измерения частот $|\Delta|$ с учетом разрешения спектрометра составляет 50 см⁻¹).

Длина волны комбинационного спутника (нм)	$ \Delta\nu $ (см ⁻¹)	Обозначение спутника
467	1183	ASt 11
496	1153	ASt 10
526	1038	ASt 9
556	1020	ASt 8
590	1071	ASt 7
630	1099	ASt 6
677	1047	ASt 5
728	1069	ASt 4
790	1114	ASt 3
866	1071	ASt 2
955	1074	ASt 1
1064	-	-

рин и частот линий. Длины волн линий и частотные расстояния $|\Delta\nu|$ между ними приведены в табл.3.

Согласно рис.5 и данным табл.3, в спектре многочастотного ВКР наблюдалось одиннадцать антистоксовых (ASt) спутников A_{1g}-симметрии, сдвинутых по частоте относительно друг друга в среднем на $\nu = 1086$ см⁻¹. На

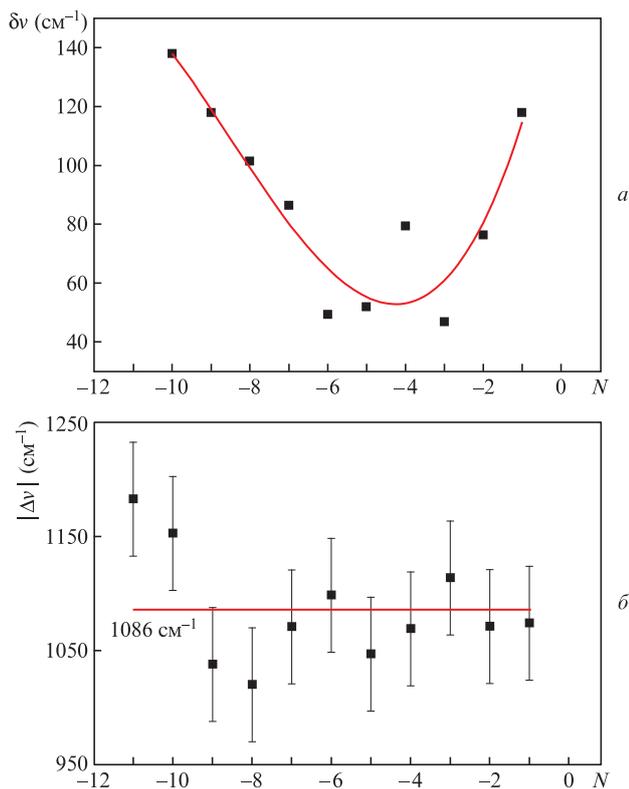


Рис.6. Зависимости полуширин $\delta\nu$ комбинационных спутников (а) и их частотных сдвигов $|\Delta\nu|$ (б) от номера антистоксового спутника N .

рис.6 представлены зависимости полуширин $\delta\nu$ спутников и их частотных сдвигов $|\Delta\nu|$ от номера N антистоксовой компоненты.

Из рис.6,а видно, что, начиная с пятого антистоксова спутника, полуширины линий монотонно увеличиваются при продвижении в коротковолновую область спектра. Полученные точки были аппроксимированы полиномом третьей степени. Одиннадцатый комбинационный спутник не рассматривался вследствие малой интенсивности и низкой точности определения его полуширины. На рис.6,б частотный сдвиг в пределах погрешности измерений сохранялся для первых девяти спутников ВКР и соответствовал значению, приведенному в литературе [22, 23]. Возрастание полуширин комбинационных спутников (рис.6,а) обуславливало увеличение погрешности измерения их частот (рис.6,б).

Комбинационным спутникам соответствуют характерные для параметрического четырехволнового смешения законы сохранения энергии и импульса:

$$\begin{aligned}
 2\hbar\omega_p &= \hbar\omega_{AS1} + \hbar\omega_{St1}, & 2\hbar k_p &= \hbar k_{AS1} + \hbar k_{St1}, \\
 2\hbar\omega_p &= \hbar\omega_{AS2} + \hbar\omega_{St2}, & 2\hbar k_p &= \hbar k_{AS2} + \hbar k_{St2}, \\
 \dots & & & \\
 2\hbar\omega_p &= \hbar\omega_{AS8} + \hbar\omega_{St8}, & 2\hbar k_p &= \hbar k_{AS8} + \hbar k_{St8}.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Здесь индекс p относится к излучению накачки.

Как видно из рис.5,а, девятый комбинационный спутник с $\lambda = 526$ нм ($\nu = 19011$ см⁻¹) имел частоту, превышающую частоту второй гармоники излучения накачки $2\nu = 18796$ см⁻¹ ($\lambda = 532$ нм). Генерация ВКР на частотах, превы-

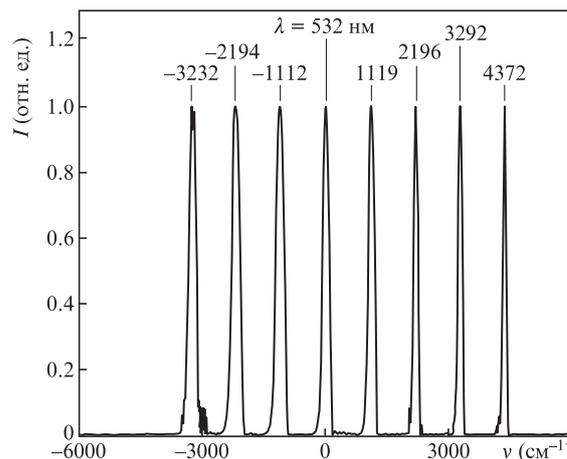


Рис.7. Нормированный спектр многочастотного ВКР в кальците, полученный при возбуждении рассеяния излучением YAG: Nd³⁺-лазера с $\lambda = 532$ нм.

шающих частоту обертона $2\nu = 18796$ см⁻¹ лазерного излучения на $\lambda = 1/\nu = 1064$ нм, свидетельствует о каскадном механизме генерации девятой, десятой и одиннадцатой комбинационных компонент. При этом законы сохранения энергии и импульса принимают следующий вид:

$$\begin{aligned}
 2\hbar\omega_{AS9} &= \hbar\omega_{AS8} + \hbar\omega_{AS10}, & 2\hbar k_{AS9} &= \hbar k_{AS8} + \hbar k_{AS10}, \\
 2\hbar\omega_{AS10} &= \hbar\omega_{AS11} + \hbar\omega_{AS9}, & 2\hbar k_{AS10} &= \hbar k_{AS11} + \hbar k_{AS9}, \\
 2\hbar\omega_{AS11} &= \hbar\omega_{AS12} + \hbar\omega_{AS10}, & 2\hbar k_{AS11} &= \hbar k_{AS12} + \hbar k_{AS10}.
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Выполнение закона сохранения импульса в элементарных четырехфотонных процессах (1) и (2) приводило к наблюдаемым угловым зависимостям интенсивностей отдельных компонент ВКР. Условие фазового синхронизма в настоящей работе могло обеспечиваться за счет нарушения закона сохранения импульса, обусловленного присутствием примесей и дефектов в реальном кристалле. Подтверждением этого предположения является наличие релаксационного центрального пика в низкочастотном спектре КР, наблюдаемом, например, в кристалле кварца [39].

На рис.7 представлен спектр многочастотного ВКР в монокристалле кальцита, полученный при возбуждении рассеяния излучением второй гармоники импульсно-пе-

Табл.4. Длины волн наблюдаемых антистоксовых ВКР-спутников в кальците и частотные расстояния $|\Delta\nu|$ между ними при возбуждении лазерным источником с $\lambda = 532$ нм (точность измерения частот $|\Delta|$ с учетом разрешения спектрометра составляет 50 см⁻¹).

Длина волны комбинационного спутника (нм)	$ \Delta\nu $ (см ⁻¹)	Обозначение спутника
454	1038	ASt 3
476	1082	ASt 2
502	1112	ASt 1
532	-	-
565	1119	St 1
602	1077	St 2
645	1096	St 3
693	1080	St 4

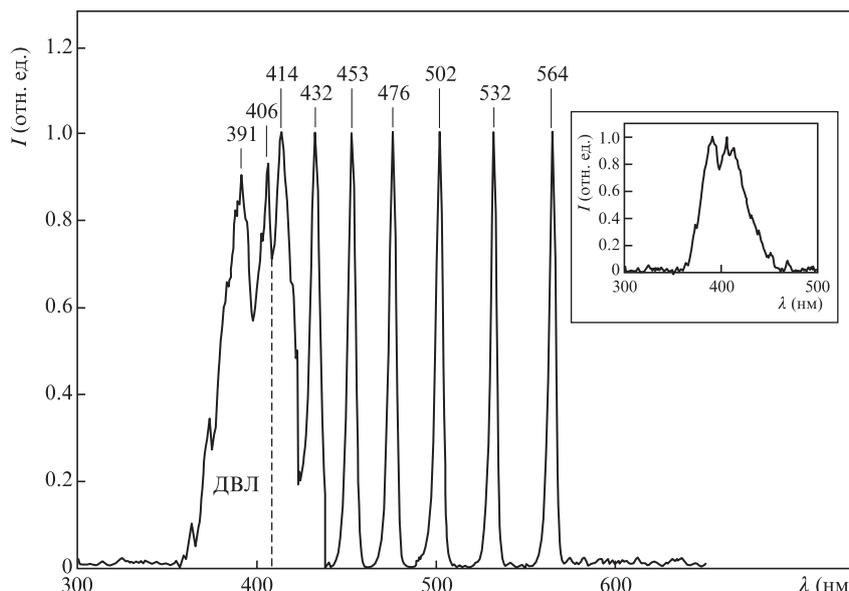


Рис.8. Нормированные спектры многочастотного ВКР в монокристалле кальцита и ДВЛ в микрокристаллах стильбена при возбуждении излучением YAG:Nd^{3+} -лазера с длиной волны $\lambda = 532$ нм. На вставке – вид спектра ДВЛ в стильбене, возбуждаемой пикосекундным (60 пс) импульсно-периодическим излучением YAG:Nd^{3+} -лазера ($\lambda = 532$ нм).

риодического YAG:Nd^{3+} -лазера. В спектре присутствуют четыре стоксовых и три антистоксовых спутника со средним частотным сдвигом между ними 1086 см^{-1} (с учетом погрешности спектрометра точность измерения $|\Delta| = 50 \text{ см}^{-1}$). Длины волн спутников и частотные расстояния между ними приведены в табл.4. Частотные сдвиги между соседними стоксовыми (St) и антистоксовыми компонентами не претерпевали существенных изменений во всем спектральном диапазоне. Частотные расстояния между всеми комбинационными спутниками в табл.4 соответствовали внутренней A_{1g} -моды кристалла кальцита.

На рис.8 представлены спектры ДВЛ в микрокристаллах кальцита и многочастотного ВКР в монокристалле кальцита, полученные в экспериментах с использованием схемы рис.3 и второй гармоники YAG:Nd^{3+} -лазера в качестве возбуждающего излучения. Видно, что спектр в диапазоне длин волн $\lambda = 414\text{--}564$ нм состоит из стоксовых и антистоксовых компонент ВКР в монокристалле кальцита (частотный сдвиг между ними 1086 см^{-1}). Кроме того, в коротковолновой области спектра одновременно с ВКР возбуждалась ДВЛ в микрокристаллах стильбена. Такой гибридный вид излучения можно классифицировать как нелинейную фотолюминесценцию. В спектре многочастотного ВКР при этом наблюдались одна стоксова и пять антистоксовых линий. Нелинейная фотолюминесценция микрокристаллов стильбена в диапазоне $\lambda = 360\text{--}410$ нм возбуждалась излучением многочастотного ВКР в кальците. Длительность сигнала многочастотного ВКР была много меньше длительности импульса возбуждающего излучения лазера с $\lambda = 532$ нм из-за значительно большей ширины спектра ВКР. В результате происходило усиление сигнала нелинейной фотолюминесценции в стильбене. В спектре нелинейной фотолюминесценции присутствовали максимумы интенсивности на $\lambda = 391$ и 406 нм (рис.8,а) и малоинтенсивные пики в области $360\text{--}390$ нм. Форма полосы ДВЛ, зарегистрированной в [32] при возбуждении излучением импульсно-периодического лазера на парах меди, была близка к форме полосы, полученной в настоящей работе, но при этом сдвинута в коротковолно-

вую область. Небольшое (на $10\text{--}15$ нм) смещение полосы ДВЛ в длинноволновую область по сравнению с данными работы [32] объясняется тем, что мы использовали схему «на пропускание». При этом происходит уменьшение интенсивности ДВЛ в области сильного поглощения стильбена при прохождении вторичного излучения через слой кристалла толщиной 3 мм, а в [32] спектры ДВЛ были зарегистрированы с помощью схемы «на отражение».

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе зарегистрированы детальные спектры спонтанного КР кальцита при использовании в качестве источника возбуждения лазера с длиной волны генерации 785 нм. В высокочастотной области этих спектров обнаружилась широкая полоса, свидетельствующая о проявлении двухфононных процессов. При возбуждении ВКР в кристалле CaCO_3 излучением пикосекундного импульсно-периодического YAG:Nd^{3+} -лазера с $\lambda = 1064$ нм наблюдалось многочастотное антистоксово ВКР в ближнем ИК и видимом спектральных диапазонах. Зарегистрировано одиннадцать антистоксовых спутников, соответствующих полносимметричным модам карбонатной группы, с частотным сдвигом между ними $\sim 1086 \text{ см}^{-1}$. При продвижении в коротковолновую область спектра частотный сдвиг между соседними антистоксовыми спутниками изменялся, что может быть следствием увеличения их полуширин.

Зарегистрирован спектр нелинейной фотолюминесценции стильбена, возбуждаемой излучением многочастотного ВКР в кристалле кальцита при накачке его лазерным излучением с $\lambda = 532$ нм. При этом наблюдалось пять антистоксовых компонент ВКР. Использование импульсов многочастотного ВКР может быть перспективным для конверсии излучения ИК диапазона в видимую область спектра и разработки новых способов возбуждения нелинейно-оптических процессов [40–43], в частности ДВЛ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №18-02-00181, 18-32-00259 и 20-52-00002).

1. Chiao R., Stoicheff V.P. *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 290 (1964).
2. Woodbury E.J., Ng W.K. *Proc. IRE*, **50**, 2367 (1962).
3. Shen Y.R. *Light Scattering in Solids I* (Berlin: Springer, 1983).
4. Соколовская А.И., Кудрявцева А.Д., Бреховских Г.Л., Сушинский М.М. *ЖЭТФ*, **57**, 1160 (1970) [*Sov. Phys. JETP*, **30**, 633 (1970)].
5. Лисинецкий В.А., Бусько Д.Н., Чулков Р.В., Грабчиков А.С., Апанасевич П.А., Орлович В.А. *ЖПС*, **75**, 284 (2008).
6. Сметанин С.Н. *Квантовая электроника*, **44**, 1012 (2014) [*Quantum Electron.*, **44**, 1012 (2014)].
7. Сметанин С.Н., Федин А.В., Шурыгин А.С. *Квантовая электроника*, **43**, 512 (2013) [*Quantum Electron.*, **43**, 512 (2013)].
8. Кочанов В.П. *ЖЭТФ*, **155**, 20 (2019) [*JETP*, **128**, 14 (2019)].
9. Long L.L., Querry M.R., Bell R.J., Alexander R.W. *Infrared. Phys.*, **34**, 191 (1993).
10. Карпухин С.Н., Степанов А.И. *Квантовая электроника*, **13**, 1572 (1986) [*Sov. J. Quantum Electron.*, **16**, 1927 (1986)].
11. Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S. *J. Raman Spectrosc.*, **37**, 892 (2006).
12. Tlili M.M., Amor M.B., Gabrielli C., Joiret S., Maurin G., Rousseau P. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 485 (2003).
13. Pierre M., Carteret C., Maschio L., André E., Orlando R., Dovesi R. *J. Chem. Phys.*, **140**, 164509 (2014).
14. Andersen F.A., Brecevic L. *Acta Chem. Scand.*, **45**, 1018 (1991).
15. Wang L., Liu W., Fang C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 17034 (2015).
16. Edwards H.G.M., Villar S.E.J., Jehlicka J., Munshi T. *Spectrochim. Acta, Part A*, **61**, 2273 (2005).
17. Herman R.G., Bogdan C.E., Sommer A.J., Simpson D.R. *Appl. Spectrosc.*, **41**, 437 (1987).
18. Prencipe M., Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Saunders V.R., Orlando R., Dovesi R. *Phys. Chem. Miner.*, **31**, 559 (2004).
19. Valenzano L., Noël Y., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Ferrero M., Dovesi R. *Theor. Chem. Acc.*, **117**, 991 (2007).
20. Valenzano L., Torres F.J., Doll K., Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Dovesi R.Z. *Phys. Chem.*, **220**, 893 (2006).
21. Ševčík R., Mácová P. *Vib. Spectrosc.*, **95**, 1 (2018).
22. Smetanin S.N., Jelinek M. Jr., Kubeček V., Jelinkova H. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 095403 (2015).
23. Kaminskii A.A., Bohatý L., Becker P., Eichler H.J., Rhee H. *Laser Phys. Lett.*, **7**, 142 (2010).
24. Kaminskii A.A., Rhee H., Lux O., Eichler H.J., Koltashev V.V., Kleinschrodt R., Bohatý L., Becker P. *Laser Phys. Lett.*, **9**, 259 (2012).
25. Горелик В.С., Скрабатун А.В., Орлович В.А., Войнов Ю.П., Водчиц А.И., Пятыхшев А.Ю. *Квантовая электроника*, **49**, 231 (2019) [*Quantum Electronics*, **49**, 231 (2019)].
26. Lux O., Ralchenko V.G., Bolshakov A.P., Konov V.I., Sharonov G.V., Shirakawa A., Yoneda H., Rhee H., Eichler H.J., Mildren R.P., Kaminskii A.A. *Laser Phys. Lett.*, **11**, 086101 (2014).
27. Kaminskii A.A., Rhee H., Eichler H.J., Bohatý L., Becker P., Takaichi K. *Laser Phys. Lett.*, **5**, 304 (2008).
28. Горелик В.С., Ви Dongxue, Войнов Ю.П., Водчиц А.И., Орлович В.А., Савельева А.И. *Оптика и спектроскопия*, **126**, 765 (2019) [*Opt. Spectrosc.*, **126**, 533 (2019)].
29. Горелик В.С., Лепнев Л.С., Пятыхшев А.Ю., Скрабатун А.В. *Неорганические материалы*, **53**, 49 (2017).
30. Becker C., Burger S., Barth C., Manley P., Jäger K., Eisenhauer D., Köppel G., Chabera P., Chen J., Zheng K., Pullerits T. *ACS Photonics*, **5**, 4668 (2018).
31. Loumaigne M., Vasanthakumar P., Richard A., Derbarre A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 11597 (2011).
32. Gorelik V.S., Zhabotinskii E.V. *J. Russ. Laser Res.*, **16**, 287 (1995).
33. Горелик В.С., Соколовская А.И., Чернега Н.В., Щеглов В.А. *Квантовая электроника*, **20**, 586 (1993) [*Quantum Electron.*, **23**, 505 (1993)].
34. Wergifosse M., Elles C.G., Krylov A.I. *J. Chem. Phys.*, **146**, 174102 (2017).
35. Behrens G., Kuhn L.T., Uebler R., Heuer A.H. *Spectrosc. Lett.*, **28**, 983 (1995).
36. Rutt H.N., Nicola J.H. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7**, 4522 (1974).
37. Жижин Г.Н., Маврин Б.Н., Шабанов В.Ф. *Оптические колебательные спектры кристаллов* (М.: Наука, 1984).
38. Kontoyannis C.G., Vagenas N.V. *Analyst*, **125**, 251 (2000).
39. Gorelik V.S., Pyatyshev A.Yu. *J. Raman Spectrosc.*, **50**, 1584 (2019).
40. Kumar A., Gupta P.S. *Quantum Semiclassical Opt.*, **7**, 835 (1995).
41. Giri D.K., Gupta P.S. *J. Opt. B: Quantum Semiclassical Opt.*, **6**, 91 (2004).
42. Perina J., Krepelka J. *J. Mod. Opt.*, **38**, 2137 (1991).
43. Kumar A., Gupta P.S. *Quantum Semiclassical Opt.*, **8**, 1053 (1996).