

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Мареев Евгений Игоревич

Нелинейно-оптические процессы генерации суперконтинуума и самокомпрессии в газах высокого давления и сверхкритических флюидах при филаментации фемтосекундных лазерных импульсов ближнего ИК диапазона

01.04.21 - лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор

Гордиенко В.М.

Москва 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление	2
Введение	4
Актуальность темы	4
Цель работы	6
Основные задачи исследования	6
Научная новизна работы	7
Практическая значимость	8
Положения, выносимые на защиту	9
Достоверность полученных результатов	10
Список публикаций по теме диссертации	10
Апробация работы.....	12
Личный вклад.....	12
1 Глава 1. Обзор литературы	13
1.1 Распространение лазерного импульса в нелинейной среде.....	13
1.2 Фемтосекундная филаментация	15
1.3 Генерация суперконтинуума в режиме филаментации	18
1.4 Самокомпрессия лазерных импульсов в режиме филаментации.....	22
1.5 Среды с изменяемым показателем преломления	23
1.6 Физические свойства сверхкритических флюидов	25
1.7 Управление нелинейно-оптическими процессами в веществе	27
2 Глава 2. Управление нелинейно-оптическими свойствами сверхкритических флюидов	29
2.1 Структура вещества при переходе в сверхкритическое состояние	29
2.2 Влияние кластеризации среды на оптические свойства вещества	32
2.3 Использование молекулярной динамики для расчета нелинейного показателя преломления.....	37
2.4 Результаты численного моделирования	40
2.5 Экспериментальная установка.....	46
2.6 Измерение флуктуаций энергии лазерного импульса	48
2.7 Измерение показателя преломления	50
2.8 Измерение молярной рефракции СКФ в широком диапазоне давлений.....	51
2.9 Измерение нелинейного показателя преломления	55
2.10 Выводы по Главе 2	58

3	Глава 3. Исследование генерации суперконтинуума в газах высокого давления и сверхкритических флюидах при филаментации фемтосекундных лазерных импульсов ближнего ИК диапазона	59
3.1	Экспериментальная установка.....	60
3.2	Сравнение спектров суперконтинуума в ксеноне и аргоне	63
3.3	Влияние давления на спектр суперконтинуума, генерируемого при фемтосекундной филаментации	64
3.4	Структура ИК крыла суперконтинуума в диоксиде углерода	66
3.5	Индукцированные суперконтинуумом четырехволновые процессы в диоксиде углерода.....	68
3.6	Исследование зависимости энергии суперконтинуума, генерируемого в диоксиде углерода от давления	70
3.7	Особенности генерации суперконтинуума в ксеноне в режиме филаментации	71
3.8	Влияние структуры среды на процесс генерации суперконтинуума в плотных газах и сверхкритических флюидах	73
3.9	Генерация суперконтинуума в средах с синтезированной нелинейностью	75
3.10	Лазерный эффект в ксеноне	76
3.11	Выводы по Главе 3.	78
4	Глава 4. Исследование самокомпрессии фемтосекундных лазерных импульсов ближнего ИК диапазона в газах высокого давления и сверхкритических флюидах при филаментации	80
4.1	Экспериментальная установка.....	82
4.2	Кросскорреляционные измерения длительности импульса самокомпрессии фемтосекундных лазерных импульсов в ксеноне	84
4.3	Самокомпрессия фемтосекундных лазерных импульсов в плотном аргоне	86
4.4	Самокомпрессия фемтосекундных лазерных импульсов в плотном ксеноне.	89
4.5	Выводы по Главе 4.	93
	Заключение	94
	Список используемых сокращений	97
	Благодарности	98
	Список литературы	99

ВВЕДЕНИЕ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Взаимодействие интенсивного ультракороткого лазерного импульса с веществом является одной из «горячих» проблем современной нелинейной оптики и лазерной физики. При высоких интенсивностях ($>10^{12}$ Вт/см²) существенным образом изменяется характер взаимодействия лазерного импульса с веществом [1,2] из-за зависимости нелинейно-оптических явлений от интенсивности света. Зависимость показателя преломления прозрачной среды в сильном световом поле ($\sim 10^8$ В/см) от интенсивности приводит к ряду нелинейно-оптических процессов, которые принципиально влияют не только на модификацию параметров среды, но также и на характеристики самого лазерного излучения [3]. Создание современной техники генерации мощных фемтосекундных лазерных импульсов обострило интерес к изучению нелинейно-оптических процессов в конденсированных и газовых средах. К числу основных нелинейно-оптических процессов, сопровождающих распространение лазерного излучения в нелинейно-оптической среде, относятся такие процессы как самофокусировка, генерация суперконтинуума (спектрально сверхуширенного лазерного излучения) [4,5], самокомпрессия лазерного импульса [6–8], генерация ТГц [9,10] и др.

Ряд экспериментальных исследований выполнен с использованием газовых [11] и конденсированных сред [12], обладающих фиксированными и заранее выбранными параметрами (твердотельные оптические элементы, газы при фиксированном давлении). Предметом диссертационной работы является изучение нелинейно-оптических процессов, протекающие в таких новых нелинейно-оптических объектах как газы высокого давления ($p > 10$ атм.) и сверхкритические флюиды (СКФ). Последние обладают высокими значениями нелинейного показателя преломления, сравнимыми или даже превышающими значения, характерные для конденсированных сред ($\sim 3 \cdot 10^{-16}$ см²/Вт). Наибольшая скорость изменения физических параметров среды достигается в окрестности критической точки, где величина нелинейного показателя

преломления (n_2) может значительно вырасти при изменении давления уже в пределах 10 атм. [13,14]. Отмеченные выше особенности стимулируют проведение исследований в веществе с управляемым (за счет регулирования давления, температуры) нелинейно-оптическим показателем преломления, который по величине сравним с твердотельными значениями.

Следует особо отметить, что структура сверхкритического состояния вещества значительно отличается от большинства жидкостей и газов за счет наличия кластеров (конгломератов молекул или атомов) [15,16]. В результате возникает возможность работы с кластеризованной средой, нелинейно-оптические свойства которой проявляющиеся под действием мощного фемтосекундного лазерного излучения, ранее не изучались. Наиболее ярко это проявляется в окрестности линии Видома – линии, разделяющей сверхкритический флюид (СКФ) на газо-подобный СКФ и жидкостно-подобный СКФ [17,18]. В окрестности этой линии кластеризация вещества достигает максимума, что значительным образом сказывается на нелинейно-оптических свойствах вещества. Исследование СКФ в окрестности линии Видома является одной из наиболее актуальных проблем в области сверхкритических технологий [18]. Таким образом, структура среды может оказывать сильное влияние на нелинейно-оптические процессы, возникающие при распространение мощных фемтосекундных импульсов.

В диссертационной работе рассмотрены процессы генерации суперконтинуума и самокомпрессии лазерных импульсов возникающие при распространении излучения фемтосекундного лазера на хром-форстерите в режиме филаментации. Интенсивность (более 10^{13} Вт/см²), достигаемая при филаментации мощного фемтосекундного лазерного излучения, приводит к генерации протяженной плазмы [19]. Это обеспечивает динамический баланс между плазменной дефокусировкой, Керровской самофокусировкой, дифракцией и дисперсией. Данные процессы значительном образом изменяют динамику лазерного импульса как в пространственной, так и временной области [6,20]. Роль филаментации в первую очередь сводится к необходимости создания в среде протяженного (порядка 10см) канала с высокой (~

$3 \times 10^{13} \text{Вт/см}^2$) интенсивностью, что существенно и для эффективного управления спектрально-временными свойствами самого лазерного импульса.

В диссертационной работе экспериментально изучено поведение нелинейного показателя преломления и нелинейно-оптических процессов генерации суперконтинуума и самокомпрессии лазерного импульса, возникающих при фемтосекундной филаментации излучения ближнего ИК диапазона в газах высокого давления и СКФ (Ar, Xe, CO₂). Проведены исследования, которые продемонстрировали возможность управления отмеченными нелинейно-оптическими процессами за счет изменения давления и температуры среды (газ высокого давления и сверхкритический флюид).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью данной работы являлось управление нелинейностью среды (n_2), а также процессами генерации суперконтинуума и самокомпрессии мощного лазерного фемтосекундного импульса ближнего ИК диапазона в режиме филаментации в плотных газах и сверхкритических флюидах.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выполнения поставленной задачи, во-первых, необходимы данные о поведении нелинейного показателя преломления в газах высокого давления и сверхкритических флюидах при изменении давления. До момента проведения данной работы не была известна зависимость нелинейных свойств от давления для всех используемых веществ. Поэтому **первой задачей** являлось:

1) Исследование зависимости нелинейного показателя преломления на примере диоксида углерода, ксенона и аргона от структуры вещества методом уширения спектра ультракороткого лазерного импульса в широком диапазоне давлений (1-100 атм.) в режиме слабой нелинейности, в том числе и в областях кластеризации

Далее, в рамках проведенных исследований необходимо было провести моделирование, учитывающее влияние структуры вещества на нелинейные свойства среды. Таким образом, **второй задачей** являлось:

2) Проведение численного моделирования, основанного на молекулярной динамике и модели нелинейного показателя преломления в кластеризованной среде, для описания поведения нелинейного показателя преломления и молярной рефракции сверхкритических флюидов и плотных газов.

После получения зависимостей нелинейного показателя преломления от давления и температуры появилась возможность описать влияние этих параметров среды на генерируемый при филаментации суперконтинуум. Это позволило поставить **третью задачу**:

3) Исследование возможности управления спектром суперконтинуума, генерируемого в режиме филаментации фемтосекундных импульсов ближнего ИК диапазона в диоксиде углерода, ксеноне и аргоне, в широком диапазоне давлений 1-100 атм.

За счет фемтосекундной филаментации лазерного импульса в благородных газах в среде происходит самокомпрессия лазерного импульса, которая сильно зависит от свойств среды и параметров лазерного импульса. Для того, чтобы сделать этот процесс управляемым была поставлена четвертая задача. **Четвертой задачей** являлось:

4) Исследование возможности управления самокомпрессии лазерных импульсов ближнего ИК диапазона в благородных газах при фемтосекундной филаментации.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ

Научная новизна работы заключалась в следующем:

- 1) Впервые измерен нелинейный показатель преломления ксенона, углекислого газа и аргона в широком диапазоне давлений (~1-100 атм.), включая сверхкритическое состояние вещества.
- 2) Проведено численное моделирование, основанное на молекулярной динамике и модели бинарной среды, показало, что в кластеризованной среде по сравнению с некластеризованной средой нелинейный показатель преломления существенно возрастает (около 40% для диоксида углерода при 33.5°C в окрестности линии Видома).

- 3) Установлено, что спектр и спектральная яркость суперконтинуума, генерируемого в режиме филаментации фемтосекундными лазерными импульсами ближнего ИК диапазона в сверхкритических флюидах и газах высокого давления, могут управляться за счет варьирования давления и температуры. В сверхкритическом ксеноне спектр суперконтинуума простирается от 250 до 2400 нм, а наиболее эффективно суперконтинуум генерируется в субкритическом диапазоне давлений, причем конверсия в суперконтинуум по энергии близка к 65%.
- 4) Обнаружено, что на видимую часть спектра суперконтинуума накладывается усиленная спонтанная эмиссия, а излучением суперконтинуума выступает в роли затравки для спонтанной эмиссии. Эффект лазерной генерации зависит от давления, энергии лазерного импульса и носит пороговый характер. Установлено, что максимальная энергия в линии 466 нм достигается при давлении ксенона 20 атм. и энергии лазерного импульса 200 мкДж (эффективность порядка 0,5% при погонном коэффициенте усиления около 0,5 см⁻¹).
- 5) Самокомпрессия фемтосекундных (~230фс) лазерных импульсов ближнего ИК диапазона (длина волны 1.24мкм) в ксеноне и аргоне в режиме фемтосекундной филаментации может управляться путем варьирования давления газа. Оптимальные условия для самокомпрессии субмиллиджоулевых фемтосекундных лазерных импульсов в ксеноне и аргоне достигаются в диапазоне давлений 20-40 бар, максимальная зарегистрированная фактор компрессии в ксеноне (p=25 атм., T=24°C) достигает 3.5 (длительность импульса сокращается до 70фс), с энергетической эффективностью порядка 60%.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Полученные в работе результаты могут быть использованы для:

1. управления процессом генерации суперконтинуума в режиме фемтосекундной монофиламентации за счет плавного изменения состояния среды (в основном, при изменении давления), а не только параметров фемтосекундного лазерного импульса;
2. управления процессом самокомпрессии лазерного импульса в благородных газах в режиме фемтосекундной монофиламентации за счет плавного изменения давления среды;
3. определения структуры плотного флюида по изменению его линейных и нелинейно-оптических свойств.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

- 1) Кластеризация сверхкритического CO_2 флюида в окрестности линии Видома при температуре 33.5°C ведет к росту нелинейного показателя преломления на длине волны 1240 нм на 40% по сравнению с некластеризованным состоянием.
- 2) Спектр и энергия суперконтинуума, генерируемого в газообразном и сверхкритическом состоянии Xe и CO_2 при монофиламентации фемтосекундного (порядка 200 фс) импульса хром-форстеритовой лазерной системы (длина волны 1.24мкм), варьируется с изменением давления. Максимальная эффективность генерации суперконтинуума достигается при субкритических ($0.9p_{cr}$) давлениях среды. В ксеноне ширина генерируемого спектра суперконтинуума достигает 3.5 октавы - от 250 до 2500 нм при энергии лазерного импульса 40мкДж.
- 3) Длительность фемтосекундного импульса хром-форстеритовой лазерной системы может управляться давлением при его распространении в режиме монофиламентации в плотном ксеноне, находящемся в диапазоне давлений от 10 до 50 атм. Достигнуто максимальное сокращение длительности лазерного импульса (230 фс) с энергией 40мкДж в 3.5 раза при энергетической эффективности порядка 60%.

ДОСТОВЕРНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверность полученных результатов обеспечивалась, в первую очередь, высоким уровнем современного экспериментального оборудования; использованием современных теоретических представлений и методов обработки при анализе данных; согласованием полученных результатов с известными литературными данными; воспроизводимостью результатов, а также публикацией результатов в рецензируемых научных журналах.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации по теме диссертации в журналах Scopus и WoS

- [1] Generation of an adjustable multi-octave supercontinuum under near-IR filamentation in gaseous, supercritical, and liquid carbon dioxide/ **Evgenii Mareev**, Viktor Bagratashvili, Nikita Minaev, Fedor Potemkin, Vyacheslav Gordienko// Optics Letters. 2016. – Vol. 41. –No 24 – P. 5760-5763. IF 3.589
- [2] Supercontinuum generation under filamentation driven by intense femtosecond pulses in supercritical xenon and carbon dioxide/ Bagratashvili V.N., Gordienko V.M., **Mareev E.I.**, Minaev N.V., Ragulskaya A.V., Potemkin F.V. // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2016. – Vol. 10. –No 8 - P. 1211-1215. IF 0.58
- [3] Femtosecond supercontinuum generation and superfilamentation in liquids and supercritical fluids/ Gordienko V.M., **Mareev E.I.**, Minaev N.V., Potemkin F.V., Ragulskaya A.V., Bagratashvili V.N. // IEEE Xplore, – 2016 – P. R8-19. IF 0.0186
- [4] Anomalous behavior of nonlinear refractive indexes of CO₂ and Xe in supercritical states / **Evgenii Mareev**, Victor Aleshkevich, Fedor Potemkin, Victor Bagratashvili, Nikita Minaev, Vyacheslav Gordienko // Optics Express. 2018. – Vol. 26 –No 10– P. 13229–13238. IF 3.356
- [5] Controlled nonlinearity and lasing effect under femtosecond filamentation in dense and supercritical Xe/ **E.I. Mareev**, F.V. Potemkin, E.A. Migal, N.V. Minaev, V.M. Gordienko // Laser Physics Letters – 2019. – Vol. 16 – P. 035401 IF 2.240

Публикации по теме диссертации в журналах RSCI а также

в Перечне изданий МГУ

[6] Генерация суперконтинуума в режиме филаментации мощными фемтосекундными лазерными импульсами в сверхкритическом ксеноне и диоксиде углерода / Баграташвили В.Н., Гордиенко В.М., **Мареев Е.И.**, Минаев Н.В., Рагульская А.В., Потемкин Ф.В.// Сверхкритические флюиды: теория и практика – 2016. – Том. 10. – №4. – Стр. 67–72. Импакт-фактор РИНЦ 0.597

[7] Молекулярная рефракция и нелинейный показатель преломления сверхкритического диоксида углерода в условиях кластеризации/ **Е.И. Мареев**, В.А. Алешкевич, Ф.В. Потемкин, Н.В. Минаев, В.М. Гордиенко// Сверхкритические флюиды: теория и практика – 2019. – Том. 14. – №1. – Стр. 88–93. Импакт-фактор РИНЦ 0.597

В других изданиях:

[8] Генерация суперконтинуума фемтосекундными лазерными импульсами при филаментации в сверхкритическом CO₂ в окрестности линии Видома/ Мареев Е.И., Алешкевич В.А., Потемкин Ф.В., Минаев Н.В., Гордиенко В.М. Backward terahertz emission from two-color laser induced plasma spark // V Международная конференция "Лазерные, плазменные исследования и технологии" ЛаПлаз-2019: Сборник научных трудов, – 2019. –С. 354-355.

[9] Nonlinear optical properties of CO₂ and Xe in sub- and supercritical states: anomalous behavior of nonlinear refraction index and supercontinuum generation/ Mareev E.I., Aleshkevich V.A., Potemkin F.V., Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Gordienko V.M.// International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2018) – 2018. –С. 161-162.

[10] Femtosecond supercontinuum generation and superfilamentation in liquids and supercritical fluids / Gordienko V.M., Mareev E.I., Minaev N.V., Potemkin F.V.,

Ragulskaya A.V., Bagratashvili V.N. // 17th International Conference «Laser Optics 2016» – 2016. –С. 432-432

[11] Генерация суперконтинуум в режиме филаментации мощными фемтосекундными лазерными импульсами в сверхкритическом ксеноне и диоксиде углерода/ Рагульская А.В., Мареев Е.И., Потёмкин Ф.В., Гордиенко В.М., Минаев Н.В., Баграташвили// 5 международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий» – 2016. –С. 327-329

[12] Генерация суперконтинуум в режиме филаментации мощными фемтосекундными лазерными импульсами в сверхкритическом ксеноне и диоксиде углерода / Рагульская А.В., **Мареев Е.И.** // ЛОМОНОСОВ 2016. XXIII международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных – 2016. – том 2 - С. 327-329

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Результаты диссертационной работы докладывались на V Международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, 2016 год); XXIII международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2016» (Москва, 2016 год); 17ой Международной конференции «Оптика Лазеров 2016» (Санкт-Петербург, 2016 год); Международной конференции по «Ultrafast Light-2018» (Москва, 2018 год); V Международная конференции "Лазерные, плазменные исследования и технологии" ЛАПЛАЗ – 2019 (Москва, 2019 год); Международной конференции SPIE Optics+Optoelectronics (Прага, 2019 год).

Личный вклад

Личный вклад автора работы состоял в активном участии в постановке задач, проведении всех экспериментов, анализе литературы, обработки полученных данных, а также написании статей. Все результаты, представленные в работе, получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

1 ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА В НЕЛИНЕЙНОЙ СРЕДЕ

Распространение мощного фемтосекундного лазерного импульса в прозрачной среде, как уже отмечалось выше, сопровождается рядом нелинейных эффектов, таких как Керровская самофокусировка, филаментация [19], генерация суперконтинуума [5], самокомпрессия лазерных импульсов [21] и т.д. Вклад кубической нелинейности $\chi^{(3)}$ является ключевым в изотропных средах, включая газы и конденсированные среды. В прозрачных средах кубическая нелинейность среды ведет к появлению зависящего от интенсивности изменения показателя преломления $n = n_0 + n_2 I$. Это может инициировать спектральное уширение лазерного импульса [20]. Несмотря на необходимость точного знания нелинейного показателя преломления в газовых и других средах [22–24], большинство работ по его изучению основаны на косвенном определении $n_2 \sim \gamma^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$, исходя из измерений по генерации третьей гармоники (ГТГ) [25] $\gamma^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ или теоретических расчетов гиперполяризуемости [26,27] $\gamma^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$. Гиперполяризуемость $\gamma^{(3)}$ связана с нелинейной оптической восприимчивостью $\chi^{(3)}$ по формуле Лоренца-Лоренца [28]. При выводе данной формулы используется сравнение локальных атомных (или молекулярных) дипольных моментов и макроскопической поляризации. Формула Лоренца-Лоренца может быть легко обобщена на случай нелинейной оптики. В этом случае коэффициенты высокого порядка, связанные с локальным электрическим полем и нелинейной поляризацией, называются гиперполяризуемостями. Следовательно, структура вещества будет непосредственным образом влиять на оптические (как линейные, так и нелинейные) свойства материала [29].

Нелинейно-оптические эффекты зависят не только от свойств среды, но и от параметров лазерного импульса (энергии [30], длительности [31], длины волны [32], chirpa [33], и т.д.), а также геометрии фокусировки (кривизны волнового фронта [34,35], размера пучка [6] и т.д.). В зависимости от этих параметров могут реализовываться различные сценарии взаимодействия лазерного излучения с

веществом. Первый из возможных вариантов реализуется, если при распространении через среду импульс не претерпел значимых изменений. Такой режим реализуется в случае крайне малых интенсивностей, либо в случае, когда нелинейность среды крайне мала.

Для оценки нелинейного вклада среды на распространение импульса удобно использовать В-интеграл [20]:

$$B = \frac{2\pi n_2}{\lambda n_0} \int_0^L I(z) dz \quad (1)$$

В случае если В-интеграл много меньше единицы, можно утверждать, что влиянием среды на распространение импульса можно пренебречь, то есть вклад нелинейных процессов мал. В остальных случаях, когда влиянием среды на распространение импульса уже нельзя пренебречь, можно выделить следующие сценарии: распространение импульса в слабо-нелинейном режиме, острая фокусировка импульса в одну точку, а также филаментация лазерного импульса. А именно:

1. В-интеграл меньше единицы, однако, его уже нельзя считать пренебрежимо малым. В таком варианте влияние среды на распространение лазерного импульса уже заметно (например, спектр лазерного импульса может ушириться за счет эффекта Керровской самофокусировки).
2. В случае острой фокусировки в одну точку большая часть энергии лазерного импульса выделяется в малой ($\sim 1-1000 \text{ мкм}^3$) области пространства. Это ведет к образованию микроплазмы, и разрушению структуры вещества в том числе за счет образования ударных волн [36].
3. В режиме относительно мягкой фокусировки (или в её отсутствии) распространение в нелинейной среде ультракороткого импульса с пиковой мощностью, превышающей критическую мощность самофокусировки, сопровождается образованием филамента [5,20].

1.2 ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ФИЛАМЕНТАЦИЯ

Процесс фемтосекундной филаментации возникает за счет динамического баланса между самофокусировкой, фазовой самомодуляцией, полевой и лавинной ионизацией, и ведет к генерации «Динамическая структуры с интенсивным ядром, способной распространяться на большие расстояния, значительно превышающие типичные длины дифракции, сохраняя при этом малый размер пучка без помощи какого-либо внешнего направляющего механизма», называемой фемтосекундным филаментом [20]. При фемтосекундной филаментации в среде создается протяженный (от нескольких мм в конденсированной среде, до километров в атмосфере) канал с высокой (10^{13} - 10^{14} Вт/см²) интенсивностью. В этом случае влияние нелинейных эффектов на распространение импульса в среде значительно возрастает (В-интеграл также увеличивается). Явление самофокусировки и сопутствующее образование филамента было впервые зарегистрировано в кювете с органическими жидкостями еще в 1965 году [37]. На текущий момент времени существует огромное число статей, обзоров и диссертаций, посвященных филаментации лазерного импульса [19,20].

Начальная стадия формирования филамента является результатом зависящего от интенсивности показателя преломления: $n = n_0 + n_2 I$, где I - интенсивность, n_0 - линейный показатель преломления, n_2 - нелинейная показатель преломления. Нелинейный показатель преломления связан с оптической восприимчивостью среды третьего порядка (кубической), которая положительна в диапазоне прозрачности диэлектрических сред. Наведенное изменение показателя преломления пропорционально локальной интенсивности и, следовательно, выше в центре пучка и ниже по краям. Поэтому среда реагирует как линза, заставляя пучок самофокусироваться [19,20]. Для цилиндрически симметричного гауссова пучка порог самофокусировки определяется как

$$P_{cr} = 3.72 \lambda_0^2 / 8 \pi n_0 n_2, \quad (2)$$

(где λ - длина волны лазерного импульса) и которая называется критической мощностью самофокусировки; это мощность, при которой эффект самофокусировки

уравновешивает дифракционное распространение пучка. Этот баланс реализуется для так называемых Таунсовских пучков, форма которого близка к Гауссовым. Однако, при мощности равной критической, точка коллапса лазерного пучка находится на бесконечности, поэтому в экспериментальных условиях филаментация обычно наблюдается при превышении критической мощности примерно в два-три раза. При филаментации фемтосекундного лазерного излучения в воздухе типичные значения концентрации электронов плазмы, достигаемых в плазменном канале (ядре), составляют 10^{14} - 10^{16} см⁻³, а сам плазменный канал имеет диаметр порядка 20-85 мкм [38]. В конденсированной среде концентрации электронов выше и достигают значений 10^{19} - 10^{22} см⁻³ [34,36,39], а диаметр плазменного канала меньше (порядка 10-20 мкм) [40]. В любом случае, индуцированная фемтосекундным лазерным импульсом плазма оказывает значительное влияние на его пространственно-временную эволюцию; в первую очередь тут стоит отметить процесс самоукрочения (self-steepening) фронта лазерного импульса [41,42], а также образования так называемых световых пуль [43].

При наличии определенных условий бесконечно малое радиально-асимметричное возмущение изначально радиально-симметричного начального поля может быть экспоненциально усилено, что приведет к пространственному распаду и потере радиальной симметрии. Теоретически это впервые было показано Беспаловым и Талановым в [44] для плоской волны, распространяющейся вдоль оси z , с возмущением в виде волны с малой амплитудной и ненулевым поперечным волновым вектором $k_{\perp} = (k_x, k_y)$. В случае фемтосекундной филаментации это явление известно, как мультифиламентация (множественная филаментация)[45]. Обычно оно наблюдается, когда входная мощность лазерного пучка значительно превышает критическую мощность самофокусировки P_{cr} (обычно более 5 раз). Дальнейший рост мощности лазерного излучения в режиме острой фокусировки приводит за счет взаимодействия лазерных филаментов в среде к образованию суперфиламента [36,46], который характеризуется тем, что интенсивность и концентрация электронов плазмы могут на порядок превосходить значения, характерные для режима монофиламентации. В этом случае также значительно нарушается пространственно-

временная структура лазерного импульса, что ведет к уменьшению эффективности генерации суперконтинуума [36].

В данной работе будут рассмотрены два процесса, сопровождающие филаментацию: генерация суперконтинуума и самокомпрессия лазерных импульсов. Фемтосекундная филаментация сопровождается сильным спектральным уширением исходного импульса (генерация суперконтинуума), которое, в частности, сильно зависит от изменения временной формы импульса. Генерация суперконтинуума вызвана одновременным воздействием фазовой самомодуляции, самоукручением волнового фронта, ионизацией среды и т.д. [5,20]. При этом резкий задний фронт импульса обусловлен процессами самоукручения и ионизации, что обеспечивает появление новых частот в голубой части спектра импульса. Таким образом, исходный импульс, изначально имеющий центральную длину волны в ближнем инфракрасном диапазоне, частично трансформируется в суперконтинуум, покрывающий значительную часть оптического спектра. Данный эффект наблюдается, например, при распространении фемтосекундного лазерного импульса в воздухе [47]. Эффективность конверсии в суперконтинуум может варьироваться от нескольких десятых процента в случае коллимированного пучка до значительной части начальной энергии в случае использования внешней фокусировки [20].

Следует отметить, что за счет наличия электронов плазмы в филаменте может происходить развал импульса на субимпульсы, что, в свою очередь, приводит к самокомпрессии лазерного импульса. Этот процесс может быть каскадным и обеспечивает генерацию импульсов с длительностью в несколько периодов поля (few-cycle) [6,48]. Для практического применения данного эффекта в большинстве случаев, необходимо использовать либо среды с большой нелинейностью (например, конденсированные среды), либо использовать большие трассы (характерные, например, для распространения импульса в атмосфере).

1.3 ГЕНЕРАЦИЯ СУПЕРКОНТИНУУМА В РЕЖИМЕ ФИЛАМЕНТАЦИИ

Генерация фемтосекундного суперконтинуума (СК) в конденсированных средах представляет собой эффективный и надежный метод генерации когерентного широкополосного излучения практически во всем диапазоне оптического спектра. Будучи «продуктом» процессов самофокусировки и филаментации мощных фемтосекундных лазерных импульсов, СК обладает высокой пространственной и временной когерентностью [49]. СК сохраняет ту же пространственную когерентность, что и исходный лазерный импульс [50]. Высокая временная когерентность излучения СК обусловлена четко определенной временной структурой фемтосекундного филамента. В большинстве случаев, излучение СК, генерируемое при фемтосекундной филаментацией, сохраняет поляризацию исходного импульса. Эффекты деполяризации начинают проявляться только при большой входной мощности, значительно превышающей критическую мощность самофокусировки [51–53]. Излучение СК имеет высокую спектральную яркость (~ 10 пДж/нм) [54]. В целом, эти выдающиеся свойства делают фемтосекундный СК полезным инструментом для применений в спектроскопии сверхбыстрых процессов, фотонике, фемтосекундных технологиях и современной нелинейной оптике [5].

Одной из наиболее важных областей применения СК является использование в качестве затравки для оптических параметрических усилителей, которые генерируют перестраиваемые в широком диапазоне длин волн фемтосекундные лазерные импульсы [55]. Большой спектральный диапазон и возможность компрессии СК являются важными свойствами, которые способствуют созданию сверхширокополосных неколлинеарных оптических параметрических усилителей [56]. Они в настоящее время используются для генерации импульсов с длительностью в несколько циклов оптического поля в разных диапазонах оптического спектра, начиная от видимого и заканчивая средним ИК диапазоном [57]. Использование СК в качестве затравки установило новые ориентиры в упрощении архитектуры настольных лазерных систем на основе параметрического усиления чирпированных импульсов (ОРСПА) [58].

В отличие от оптических волокон, для которых динамика распространения оптического импульса, по существу, одномерна, и спектральное уширение возникает из-за образования солитонов, вызванных фазовой самомодуляцией и дисперсией материала (см., например, [59]), генерация СК в объеме среды представляет собой более нетривиальный процесс, который включает в себя сложную связь между пространственными и временными эффектами. Генерации СК в объеме прозрачной среды в основном возникает в режиме фемтосекундной филаментации, которая обеспечивает необходимые условия для нелинейного распространения на больших длинах, а также для спектрального уширения интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов в твердых телах, жидкостях и газах [20,38,60]. Генерация СК сопровождается генерацией конической эмиссией, то есть широкополосного излучения, которое излучается под разными углами относительно оси распространения, образуя последовательность концентрических цветных колец. Для Гауссова импульса во временном представлении, изменяющийся во времени нелинейный показатель преломления связан с изменением фазы импульса [20]:

$$\delta\omega(t) = -2 \frac{\omega_0}{c\tau^2} n_2 I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) tz, \quad (3)$$

где ω_0 – центральная частота лазерного импульса, τ – длительность лазерного импульса. Этот эффект называется фазовой самомодуляцией и обеспечивает спектральное уширение за счет добавления отрицательного сдвига мгновенной частоты на переднем фронте лазерного импульса и положительного сдвига мгновенной частоты на заднем фронте импульса. Другими словами, импульс приобретает частотную модуляцию, соответствующую образованию смещенных красных спектральных компонент на переднем фронте импульса и смещенных синих спектральных компонент на хвосте импульса. Численное моделирование показывает, что кроме фазовой самомодуляции на генерацию СК большое влияние оказывает эффект насыщения интенсивности (intensity clamping), а также дисперсия групповых скоростей [61,62]. Роль дисперсии групповых скоростей можно оценить в рамках эффективного трехволнового смешения, которое интерпретирует генерацию СК как появление новых частотных компонент за счет рассеяния падающего оптического

поля на возмущениях нелинейной поляризации среды [61,62]. В первом приближении, более низкая дисперсия обеспечивает условие фазового согласования для более широкого спектра спектральных компонент, то есть поддерживает большее спектральное уширение и наоборот. Хотя фемтосекундная филаментация и генерация СК возникают из сложного взаимодействия между линейными (дифракция и дисперсия групповых скоростей ДГС) и нелинейными эффектами (самофокусировка, фазовая самомодуляция, самоукручение волнового фронта, генерация оптических ударных волн, плазменная дефокусировка), практическая реализации генерации суперконтинуума в режиме филаментации удивительно проста. Для этого используется только фокусирующая линза, образец подходящего нелинейного материала и коллимирующая линза. Длина волны лазерного импульса и значение нелинейного показателя преломления определяют критическую мощность для самофокусировки (см. формулу (2)), которая, в свою очередь, устанавливает наименьшую необходимую энергию, необходимую для генерации филамента.

Однако для генерации стабильного и воспроизводимого СК необходимо учитывать некоторые важные аспекты взаимодействия лазерного излучения с веществом и, в частности, фемтосекундной филаментации. Эти практические вопросы являются универсальными и применимы для любой нелинейной среды и на любой длине волны в оптическом диапазоне. Следует отметить, что оптическое повреждение среды является основным ограничивающим фактором при генерации СК в конденсированных средах. Поэтому необходимо тщательно выбирать параметры фокусировки (числовую апертуру, NA) [63]. В режиме острой фокусировки ($NA > 0,25$) оптическое повреждение происходит при энергии входного импульса ниже энергии, соответствующей критической мощности самофокусировки, поэтому генерация СК в таких условиях фокусировки не наблюдается [63]. Таким образом, большая часть энергии импульса передается в среду - в таком режиме производится микрообработка прозрачных объемных материалов. В диапазоне NA от 0,15 до 0,05 пороговые энергии для генерации СК и оптического повреждения очень близки [63]. В частности, для $NA < 0,1$ СК генерируется без оптического повреждения в при одноимпульсном воздействии. Однако, повреждению накапливается при

многократном воздействии, в результате чего генерация СК со временем исчезает. Наконец, при NA ниже 0,05 все еще возможно повредить среду, но только при энергиях входного импульса, значительно превышающих порог для генерации СК, что и обеспечивает «безопасные» рабочие условия для генерации СК. Стоит отметить, что в случае применения газовых или жидких сред, деградации материала не возникает.

В случае относительно мягкой фокусировки, при достаточно протяженной нелинейной среде и мощности лазерного импульса, превышающей P_{cr} в несколько раз, фемтосекундный филамент может испытывать множественные циклы самофокусировки [64]. Эти циклы перефокусировки можно наблюдать, контролируя интенсивность «боковой» эмиссии [46], или наблюдая F-центры, индуцированные в объеме флюоридов (см., например, [65,66]). Общая интерпретация циклов фокусировки/ перефокусировки основана на так называемом сценарии динамического пространственного пополнения (dynamic spatial replenishment scenario) [5], который предполагает чередование циклов самофокусировки из-за эффекта Керра и дефокусировки из-за электронов плазмы. Экспериментальное и численное исследование пространственно-временной эволюции фемтосекундных филаментов в воде, выявило тесную связь между такими эффектами распространения как цикличность фокусировки и перефокусировки, нелинейное поглощение, расщепление импульсов (pulse-splitting), генерация суперконтинуума и коническая эмиссия [67]. Всякий раз, когда самофокусирующий волновой пакет (ультракороткий лазерный импульс) приближается к нелинейному фокусу, плазменное поглощение ослабляет его центральную часть, которая после расщепления импульса преобразуется в кольцеобразную структуру. При дальнейшем распространении первый и последующие субимпульсы отделяются до того момента, когда энергия лазерного импульса, содержащаяся в кольце, перефокусируется обратно [67]. Если мощность субимпульсов выше критической, то также может произойти расщепление импульса во вторичном нелинейном фокусе и т.д. Вторичное расщепление импульсов создает еще одну часть СК. Результирующий спектр СК, и диаграмма конической эмиссии развивают периодическую модуляцию из-за помех между первичным и вторичным

расщепленными субимпульсами. За счет такого каскадного процесса длительность исходного лазерного импульса может быть существенным образом уменьшена, что отвечает процессу самокомпрессии лазерного импульса[6].

1.4 САМОКОМПРЕССИЯ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В РЕЖИМЕ ФИЛАМЕНТАЦИИ

Компрессия ультракоротких импульсов в фемтосекундном филаменте впервые была продемонстрирована в работе [23]. В экспериментах для компенсации дисперсии дополнительно использовалась пара чирпированных зеркал. Однако, с практической точки зрения, наиболее интересным является режим, когда дополнительная компенсация чирпа не требуется. Самокомпрессия лазерных импульсов без какой-либо схемы компенсации дисперсии впервые была описана в работе [24]. Помимо того факта, что при самокомпрессии импульсов в режиме филаментации не нужна схема компенсации внешней дисперсии, этот метод сжатия импульса не требует каких-либо формирующих структур, таких как волокна или полые волноводы. Поэтому ограничения на порог оптического пробоя среды являются менее жесткими. В таком режиме взаимодействие различных нелинейных механизмов (керровская самофокусировка, плазменная дефокусировка и т.д.) приводят к эффекту самоканалирования лазерного импульса в нелинейной среде. Одновременно, при соответствующих начальных условиях, временной профиль импульса на оси будет сокращаться. Для того, чтобы компенсировать уширение импульса, возникающее в среде с положительной дисперсии групповых скоростей, необходим механизм, который будет приводить к сжатию импульсов. В случае фемтосекундной филаментации нельзя считать, что действующие процессы самокомпрессии лазерных импульсов, аналогичны тем, которые применяются в традиционных схемах компрессии. На сегодняшний момент считается, что за самокомпрессию лазерных импульсов при фемтосекундной филаментации ответственный весьма сложный механизм [6]: предполагается, что за счет воздействия лазерно-индуцированной плазмы на задний фронт импульса, лазерный импульс расщепляется на два субимпульса, впоследствии, первый из которых затухает, а второй продолжает распространяться в среде [7,68]. При наличии достаточного количества энергии в этом

субимпульсе процесс может повторяться. Процесс самокомпрессии является крайне чувствительным как к параметрам исходного импульса, так и свойствам среды. Так, в [7] было показано, что изменение давления на 10кПа может изменить длительность выходного импульса в три раза. Следует отметить, что в этой работе указывается на то, что для импульса с заданными параметрами существует оптимальное давление, при котором самокомпрессия будет максимальна.

1.5 СРЕДЫ С ИЗМЕНЯЕМЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Можно утверждать, что для того, чтобы нелинейно-оптические процессы происходили наиболее эффективно (в случае самокомпрессии необходимо максимальное сжатие лазерного импульса, в случае генерации суперконтинуума – спектр должен иметь максимально достижимую ширину и спектральную яркость) требуется возможность управления не только процессом фемтосекундной филаментацией, но и сопровождающими ее другими процессами. В большинстве случаев для этого можно варьировать параметры лазерного импульса (энергию [36], чирп [33]) или изменять геометрию фокусировки (кривизну волнового фронта [34], диаметр пучка [69], остроту фокусировки [40]). Свойства же среды в большинстве случаев остаются неизменными. При использовании, например, конденсированных сред они заданы конкретным размером образца. В случае использования газовой среды достаточно просто изменить такие параметры среды как нелинейный и линейный показатель преломления за счет варьирования плотности среды (изменяя давление) [13].

Важным является и то обстоятельство, что газы при нормальном давлении имеют примерно на три порядка меньший показатель преломления по сравнению с конденсированной средой [70]. Чтобы увеличить нелинейные свойства среды можно использовать плотные газы (газы высокого давления) [71]. Газы высокого давления имеют плотность сравнимую с жидкостями, но в то же время при их использовании сохраняется возможность манипулирования их физическими свойствами за счет изменения давления и температуры [14,72]. Подбирая необходимые параметры среды, можно достичь генерации суперконтинуума с необходимой энергией в определенном

диапазоне длин волн, или компрессии лазерного импульса до необходимого значения. Во многих случаях достаточно «сгенерировать» суперконтинуум с максимально широким спектром и спектральной яркостью [5]. Одним из основных параметров, ответственным за генерацию суперконтинуума, является нелинейный показатель преломления [4]. В первом приближении нелинейный показатель преломления в газах пропорционален плотности [14]. Поэтому при использовании газа, в качестве среды с варьируемыми физическими свойствами, логично использовать наиболее высокое из доступных давлений (при котором достигается максимальная плотность). Однако, что чем больше давление, тем меньше рост плотности при увеличении давления (т.е. величина dp/dp). Это следует, например, из Рис.1.

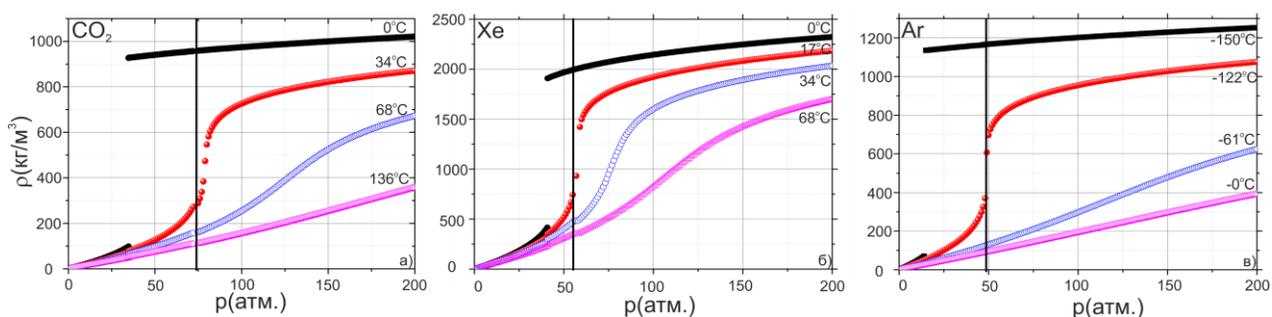


Рис. 1. Зависимость плотности диоксида углерода (а), ксенона (б) и аргона (в) от давления при различных температурах. Вертикальная линия показывает критическое давление. Данные по плотности получены из базы данных [70]. Температуры указаны на рисунке.

Как видно из Рис.1, скорость изменения плотности с давлением максимальна в окрестности критической точки (т.е. точки в которой среда переходит в сверхкритическое состояние $p > p_{cr}$, $T > T_{cr}$). Причем, чем ближе температура к критическому значению, тем больше этот рост. Таким образом, наибольшая гибкость в подстройке оптических параметров среды будет достигаться именно в окрестности критического давления. Кроме того, плотность среды в окрестности критической точки уже весьма высока, что приведет к относительно высокому значению нелинейности. Следовательно, можно ожидать, что использование плотных газов в

окрестности критической точки позволит изучать нелинейно-оптические явления в «новой» перестраиваемой нелинейно-оптической среде.

1.6 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

В настоящее время не существует полного понимания свойств сверхкритического состояния вещества, несмотря на то, что сверхкритические флюиды (СКФ) не только активно изучаются, но и широко используются в различных технологиях [73,74]. До исследований, проведенных в рамках данной работы, не были экспериментально измерены нелинейно-оптические параметры углекислого газа и ксенона в сверхкритическом состоянии [13].

Вещество в сверхкритическом состоянии (сверхкритический флюид) сочетает в себе как свойства жидкостей, так и газов, а свойства вещества в представлении «изотерм» и «изобар» изменяются непрерывно [75]. В первом приближении, СКФ можно рассматривать как сильно сжатый газ или жидкость с относительно низкой плотностью. Коэффициент диффузии и вязкость имеют промежуточные значения между характерными для жидкостей и газов. Для большинства веществ достижение критических значений давления и температуры является достаточно сложно, поэтому многие свойства СКФ все еще неизвестны.

Особый интерес представляет область, где большая часть физических свойств среды испытывает аномальное изменение – это окрестность критической точки. Стоит отметить, что физические свойства СКФ непосредственно вытекают из структуры вещества. В случае газов и жидкостей структура вещества давно известна: хаотично движущиеся молекулы или атомы в газах; плотно упакованные молекулы в жидкостях. Однако, вопрос о структуре вещества в сверхкритическом флюиде остается открытым. В настоящее время считается, что для сверхкритического состояния можно выделить две характерные области: газо-подобные СКФ и жидкостно-подобные СКФ [15,17,76–81]. Как понятно из сформулированного определения, в одной области свойства СКФ ближе к газам, а в другой ближе к жидкостям. Однако, нет полной ясности относительно линии разделяющей эти два

состояния: она иногда называется линией Видома (Widom-line) [17,18,80,81], либо линией Френкеля (Frenkel-line) [76–79,82], а иногда определяется как «гребень» (“ridge”)[83,84]. Так или иначе, в области этой линии достигается максимум флуктуаций плотности и кластеризации СКФ[13,15,18]. В настоящей работе данная линия будет отождествляться как линия Видома. В этой области реализуется не только переход между газо-подобным и жидкостно-подобным СКФ, но также проявляется максимальная кластеризация среды. В области, находящейся на р-Т диаграмме выше линии Видома (см. Рис.3) структура вещества ближе к жидкости: размеры кластеров становятся больше, а участки пустого пространства (поры) перемещаются в среде. В области, находящейся ниже линии Видома на р-Т диаграмме, отдельные малые кластеры перемещаются в относительно пустом пространстве [15]. Положению линии Видома на р-Т диаграмме можно определить, используя тот факт, что в этой области достигается максимум флуктуации плотности, который можно выразить как [84]:

$$\frac{\langle (\Delta N_V)^2 \rangle}{\langle N_V \rangle^2} = \frac{1}{V} k_T k_B T \sim \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (4)$$

Как легко понять из этой формулы, максимальные флуктуации достигаются в случае быстрого роста плотности с давлением. На Рис.2 приведена «тепловая карта» произведения $\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$, рассчитанного исходя из данных [70].

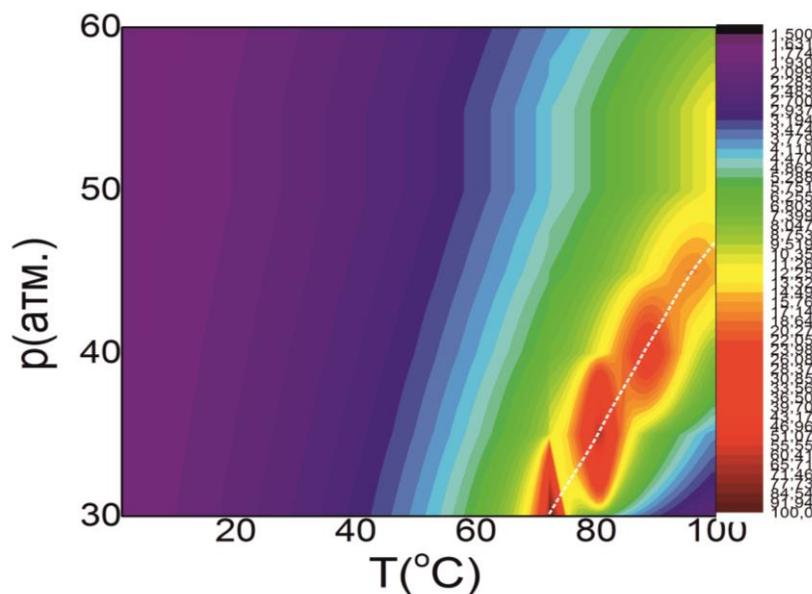


Рис. 2. «Тепловая карта» зависимости численно рассчитанного произведения

$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ в диоксиде углерода. Значения плотности получены из [70]. Белым пунктиром обозначено положение линии Видома. Цветовая шкала приведена в логарифмическом масштабе.

Рис.2 показывает, что с ростом температуры положение линии Видома смещается в сторону больших давлений от критического значения, при этом значения максимума зависимости уменьшается. Это связано с тем, что при удалении от критической точки скорость роста плотности падает. Таким образом, в отличие от газа, находящегося при высоком давлении, нелинейно-оптические свойства сверхкритического флюида могут проявлять особенности, связанные с кластеризацией среды. А это неизбежно скажется и на динамике нелинейно-оптических процессов.

1.7 УПРАВЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ В ВЕЩЕСТВЕ

Как уже отмечено выше, оптимальным диапазоном давлений, который интересен для управления нелинейно-оптическими свойствами вещества представляется область давлений близких к критическому (как выше, так и ниже критического давления). В этом диапазоне плотность среды относительно высока, но, в то же время, сохраняется возможность её плавной подстройки. Считая нелинейный показатель преломления

пропорциональным плотности, при изменении давления в диапазоне всего в пределах 10 атм. можно добиться изменения n_2 в два раза. Однако, можно отметить, что при переходе в сверхкритическое состояние будет меняться структура вещества, что должно отразиться и на физических свойствах среды. Для исследований были выбраны три газа: аргон, ксенон и углекислый газ. Ксенон и углекислый газ имеют относительно легко достижимые критические точки (CO_2 : 72.8 атм., 31.1°C; Xe: 57.5 атм. 16.6°C), в то время как критическая точка аргона (48.1 атм., -125.4°C) по температуре находится значительно ниже комнатной, поэтому переход в сверхкритическое состояние должен производиться очень плавно из-за значительного удаления критической точки по температуре. Кроме того, аргон и ксенон являются атомарными газами, и поэтому будут отсутствовать эффекты, связанные с молекулярной структурой углекислого газа.

За счет такого выбора исследуемых сред в данной работе проведены исследования нелинейно-оптических свойств сред с разными условиями проявления структуры вещества, что должно проявиться также и во влиянии этих свойств на развитие нелинейно-оптических процессов (генерация суперконтинуума, самокомпрессия лазерных импульсов), происходящих при воздействии высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов на среду.

2 ГЛАВА 2. УПРАВЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Как уже было отмечено в Главе 1, плотные газы и сверхкритические флюиды имеют сравнительно высокую плотность (см. Рис.1), а за счет варьирования давления и температуры становится возможным изменять эту плотность в широких пределах. В первом приближении можно считать, что нелинейные свойства среды будут пропорциональны ее плотности, что справедливо для идеальных газов [14,72]. Однако, при этом нельзя забывать и о том, что при переходе вещества в сверхкритическое состояние плотность и большинство других физических свойств вещества не претерпевают разрывов (т.е. они непрерывны), но при этом переход в сверхкритическое состояние изменяет структуру вещества, которое больше не может считаться газом или жидкостью. Поэтому, для заявленной выше цели по управлению нелинейно-оптическими процессами в плотных газах и сверхкритических флюидах, необходимо точно знать поведение их свойств при различных давлениях и температурах. Структура этой главы следующая: в первой части на основе литературных данных и проведенных расчетах, основанных на молекулярной динамике, дается представление об изменении структуры вещества при переходе в сверхкритическое состояние, затем описывается качественная модель влияния кластеризация среды на оптические свойства (n_2 , n) вещества, в конце производится сравнение с экспериментальными данными.

2.1 СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА ПРИ ПЕРЕХОДЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Фазовая диаграмма (p-T) диоксида углерода представлена на Рис.3. В рамках данной работы в первую очередь внимание будет уделено области суб- и сверхкритических флюидов, т.е. области давлений и температур, находящихся в непосредственной близости от критической точки. Как видно из Рис.3, для того, чтобы перейти в сверхкритическое состояние вещества, достаточно одновременно превысить критическое давление и температуру. Переход в сверхкритическое состояние вещества не сопровождается скачком плотности. Как известно из

литературных данных, в окрестности критической точки резко возрастают флуктуации плотности [84,85]. Это приводит к тому, что все измерения в окрестности критической точки будут осложнены сильным уменьшением интенсивности лазерного импульса, вызванным рассеянием света. Кроме того, точное достижение критической точки требует высочайшей стабилизации температуры и давления в кювете, поэтому в рамках проведенных экспериментов давления и температуры фиксировались либо чуть ниже, либо чуть выше критических ($\pm 2^\circ\text{C}$, $\pm 2\text{атм}$), а область этих давлений и температур обозначены штрихованной областью на Рис.3. Еще одна особенность, которая отмечена на Рис.3 – это линия Видома которая разделяет область сверхкритического состояния на области жидкостно-подобных сверхкритических флюидов, и область газо-подобных сверхкритических флюидов [15,18].

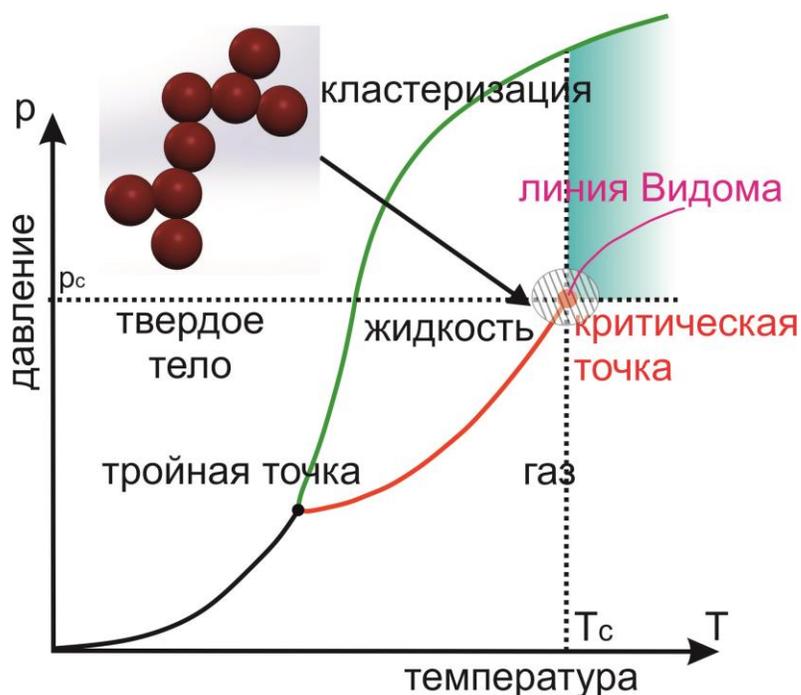


Рис. 3. Фазовая диаграмма диоксида углерода. Пунктирными линиями показаны критическое давление и температура. Голубым цветом закрашена область сверхкритического состояния вещества. Заштрихованная область обозначает область высоких флуктуаций.

На настоящий момент существует достаточно малое число экспериментальных исследований, посвященных структуре вещества при переходе от газо-подобного

СКФ к жидкостно-подобному СКФ, в основном работы направлены на компьютерное моделирование, основанное, например, на молекулярной динамике (МД), см. [82,86]. Кроме того, структура вещества в жидком и газовом состоянии хорошо известна [87], поэтому можно сделать некоторые предположения основываясь на реперных точках, данные о которых имеются в литературе. При низких давлениях ($p \ll p_{cr}$) вещество ведет себя как идеальный газ, а частицы (молекулы, атомы) движутся хаотично во всех направлениях. Молекула свободно перемещается, если на ее пути нет другой молекулы на расстоянии менее $2 \cdot r_m$, где r_m - радиус молекулы (или атома). Однако в идеальном газе часты молекулярные столкновения: порядка 10^{23} столкновения в одном кубическом сантиметре в секунду, то есть каждая молекула (или атом) сталкивается с другими - примерно 10^{10} раз в секунду [88]. Энергия столкновения высока, что не позволяет молекулам двигаться вместе после столкновения. С уменьшением объема вещества (или с увеличением плотности за счет роста давления), частицы становятся ближе друг к другу и вероятность того, что после взаимодействия они останутся рядом друг с другом растет. В результате все больше и больше энергии молекул преобразуется в вращательные и колебательные движения, поскольку им требуется меньше места, чем при поступательном движении.

В случае, если температура среды ниже критической с ростом давления произошел бы фазовый переход в жидкое состояние вещества, в котором среду можно рассматривать в качестве одной бесконечной сети кластеров [87], из-за того, что в жидком состоянии вещества, частицы расположены очень близко друг к другу.

В случае, если давление и температура превышают критические увеличение давление приведет к тому, что произойдет фазовой переход из газо-подобного СКФ в жидкостно-подобный СКФ. На линии Видима, где происходит этот фазовый переход наблюдается максимум кластеризации среды, как было показано в [15,18,81].

Подводя промежуточный итог, можно предположить, что в случае, когда среда находится в газовой фазе частицы (молекулы или атомы) двигаются независимо друг от друга, при переходе в сверхкритическое состояние вещества за счет роста плотности взаимодействие между ними становится более частым, среднее расстояние

падает. Это приводит к образованию кластеров (в основном за счет сил Ван-дер-Ваальса), которые при относительно небольших давлениях состоят из небольшого числа частиц. С дальнейшим ростом давления (при фиксированной температуре) число молекул (или атомов) в кластере растет. Максимум кластеризации достигается на линии Видома, после этого кластеры становятся больше, с ростом плотности стараясь превратится в одну бесконечную сеть кластеров, максимально приближаясь к жидкости. Таким образом, изменение структуры вещества с изменением давления не может не сказаться на оптических свойствах вещества. Далее в тексте вначале, будет приведена модель, предложенная профессором В.А. Алешкевичем в рамках выполнения работ по исследованию аномального поведения нелинейного показателя преломления в сверхкритических флюидах.

2.2 ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ СРЕДЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

В случае если молекула находится во внешнем поле с напряженностью E , то если ось наибольшей поляризуемости (например, вытянутой молекулы) составляет с полем угол ϑ , то проекция дипольного момента молекулы на направление поля равна:

$$p_E = \beta \cdot \cos^2 \vartheta \cdot E. \quad (5)$$

Для свободной молекулы $\langle \cos^2 \vartheta \rangle = 1/3$, поэтому в формуле Лоренц-Лоренца для свободных анизотропных молекул и фигурирует этот коэффициент. Можно представить кластер в виде цепи, которая содержит s молекул с различными углами ϑ . В этом случае дипольный момент кластера может быть записан в виде:

$$\vec{P}_{КЛ} = \sum_{m=1}^s \vec{p}_m. \quad (6)$$

После возведение в квадрат и усреднения по всем кластерам можно получить:

$$\langle P_{КЛ}^2 \rangle = \sum_{m=1}^s \sum_{n=1}^s \langle \vec{p}_m \vec{p}_n \rangle = \sum_{m=1}^s \sum_{n=1}^s \langle \cos \vartheta_m \cdot \cos \vartheta_n \cdot \cos(\vartheta_m - \vartheta_n) \rangle \beta^2 E^2. \quad (7)$$

В условиях термодинамического равновесия из распределения Больцмана получается выражение:

$$\langle \cos \mathcal{G}_m \rangle = \exp\left(-\frac{m}{b}\right), \quad (8)$$

где $b = \frac{a}{kT}$ - персистентная длина (число звеньев цепи), a -постоянная, характеризующая сопротивляемость цепи к изгибу. Поскольку изгибы участков цепи статистически независимы, то

$$\langle \cos \mathcal{G}_m \cdot \cos \mathcal{G}_n \cdot \cos(\mathcal{G}_m - \mathcal{G}_n) \rangle = \langle \cos \mathcal{G}_m \rangle \cdot \langle \cos \mathcal{G}_n \rangle \cdot \langle \cos(\mathcal{G}_m - \mathcal{G}_n) \rangle \quad (9)$$

$$\langle \cos(\mathcal{G}_m - \mathcal{G}_n) \rangle = \exp\left(-\frac{m-n}{b}\right) \quad (10)$$

Из последнего выражения видно, что персистентная длина является радиусом пространственной корреляции между изгибами двух разнесенных в пространстве фрагментов цепи. Тогда:

$$\langle p_{KL}^2 \rangle = \sum_{m=1}^s \sum_{n=1}^s e^{-\frac{m}{b}} e^{-\frac{n}{b}} e^{-\frac{|m-n|}{b}} \beta^2 E^2 = \sum_{m=1}^s \sum_{n=1}^s e^{-\frac{|m^2-n^2|}{b}} \beta^2 E^2. \quad (11)$$

Следовательно:

$$p_{KL} = \sqrt{\langle p_{KL}^2 \rangle} = \left[\sum_{m=1}^s \sum_{n=1}^s e^{-\frac{|m^2-n^2|}{b}} \right]^{1/2} \beta E. \quad (12)$$

Поэтому поляризуемость кластера:

$$\beta_2 = \beta \cdot \left[\sum_{m=1}^s \sum_{n=1}^s e^{-\frac{|m^2-n^2|}{b}} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

Отдельно стоит выделить два предельных случая:

Линейный кластер: $b \gg s$, $\beta_2 \approx \beta \cdot s$.

Свернутый в клубок: $b \ll s$, $\beta_2 \approx \beta \cdot s^{1/2}$.

Рассматривая кластеризованную среду в качестве бинарной смеси молекул (N_1) и кластеров (N_2), формулу Лоренц-Лоренца можно записать в виде:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{N_1 \beta}{3} + \frac{N_2 \beta_2}{4\gamma - 1} \right]. \quad (14)$$

Здесь N_1 и N_2 – концентрации отдельных молекул и кластеров, соответственно. Тогда для линейных кластеров, для которых ориентация имеет значение, $4\gamma - 1 = 3$, а для сферически симметричных (ориентация по отношению к полю не имеет значения) $4\gamma - 1 = 1$. Поскольку $N = N_1 + N_2 s$, то для молярной рефракции можно записать:

$$LL = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{(N - N_2 s) \beta}{3 m_{\text{мол}} N} + \frac{N_2 \beta s^\gamma}{m_{\text{мол}} N (4\gamma - 1)} \right]. \quad (15)$$

После перегруппировки окончательно можно получить:

$$LL = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \frac{\beta}{m_{\text{мол}}} \left[\frac{1}{3} + \frac{N_2}{N} \left(\frac{s^\gamma}{(4\gamma - 1)} - \frac{\langle s \rangle}{3} \right) \right]. \quad (16)$$

где $m_{\text{мол}}$ – масса молекулы. В сильном световом поле показатель преломления зависит от интенсивности. В этом случае показатель преломления можно записать в виде:

$$n = 1 + \frac{2\pi N \beta}{3} + \frac{4\pi N \beta^2}{45 kT} E^2 = n_0 + n_2 E^2 \quad (17)$$

В случае однородной жидкости более точное выражение для показателя преломления получается с использованием уравнения Лоренц-Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\frac{\beta}{3} + \frac{2}{45} \frac{\beta^2 E^2}{kT} \right) \quad (18)$$

Полагая $n = n_0 + \Delta n$ (где Δn – приращение показателя преломления в поле сильной световой волны) при условии $\Delta n \ll n_0$, после несложных преобразований можно получить:

$$\Delta n = \frac{4\pi}{3} N \frac{2}{45} \frac{\beta^2 E^2}{kT} = n_2 E^2 \quad (19)$$

В случае бинарной среды (кластеры и отдельные молекулы) можно записать:

$$n_2 \propto (N_1 \beta^2 + N_2 \beta_2^2) n_2 \propto N \beta^2 \left[1 + \frac{N_2}{N} (s^{2\gamma} - s) \right] \quad (20)$$

Из формул (16) и (20) следует, что молярная рефракция LL и нелинейный показатель преломления n_2 зависят от относительной концентрации N_2/N кластеров, количества s молекул в кластере, а также от формы кластеров, определяемых форм-фактором γ . Поэтому, измеряя линейный и нелинейный показатели преломления, можно сделать оценку перечисленных выше параметров, характеризующих кластеризацию среды.

Доля кластеров в окрестности линии Видома может достигать 50% [82], а среднее число частиц в кластере составляет 4-6 [89–91]. Следует подчеркнуть, что основной вклад в нелинейный показатель преломления добавляет в основном вытянутые кластеры, в то время как при $\gamma = 0,5$ агрегация кластеров не увеличивает значение n_2 . Используя формулу (20), можно ожидать увеличения n_2 на линии Видома в несколько раз, когда кластеризация максимальна [91,92]. Доля кластеров в сверхкритическом CO_2 [90,93] намного больше, чем доля в сверхкритическом Хе [89], среднее число молекул в кластере также больше в молекулярном газе. Таким образом, рост n_2 на линии Видома более значим для CO_2 , чем для Хе. В дальнейшем данная модель будет использоваться для оценки n_2 в углекислом газе исходя из компьютерного моделирования, основанного на молекулярной динамике. Такие расчеты позволяют рассчитать количество кластеров, число молекул в них, а также ориентацию кластеров (γ). После пересечения линии Видома (с ростом давления) структура СКФ меняется от массива хаотично движущихся частиц и различных кластеров к жидкостноподобной структуре, где молекулы образуют большие структуры (~ 10000 молекул) и «поры» (свободный объем) [90,94,95]. Такой фазовый переход коррелирует с максимумами или минимумами различных физических параметров СКФ, которые связаны со вторыми производными свободной энергии Гиббса. Изотермическая сжимаемость k_T также имеет экстремум в окрестности линии Видома:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (21)$$

Флуктуация числа молекул N_V в объеме V пропорциональна изотермической сжимаемости k_T [96]:

$$\frac{\langle (\Delta N_V)^2 \rangle}{\langle N_V \rangle^2} = \frac{1}{V} k_T k_B T \sim \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T, \quad (22)$$

где $\Delta N_V = N_V - \langle N_V \rangle$, $\langle N_V \rangle$ среднее число молекул; член $\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ может быть рассчитан исходя из данных, полученных из базы данных NIST [70], как уже было отмечено в Главе 1, он имеет максимальное значение на линии Видома. Параметры СКФ в окрестности критической точки флуктуируют (от пара к жидкости и в сверхкритическом состоянии) из-за неравномерных условий в кювете. Это приводит к большим флуктуациям плотности [15,97]. Такой процесс приводит и к значительному увеличению рассеяния света [98], а также к подавлению процессов филаментации и генерации суперконтинуума [99].

Таким образом, развитие процесса кластеризации в окрестности линии Видома может привести к увеличению нелинейного показателя преломления СКФ. Значение $n_2(z)$ при наличии флуктуаций плотности становится случайной функцией распределения координаты распространения z и может быть задано в виде:

$$n_2(z) = \bar{n}_2 + \delta n_2 \quad (23)$$

где \bar{n}_2 – среднее значение, δn_2 – случайные флуктуации показателя преломления.

Поэтому нелинейный фазовый сдвиг также будет случайным; он имеет максимальное значение для центра лазерного импульса (с интенсивностью I_0) и равен:

$$\varphi_{\max} = -L \frac{\omega_0}{c} \frac{\bar{n}_2}{n_0} I_0 - \frac{\omega_0}{c} \frac{I_0}{n_0} \int_0^L \delta n_2(z) dz = \bar{\varphi}_{\max} + \delta \varphi_{\max} \quad (24)$$

где $\bar{\varphi}_{\max}$ - среднее значение фазового набега, $\delta \bar{\varphi}_{\max}$ - случайные флуктуации фазы, ω_0 - частота лазерного импульса, c – скорость света, L - длина среды.

Вводя корреляционную функцию,

$$\gamma(z_1, z_2) = \langle \delta n_2(z_1) \delta n_2(z_2) \rangle = \sigma_n^2 \exp\left(-\frac{(z_1 - z_2)^2}{z_0^2}\right) \quad (25)$$

где z_0 - типичный размер микронеоднородностей, σ_n^2 - дисперсия флуктуаций, можно получить:

$$\langle \delta \bar{\varphi}_{\max}^2 \rangle = \left(\frac{\omega_0 I_0}{c n_0} \right)^2 \iint \langle \delta n_2(z_1) \delta n_2(z_2) \rangle dz_1 dz_2 = \frac{\sqrt{\pi} \sigma_n^2 z_0}{\bar{n}_2^2 L} \bar{\varphi}_{\max}^2. \quad (26)$$

Поэтому:

$$\frac{\sigma_n^2}{\bar{n}_2^2} = \frac{\langle (\delta \rho)^2 \rangle}{\rho^2} = \frac{k_T k_B T}{z_0 s}, \quad (27)$$

где $z_0 s$ объем СКФ, через который прошел лазерный импульс (s - площадь сечения), таким образом, можно получить [100]:

$$\langle \delta \varphi_{\max}^2 \rangle = \frac{\sqrt{\pi} k_T k_B T}{s L} \bar{\varphi}_{\max}^2 \quad (28)$$

Исходя из вышеперечисленного, можно сделать вывод, что в окрестности критической точки флуктуации нелинейного набега фазы будут очень велики, за счет того, что k_T увеличится многократно. Кроме того, при критическом давлении интенсивность прошедшего лазерного излучения экспоненциально падает из-за сильного рассеяния. Интенсивность уменьшается тем больше, чем температура ближе к критическому значению [101].

2.3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ РАСЧЕТА НЕЛИНЕЙНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

С быстрым развитием компьютерных технологий и современных методов квантовой химии, таких как зависящая от времени теория функционала плотности (DFT), можно моделировать значения β (поляризуемости) изолированных молекул со значительной точностью. Тем не менее, такой подход не подходит для расчета нелинейной поляризуемости сверхкритических сред за счет того, что именно кластеризация среды вносит существенный вклад в нелинейный показатель преломления, поэтому необходимо учитывать коллективную динамику ансамбля молекул в среде. Поэтому в данной работе использовались технологии компьютерного моделирования молекулярной динамики (МД) для подробного описания свойств СКФ.

МД широко используется при изучении растворов, биологических систем, химических реакций и свойств различных веществ в качестве важного дополнительного инструмента расчета. МД также используется для изучения нелинейно-оптических свойств молекул в органических растворах и полимерных материалах [102–106]. В [104], например, описаны свойства гиперполяризуемости азобензольных дендримеров в хлороформе, в [103] линейные и нелинейно-оптические свойства жидкого бензола, и влияние поляризации электрического поля на нелинейно-оптические свойства молекул в полимере. [102,105,106].

В моделировании каждая из N частиц (атомов) рассматривается как материальная точка, а уравнения Ньютона для каждого атома имеют вид:

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_j F_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_j \sum_k F_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (29)$$

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i, \quad (30)$$

где v_i , r_i , m_i – скорость, координата и масса i -го атома, F_2 - сила, описывающая парные взаимодействия между атомами, F_3 описывает взаимодействия трех тел и т.д. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия моделируются классическим молекулярным силовым полем, которые можно записать как [107]:

$$E = \sum_{i < j} \left(\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \right) \quad (31)$$

где R_{ij} – расстояние между i -ым и j -ым атомом, A и B параметры потенциала Леннарда-Джонса, а q – парциальный заряд (partial charge) атома. Геометрия молекулы диоксида углерода в компьютерном моделировании фиксировалась (молекула диоксида углерода считалась жесткой - rigid). В моделировании использовался потенциал, предложенный в [108] (Rigid CO2 TraPPE model). В рамках данной модели атомы углерода и кислорода обладают парциальными зарядами 0.7 (O) и -0.35 (C). Моделирование проводилось с помощью пакета LAMMPS [107] для 10000 молекул с периодическими граничными условиями. Молекулярная динамика дает информацию о

расположении каждой молекулы, её скорости и потенциала взаимодействия. При моделировании использовался следующий алгоритм. На начальном этапе создавалась ячейка, в которой размещались 10000 молекул (скорости и положение случайны). Затем производилась моделирование 20000 шагов (шаг по времени 1 фс) при условии сохранения числа частиц, давления и температуры (npt-расчет). На каждом шаге производилась минимизация потенциала взаимодействия. В результате производилась первичная подстройка к заданным условиям из исходного случайного состояния системы. После проведения первой части моделирования (первые 20000 шагов), для увеличения точности производилось моделирование еще 20000 шагов с меньшим временным интервалом (0.1 фс). При таком выборе числа шагов система гарантированно достигала равновесного состояния, при котором среднее давление и температура в расчетной ячейке оставались неизменными. Для проверки корректности моделирования определялась плотность диоксида углерода и сравнивалась с табличными данными [70]. В случае, если точность определения плотности находилась в пределах 1%, данные полученные с помощью МД обрабатывались, чтобы определить значение n_2 . Для расчета нелинейного показателя преломления использовалась модель, представленная в предыдущем параграфе. В рамках модели, исходя из положения молекул, рассчитывалось число кластеров, их размер и форма. В расчетах считалось, что молекула находится в кластере, если расстояния между двум частицами меньше $0.7A$ (размер молекулы углекислого газа $\sim 3.2A$). Выбор такого размера обусловлен требованиями достижения максимального числа кластеров в окрестности линии Видома [100]. После того, как размер и структура кластеров были определены, нелинейный показатель преломления рассчитывался с использованием из модифицированной формулы (20). В ней вместо усреднения рассчитывалась сумма вкладов от отдельных молекул и кластеров:

$$n_2 \propto \sum_m \beta^2 + \sum_c \beta^2 s^{2\gamma}, \quad (32)$$

где первое суммирование ведётся по всем некластеризованным молекулам, а второе по всем кластерам, s – число молекул в кластере. Параметр формы - γ рассчитывался как:

$$\gamma = 0.5 + 0.5 \frac{\max(L_x^2, L_y^2, L_z^2)}{L_x^2 + L_y^2 + L_z^2}, \quad (33)$$

где L_x, L_y, L_z – размеры кластера вдоль соответствующей оси, $\max(L_x, L_y, L_z)$ – наибольший из трех параметров. Таким образом, максимальное значение параметра формы равнялось 1, а минимальное порядка 0.66 для кластеров близких по форме к сферической. В расчетах, с использованием формулы (32), рассчитывалась величина $\sum_m \beta^2 + \sum_c \beta^2 s^{2\gamma}$. Итоговое значение n_2 было умножено на коэффициент пропорциональности (не зависящий ни от давления, ни от температуры), который был извлечен из сравнения с экспериментальными значениями n_2 .

Для расчета функции Лоренца-Лоренца использовалась следующая формула:

$$LL \propto \frac{1}{3} \sum_m \beta + \sum_c \beta \frac{s^\gamma}{(4\gamma - 1)}, \quad (34)$$

которая является модификацией формулы (16). Как и в случае нелинейного показателя преломления, полученное из формулы (33) и результатов численного моделирования значение нормировалось на коэффициент, не зависящий ни от температуры, ни от давления, который вычислялся исходя из экспериментальных данных.

Отдельно стоит отметить методику расчета погрешностей, для их расчета производилось 10 расчетов параметров с разными (случайными) начальными условиями. После этого высчитывалось среднее значение, а также среднеквадратичное отклонение от него.

В заключении данного пункта нужно отметить, что проведенное численное моделирование позволило не только получить данные о структуре вещества при разных давлениях и температурах, но и качественно описать зависимость нелинейных свойств среды от структуры вещества.

2.4 РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Как уже было указано выше, численное моделирование, основанное на молекулярной динамике, может дать представление о структуре вещества для всего диапазона исследуемых давлений (за исключением критической точки). Примеры визуализации результатов компьютерного моделирования приведены на Рис.4.

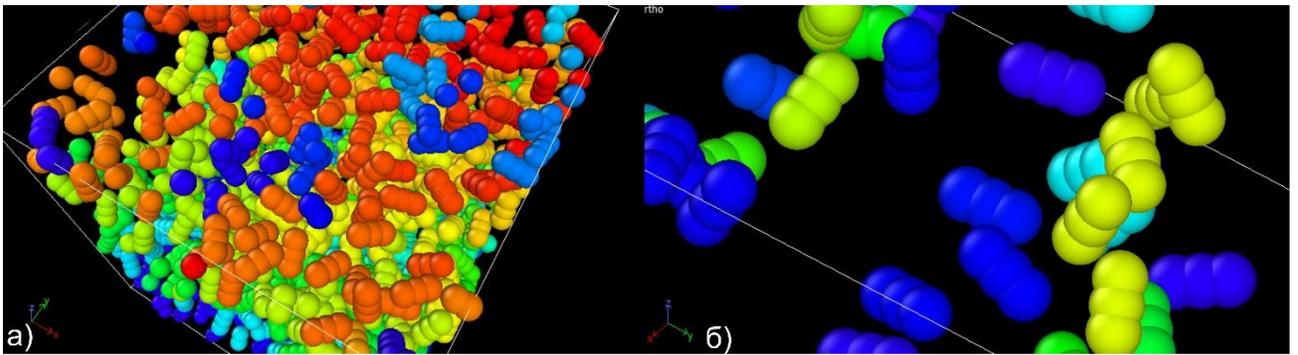


Рис. 4. Пример визуализации результатов молекулярной динамики диоксида углерода при давлении 80 атм. (а) и 10 атм. (б), температура 33.5°С. Разным цветом обозначены разные группы кластеров.

Для расчета функции Лоренца-Лоренца, а также нелинейного показателя преломления из формул (34) и (32) необходимо знать количество кластеров, а также число молекул в них. Как следует из Рис.5, кластеры практически не образуются при низких давлениях ($p < 30$ атм.). Это связано с тем, что структура вещества близка к идеальному газу и кинетические энергии молекул весьма высоки. Хотя даже в таком случае существует вероятность, что молекулы окажутся близко друг к другу с небольшой энергией с тем, чтобы энергия межмолекулярного взаимодействия позволила образовать малый кластер. Как видно из Рис.6а, в число молекул в таком кластере редко превышает 3, находясь на среднем уровне $\langle s \rangle = 2.1-3$. При увеличении давления, уменьшается расстояние между молекулами за счет роста плотности. Это ведет к тому, что кластеры образуются на постоянной основе (вероятность их образования резко возрастает), и среднее число молекул в кластере стремится к 6. Следует отметить, что при этом кластеров меньшего размера все еще больше.

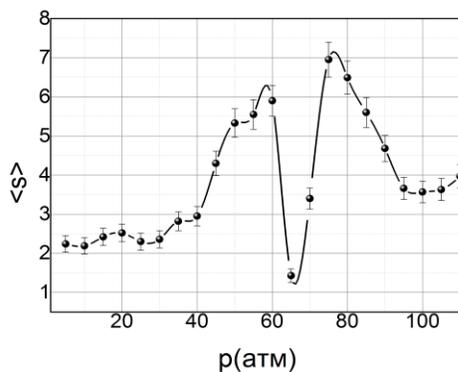


Рис. 5. Среднее число молекул в кластере в диоксиде углерода при температуре 33.5°C.

Рост давления до достижения критической точки практически не меняет структуру вещества (см. Рис.6б и Рис.6в), приводя только к увеличению среднего размера кластера (см. Рис.5).

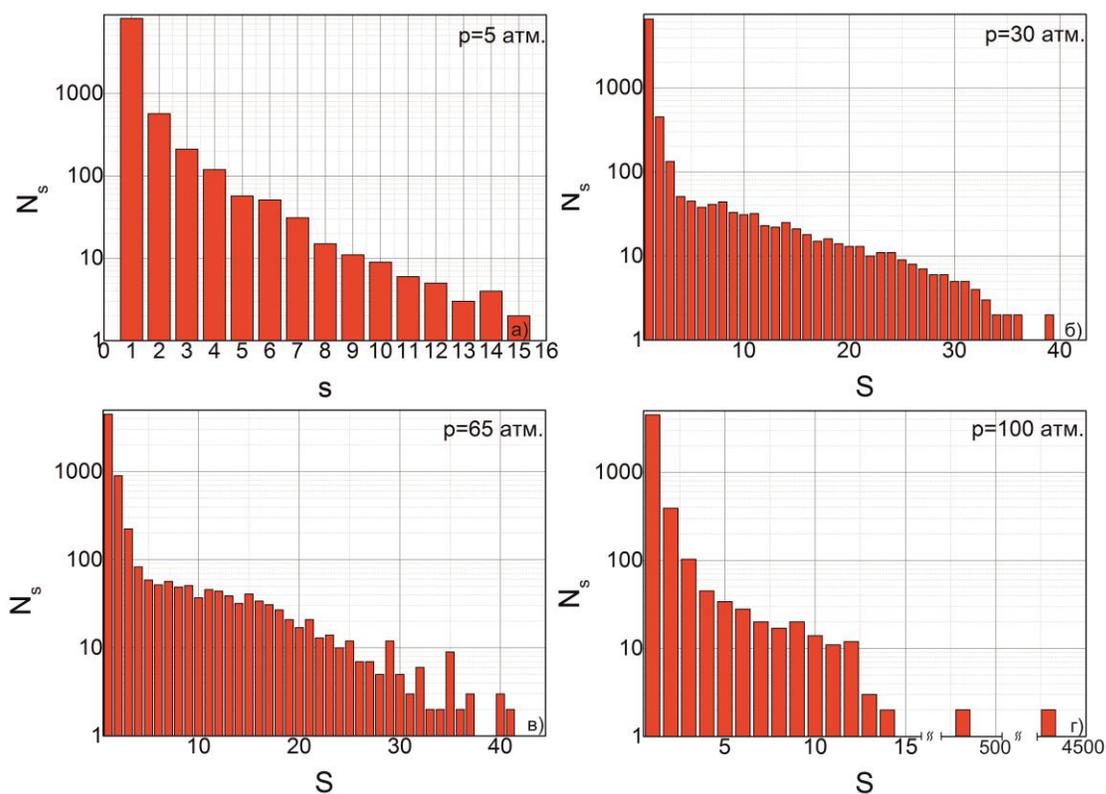


Рис. 6. Гистограмма распределения числа кластеров (логарифмический масштаб) в зависимости от числа молекул в нем в диоксиде углерода при температуре 33.5°C.

При приближении давления к критическому резко возрастают флуктуации плотности (см.Рис.7), что не дает устойчиво образовываться кластерам и наблюдается практически полное их отсутствие (см. Рис.5). При переходе через критическое давление средние число частиц в кластере растет, достигая максимума в окрестности линии Видома (см.Рис.5). При дальнейшем повышении давления значительная (до половины всех молекул) часть молекул образует несколько (1-5) очень больших кластеров (суперкластеров) размером более 500 молекул (см. Рис.6г). Такой кластер не вносит значительного вклада в нелинейный показатель преломления из-за того, что он симметричен (размеры вдоль трех осей примерно одинаковы), за счет этого параметр формы γ близок к 0.5, а, значит, не дает вклад в увеличение нелинейного показателя преломления.

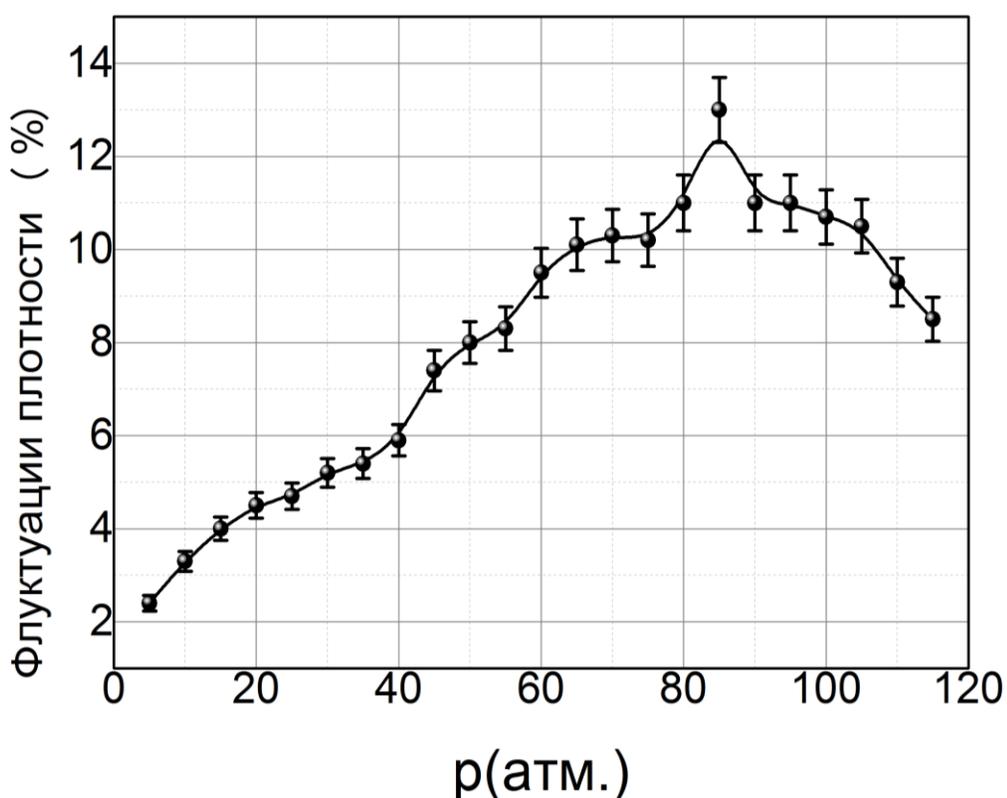


Рис. 7. Зависимость среднеквадратичного значения флуктуаций плотности от давления в диоксиде углерода при температуре 33.5°C.

В рамках проведенных исследований, исходя из результатов МД, были рассчитаны флуктуации плотности. Для этого рассчитывалось количество молекул в

каждой кубической ячейке размером 10 ангстрем, на которые разделялась область моделирования. После этого рассчитывалось средняя плотность и среднеквадратичное отклонение. Рис.7 показывает, что максимум флуктуаций плотности приходится на линию Видома. При дальнейшем увеличении давления флуктуации начинают спадать, при этом оставаясь на уровне выше, чем в газовой среде при высоких давлениях.

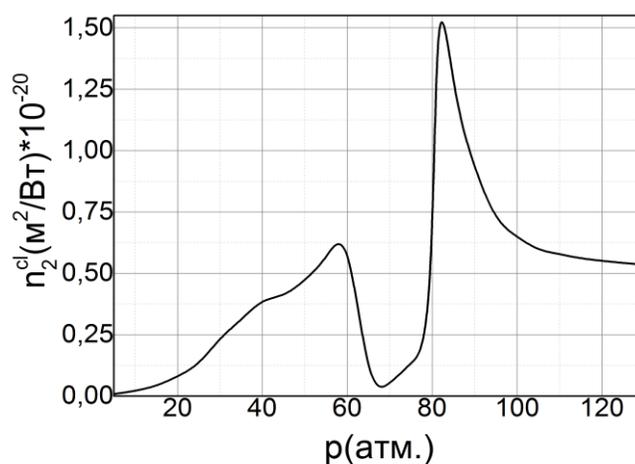


Рис.8. Зависимость кластерной части нелинейного показателя преломления в диоксиде углерода при температуре 33.5°C.

Используя формулу (32), можно рассчитать величину нелинейного показателя преломления. В данной формуле содержится два слагаемых, первое из которых отвечает за вклад некластеризованных молекул, второе - за вклад всех кластеров в нелинейный показатель преломления. На Рис.8 показана зависимость «кластерной части» нелинейного показателя преломления от давления. Как и в случае зависимости среднего числа кластеров от давления, в окрестности критического давления наблюдается резкое падение нелинейного показателя преломления, за счет уменьшения среднего числа частиц в кластере. Линии Видома соответствует максимум, отвечающий локальному максимуму среднего числа частиц в кластере (см. Рис.5). Значительное превышение «кластерной части» нелинейного показателя преломления во втором максимуме над «кластерной части» в первом максимуме (см. Рис.8) связано со значительным ростом плотности в окрестности критического

давления. Однако, при давлениях выше линии Видома рост плотности компенсируется увеличением размера «суперкластеров» (см. Рис.6), которые, как уже отмечалось, является относительно симметричными (параметр $\gamma \sim 0.5$), в результате чего кластерный вклад в нелинейный показатель преломления выходит на насыщение. Таким образом, максимальный вклад кластеров в нелинейный показатель преломления достигается в окрестности линии Видома, а минимальный в окрестности критической точки и малых (<30 атм.) давлениях.

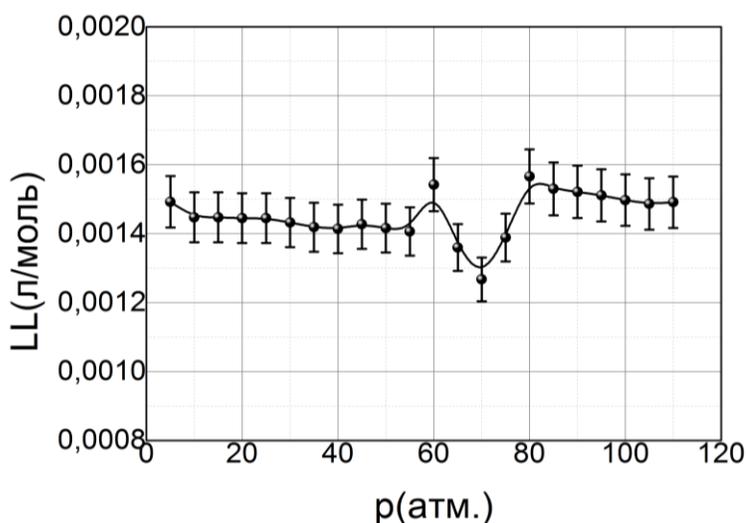


Рис.9. Зависимость, полученная из результатов компьютерного моделирования, молярной рефракции (функции Лоренца-Лоренца) от давления в диоксиде углерода при температуре 33.5°C.

Для оценки изменения структуры вещества можно использовать изменение молярной рефракции (функции Лоренца-Лоренца). На Рис.9 приведена зависимость, рассчитанная исходя из результатов молекулярной динамики для диоксида углерода при температуре 33.5°C. Данная зависимость отражает эволюцию структуры вещества в диоксиде углерода с изменением давления, а именно максимумы зависимости молярной рефракции с давлением совпадают с максимумами в зависимости среднего размера кластеров от давления. Минимум же молярной рефракции приходится на критическое давление, где кластеризация минимальна.

Подводя промежуточный итог можно сделать следующие выводы:

- 1) структура вещества диоксида углерода претерпевает изменение в нескольких областях: в окрестности критической точки и линии Видома, а также в субкритической области ($0.9p_{cr}$);
- 2) модификация структуры вещества должно существенным образом оказывать влияние на оптические и нелинейно-оптические свойства среды; в зависимости нелинейного показателя преломления и функции Лоренца-Лоренца от давления должны быть выражены два максимума и один минимум, соответствующий критическому давлению

2.5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты проводились с использованием излучения фемтосекундной хром-форстеритовой (Cr:Forsterite) лазерной системы, работающей на длине волны $\lambda = 1240$ нм, с частотой повторения 10 Гц, типичная длительность импульса составляла 200-230 фс, а энергия лазерного импульса могла достигать 2мДж. В экспериментах энергия лазерного импульса варьировалась полуволновой пластиной и призмой Глана. Входная энергия импульса контролировалась германиевым фотодетектором (Thorlabs PDA50B); энергия лазерного импульса подбиралась таким образом, чтобы при наибольшем из используемых давлений не происходила филаментация; начало процесса филаментации определялся по изменению профиля интенсивности на ПЗС-камере (радиус лазерного луча уменьшается, и при генерации филамента наблюдалась яркая коническая эмиссия). Коллимированный лазерный пучок проходил через сверхкритическую кювету с исследуемой средой. Сверхкритическая кювета (оптический путь 11,6 см, давление до 150 атм., температура до 80 °С) сделана из нержавеющей стали с оптическими кварцевыми окнами толщиной 5 мм. Температура и давление в ячейке измерялись термопарой и датчиком давления (ОВЕН-1000) соответственно. Точность измерения температуры и давления составляла 0,1°С и 0,1 атм. соответственно. Делитель пучка использовался для разделения исходного

излучения на два канала (30:70). Лазерный импульс в первом канале распространялся через кювету, и его спектр измерялся ИК-спектрометром (Solar SDH-IV). Второй импульс генерировал вторую гармонику в кристалле ВВО и смешивался с первым импульсом в кристалле KDP, давая сигнал суммарной частоты на длине волны 413 нм, который был измерен с помощью ФЭУ (Hamamatsu). Оптический путь между каналами (увеличение давления среды увеличивает оптический путь импульса в первом канале) изменялся парой зеркал, размещенных на моторизированной подвижке. В результате разность положения максимумов сигнала суммарной частоты давала разность оптического пути в каналах (см. Рис. 10), что позволяло измерить показатель преломления среды.

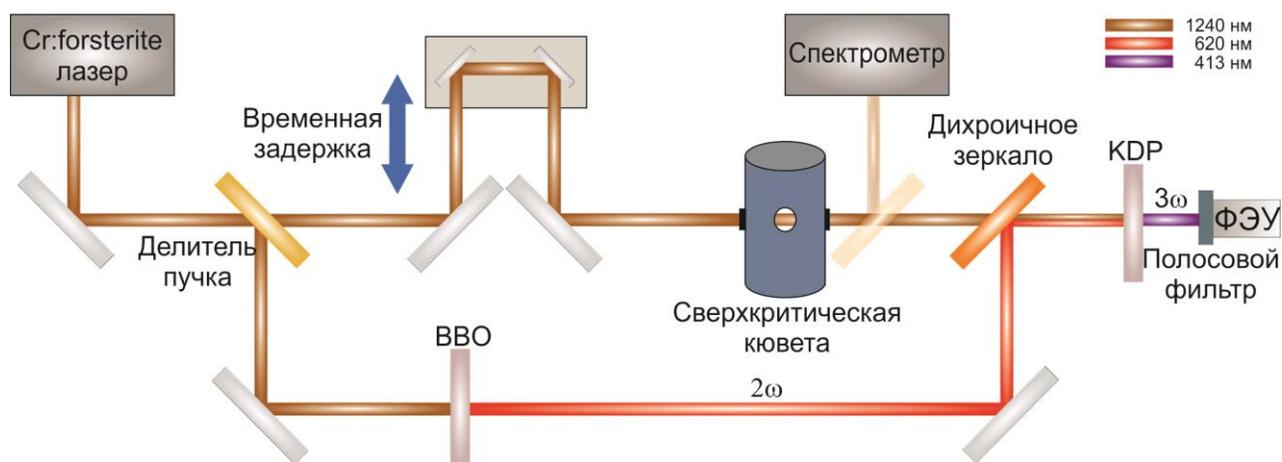


Рис. 10. Схема экспериментальной установки.

Для измерения нелинейного показателя преломления (n_2) был использован метод, основанный на измерении спектрального уширения импульсов, прошедших через среду с Керровской нелинейностью [109]. После прохождения нелинейной среды с известным Керровским откликом спектр лазерных импульсов уширяется за счет фазовой самомодуляции. Уширения спектра для Гауссова спектрально ограниченного импульса согласно [110] определяется как:

$$\frac{\Delta\omega_{out}}{\Delta\omega_{in}} = \left(1 + \frac{4}{3\sqrt{3}}\right) \bar{\phi}_{max}^2 \quad (35)$$

$$\Delta\omega_{rms}^2 = \langle(\omega - \omega_0)^2\rangle - \langle(\omega - \omega_0)\rangle^2 \quad (36)$$

$$\langle (\omega - \omega_0)^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^n I(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega} \quad (37)$$

где $\Delta\omega_{\text{out}}$ и $\Delta\omega$ - среднеквадратичная спектральная ширина выходного и входного импульсов; $\bar{\varphi}_{\text{max}}$ - фазовый сдвиг импульса после прохождения нелинейной среды, выраженный формулой (24). Поэтому, измеряя спектр исходного лазерного импульса и его спектр после прохождения через нелинейную среду в слабо нелинейном режиме при известной интенсивности лазерного излучения, можно определить нелинейный показатель преломления n_2 . Стоит отметить, что все измерения производились при фиксированной энергии. При малых давлениях уширение импульса было не слишком велико, что приводило к большим погрешностям в измерениях, проведенных при давлениях до 10 атм. Стоит отметить, что измерения спектрального уширения осложнены в окрестности критического давления из-за резкого увеличения рассеяния.

2.6 ИЗМЕРЕНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ ЭНЕРГИИ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

В экспериментах, связанных с определением нелинейного показателя преломления плотных газов и сверхкритических флюидов, первой целью было нахождение типичных значений флуктуации энергии лазерного импульса, прошедшего через среду в сверхкритическом состоянии - так как флуктуации плотности могут значительным образом оказывать влияние на процесс филаментации [111]. Флуктуации интенсивности лазера измерялись как среднеквадратичное значение интенсивности для 100 точек во всем диапазоне изменения давлений Хе и CO_2 . В экспериментальной зависимости поведения флуктуаций энергии лазерного импульса присутствует пик, соответствующий переходу в сверхкритическое состояние вещества (31.04°C , 72.8 атм. для CO_2 и 16.6°C , 57.6 атм. для Хе). Однако, эксперименты показали, что в зависимостях флуктуаций энергии лазерного импульса от давления наблюдается и второй пик (для всех случаев, кроме CO_2 , находящегося при 33.5°C), см. Рис.5а. Этот пик, соответствует области линии Видома и с ростом

температуры смещается в сторону высокого давления (см. Рис.11) [15,84], что хорошо соответствует теоретическим предсказаниям (см. Главу 1, Рис.2). Как уже обсуждалось в Главе 1, в сверхкритической области существуют две зоны с наибольшими флуктуациями: в окрестности критической точки и в окрестности линии Видома. В первой зоне такие флуктуации ведут к резкому увеличению рассеяния. Во второй - флуктуации есть результат структурного перехода от газо-подобного СКФ к жидкостно-подобному СКФ. Это картина отвечает нашими экспериментальными данными.

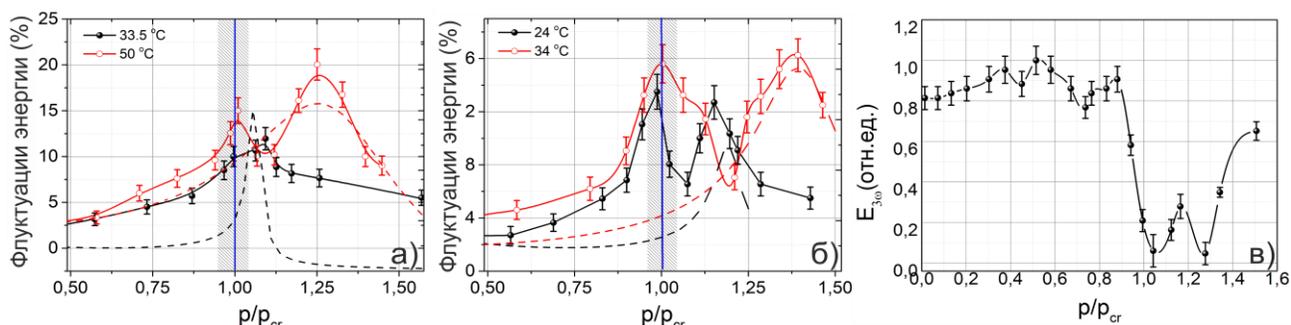


Рис. 11. Зависимость среднеквадратичных флуктуаций энергии лазерного импульса (RMS) от давления в (а) CO_2 и (б) Xe при различных температурах. Пунктирная линия - результат расчета по формуле (11). Заштрихованная область показывает интервал давлений, где определение n_2 затруднено. Линия Видома соответствует второму максимуму. Синяя вертикальная линия показывает критическое давление. (в) Зависимость сигнала суммарной частоты от давления в диоксиде углерода при температуре $33.5^\circ C$.

Отсутствие второго пика в случае сверхкритического CO_2 при $33,5^\circ C$ является результатом совпадения при этой температуре критической давления и линии Видома. Это приводит к перекрытию двух пиков, как следует из деталей, приведенных на Рис.11. Полученные данные хорошо коррелируют с зависимостью энергии, генерируемого в кросс-корреляторе сигнала суммарной частоты, от давления. В точках, где флуктуации максимальны, возрастает рассеяние, что приводит к уменьшению амплитуды лазерного импульса, прошедшего через среду, а также уменьшению пространственной когерентности лазерного импульса. В совокупности это приводит к уменьшению сигнала суммарной частоты (см. Рис.11 в). В зависимости

наблюдается два минимума: первый соответствует критическому давлению, второй линии Видома. В других областях давлений можно считать, что энергия прошедшего через кювету лазерного импульса не изменяется в режиме слабой нелинейности.

2.7 ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

В диссертационной работе были проведены специальные эксперименты по измерению временных характеристик лазерного импульса (см. Главу 4), прошедшего через сверхкритическую кювету. В этих экспериментах основное излучение, прошедшее через СКФ, смешивалось со своей второй гармоникой в кристалле KDP, что давало кросскорреляционную функцию. Изменяя временную задержку, было определено изменение оптического пути при изменении давления. Зная показатель преломления при 1 атм., из этих данных легко восстановить изменение показателя преломления с давлением. Измеренные значения n во всех областях давления для CO_2 и Хе приведены на Рис.12.

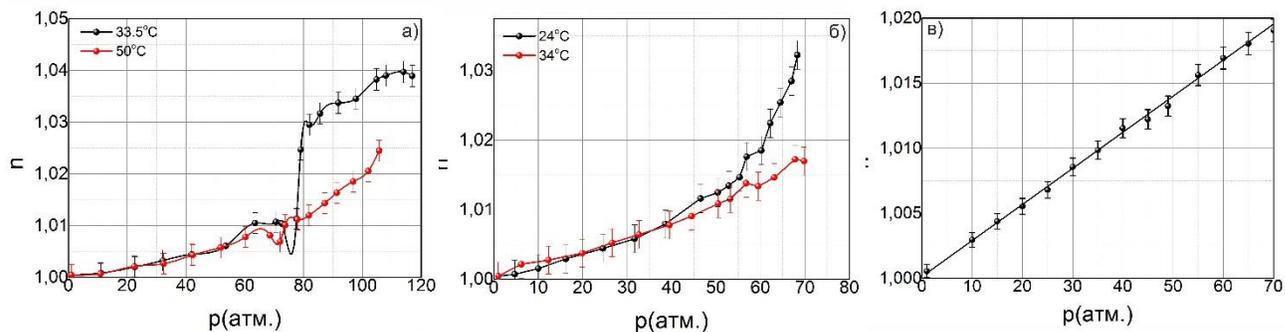


Рис. 12. Зависимость линейного показателя преломления (n) от давления в CO_2 (а), в Хе (б) и в Ar (в) при разных температурах.

Принимая во внимание тот факт, что линейный показатель преломления пропорционален плотности (Рис.12), можно сделать вывод (за исключением области критического давления), что экспериментальные данные могут быть аппроксимированы как $n \sim \rho$ (p). В критической области, где рассеяние света велико [97], происходит фазовый переход (не мгновенно из-за неравномерности нагрева ячейки), поэтому оптический путь в этой области изменяется (уменьшается) [112]. Это приводит к сильной зависимости n от давления p (см. Рис.12). Однако, пересечение по изотерме линии Видома не приводит к изменению показателя преломления, поскольку

отсутствует изменение плотности флюида, который является относительно однородным во всей кювете. В случае аргона величина показателя преломления прямо пропорциональна давлению за счет того, что $n = n_0 + \alpha p$ (где α – коэффициент пропорциональности, не зависящий от давления), а значит и $n^2 = n_0^2 + 2\alpha n_0 p$.

2.8 ИЗМЕРЕНИЕ МОЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ СКФ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

Из-за уменьшения свободного объема при сжатии (увеличении давления) движение молекул ограничивается и начинает трансформироваться в другие типы движения (например, вращение), которые требуют меньше места. Одновременно часть внешнего движения молекул трансформируется в их внутреннее движение, то есть происходит смещение электронов (электронная поляризация) и изменение длин и углов химических связей (поляризация атомов). Как правило, основной вклад в молярную поляризацию обусловлен смещением электронов (90-95%) и лишь несколько процентов (5-10%) обусловлено самим смещением атомов [88]. Высокая молярная поляризация означает, что размер самой молекулы увеличивается за счет смещения ее электронов и атомов. Молярная рефракция может быть представлена в виде: а) функции Лоренца-Лоренца, т.е.

$$LL = (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \rho \quad (38)$$

где n - показатель преломления, а ρ - плотность вещества и б) функции Клаузиуса-Мосотти с использованием данных диэлектрических постоянных. Функция Лоренца-Лоренца была рассчитана исходя из формулы (24), где использовались экспериментально измеренный показатель преломления и табличное значение плотности [70].

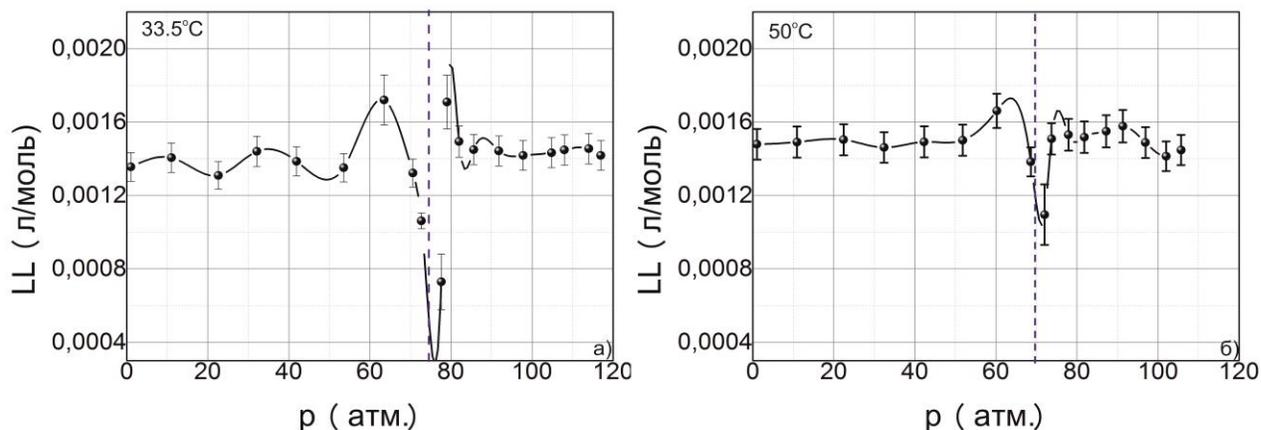


Рис. 13. Зависимость функции Лоренца-Лоренца от давления в диоксиде углерода при температуре 33.5°C (а) и 50°C (б). Синей пунктирной линией обозначено критическое давление.

Так как были проведены измерения абсолютного показателя преломления, то на их основе была рассчитана функция Лоренца-Лоренца (см. Рис.13). На Рис.13 можно выделить области, когда функция Лоренца-Лоренца (ФЛЛ) постоянна, это область, находящаяся при давлениях значительно ниже критического, и область находящейся на р-Т диаграмме выше линии Видома. В зависимости ФЛЛ от давления можно выделить два максимума и минимум. Минимум соответствует критической точке, а второй максимум линии Видома. Первый максимум соответствует давлениям порядка 65 атм. для диоксида углерода. Экстремумы ФЛЛ соответствуют преобразованиям структуры вещества. Первый экстремум, как было показано компьютерным моделированием с использованием МД, вызван локальным максимумом среднего количества молекул в кластере. Второму экстремуму (минимуму) соответствует фазовый переход газ=> СКФ, а третий экстремумам является индикатором прохождения линии Видома (газо-подобный СКФ=> жидкостно-подобный СКФ).

С ростом разницы между текущей температурой и критической температурой скачок функции Лоренца-Лоренца сглаживается, и в случае аргона ($\Delta T > 100^\circ\text{C}$) уже практически незаметен (см. Рис.14). Это связано с тем, что с ростом температуры СКФ становится все ближе к газу по своей структуре, а линия Видома сдвигается в область высоких давлений, не достижимых в проводимых экспериментах. За счет

этого переход газ=> СКФ практически не меняет структуры вещества и ФЛЛ не «чувствует» этого изменения. Наиболее ярко же скачок ФЛЛ наблюдается вблизи критической температуры. Как отмечено в [88] это связано с изменением структуры вещества. В случае линии Видома это вызвано максимальной кластеризацией вещества. При этом важно отметить, что непосредственно показатель преломления не испытывает скачка в окрестности линии Видома, так как в первую очередь он зависит в основном от плотности вещества. Еще одним вариантом интерпретации полученных данных является следующий. Так как, в целом, отличие показателя преломления от 1 невелико его можно представить в виде:

$$n = 1 + \Delta n \quad (39)$$

Таким образом ФЛЛ можно переписать в виде (пренебрегая $(\Delta n)^2$):

$$LL = \frac{2\Delta n}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} \sim \frac{\Delta n}{\rho} \quad (40)$$

Исходя из этой формулы можно заключить, что ФЛЛ показывает отличие показателя преломления молярного объема от 1. И если в зависимости линейного показателя преломления от давления изменение фазы вещества проглядывается слабо, то за счет перехода к малым (Δn) величинам можно обнаружить влияние структуры вещества на её оптические свойства.

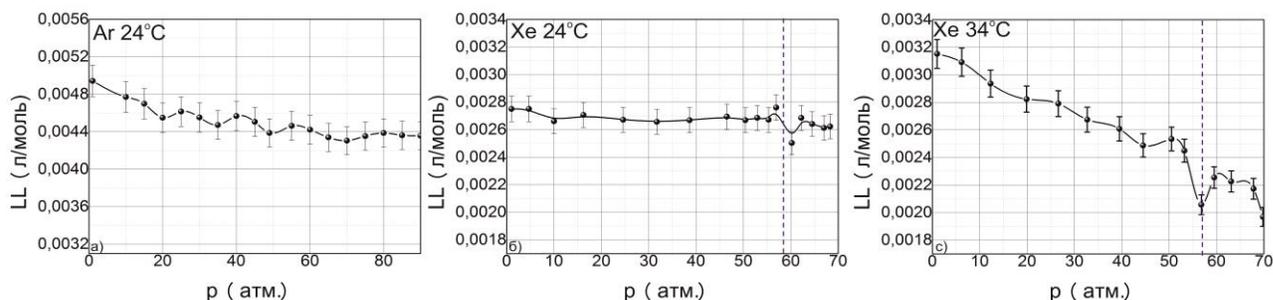


Рис. 14. Зависимость функции Лоренца-Лоренца от давления в аргоне (а) и ксеноне (б, с) при температуре 24°C (а, б) и 34°C (б). Синей пунктирной линией обозначено критическое давление.

В случае благородных газов такая яркая зависимость ФЛЛ от состояния вещества не наблюдается (см. Рис.14). И если в случае ксенона переход в сверхкритическое состояние вещества еще отражается на ФЛЛ в виде резкого уменьшения, то, как уже было отмечено выше, в аргоне переход в СКФ незаметен. Переход через линию Видома (вдоль изотермы) также практически не изменяет ФЛЛ (в пределах ошибок). Такое существенное отличие от диоксида углерода связано с атомарной структурой благородных газов, из-за которых взаимодействие между атомами благородных газов меньше, чем между молекулами диоксида углерода. Таким образом, в такой среде образование кластеров должно происходить менее интенсивно.

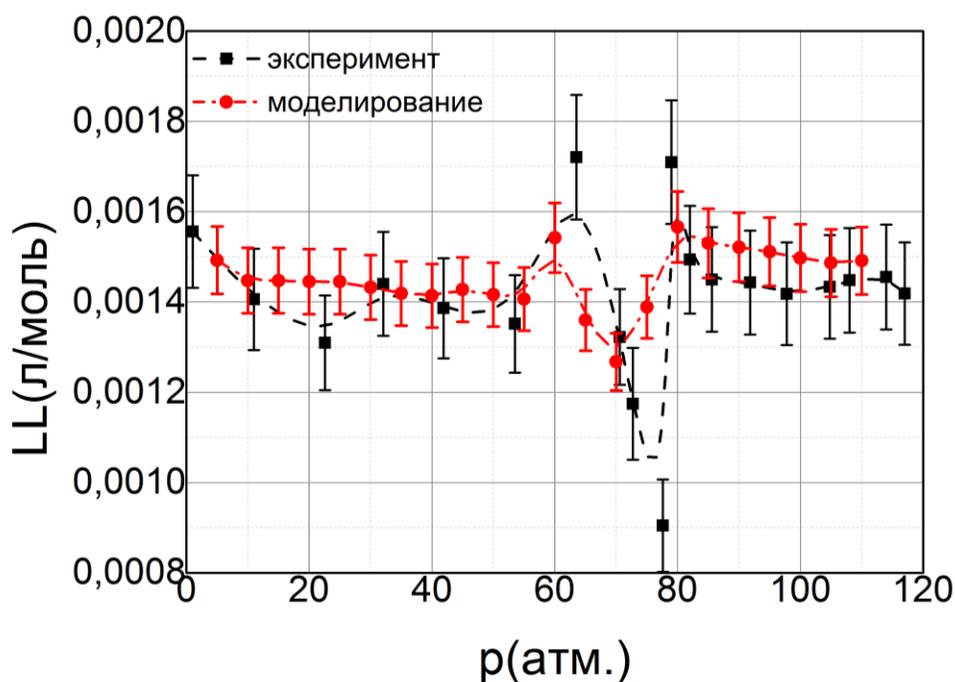


Рис. 15. Зависимость функции Лоренца-Лоренца от давления в диоксиде углерода при температуре 33.5°C.

Как следует из Рис.15, рассчитанная с помощью компьютерного моделирования, ФЛЛ хорошо соответствует эксперименту. Как уже было отмечено выше, в обеих зависимостях выражены три экстремума. Однако в экспериментальных

графиках они выражены более ярко. Это может быть вызвано тем, что флуктуации, возникающие вблизи критической точки и линии Видома, изменяют оптический путь лазерного импульса, проходящего через кювету, тем самым влияя на измеряемый показатель преломления среды, который впоследствии используется для вычисления функции Лоренца-Лоренца.

2.9 ИЗМЕРЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Одной из основных целей проведенных экспериментов было определение нелинейного показателя преломления (n_2) в различных состояниях вещества. Исходя из уравнения (20) в окрестности линии Видома нелинейный показатель преломления должен возрасти за счет кластеризации среды, что приводит к существенному уширению спектра лазерного импульса (за счет Керровской фазовой самомодуляции). Это подтверждается экспериментальными данными (см. Рис. 16). В областях, где кластеризация не играет существенной роли и флуктуации плотности не являются существенными, пропорциональная зависимость все еще применяется для грубой оценки нелинейных свойств. В областях, где структура вещества стабильна, и кластеризация невелика, доля кластеров N_2/N в формуле (20) мала, а $n_2 \sim N\beta_2 \sim \rho$. Исходя из экспериментальных данных пропорциональная зависимость сохраняется в двух областях давления в CO_2 : 1) 1-30 бар, где $n_2 \sim (0,9 \pm 0,2) * \rho$ ($\text{м}^5 / (\text{Вт} * \text{кг})$) и 2) 90-150 бар, где $n_2 \sim (0,8 \pm 0,2) * \rho$ ($\text{м}^5 / (\text{Вт} * \text{кг})$). Для Хе эти области составляют 1) 1-35 бар, где $n_2 \sim (0,7 \pm 0,2) * \rho$ ($\text{м}^5 / (\text{Вт} * \text{кг})$) и 2) 70-90 бар, где $n_2 \sim (0,4 \pm 0,1) * \rho$ ($\text{м}^5 / (\text{Вт} * \text{кг})$).

В окрестности критической точки, как и в случае ФЛЛ наблюдается падение нелинейного показателя преломления. Во-первых, это вызвано увеличением рассеяния в окрестности критической точки. Как отмечено выше, тем самым это уменьшает интенсивность света, что, в свою очередь, дает заниженные величины n_2 . Во-вторых, как это было отмечено выше, изменение n_2 вызвано уменьшением числа кластеров в окрестности критической точки.

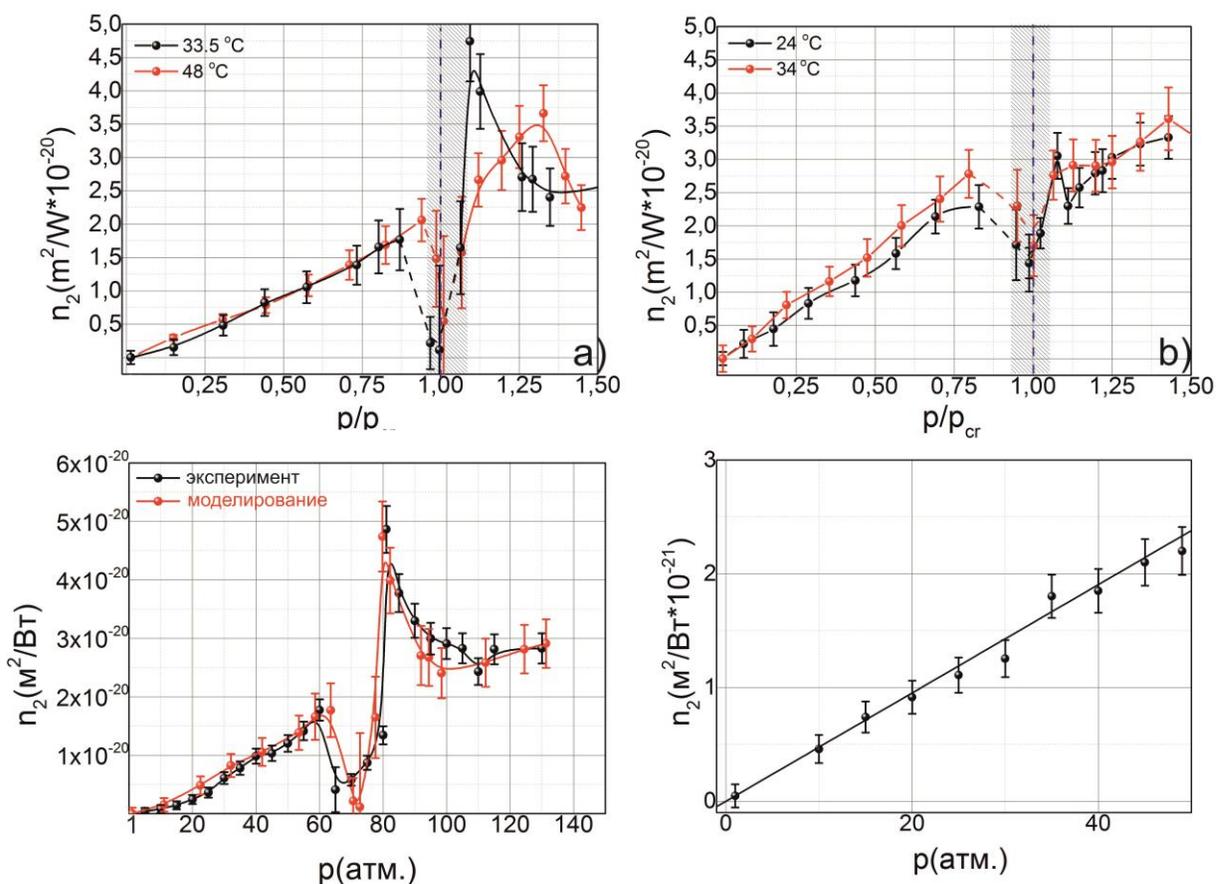


Рис.

16. Зависимость нелинейного показателя преломления (n_2) от давления для (а) CO_2 , (б) Xe и (г) Ar при разных температурах. Вертикальная синяя линия показывает критическое давление. На вставках показан измеренный спектр 230-фс лазерного импульса, прошедшего через ячейку при различных давлениях (в). Первая точка соответствует $n_2 = 3,4 \pm 0,6 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{Вт}$ в CO_2 и $n_2 = 6,2 \pm 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{Вт}$ в Xe при атмосферном давлении. Заштрихованная область отвечает области, где измерение n_2 затруднено за счет высоких флуктуаций.

Как и предсказывалось теоретической моделью, в окрестности линии Видома наблюдается резкий рост нелинейного показателя преломления. Это связано с достижением максимума кластеризации. Рост n_2 больше для температур, близких к критической точке: кластеризация СКФ максимальна, когда линия Видома близка к критическому давлению, и $N_2/N \cdot \langle s \rangle$ в формуле (20) имеет максимальное значение. С увеличением давления пик в зависимости n_2 от давления становится шире, и его

амплитуда падает. Различие между газо-подобным и жидкостно-подобным состоянием СКФ становится менее выраженным. При этом число кластеров уменьшается [15,91,113]. Поскольку средний размер кластеров и их число в молекулярной среде больше (как это обсуждалось выше), максимум зависимости n_2 от давления более ярко выражен (см. Рис. 16). Уширение спектра импульса в CO_2 в окрестности линии Видома неоднородно. Стоксова часть спектра шире, что может быть связано с увеличением молекулярной рамановской части нелинейного показателя преломления [74,114]. Это также подтверждается и тем фактом, что спектр лазерного импульса для атомного Хе даже вблизи линии Видома более симметричен, чем в случае CO_2 . Стоит отметить, что скачок значения n_2 в окрестности линии Видома больше для молекулярного CO_2 , чем для атомного Хе. Это вызвано тем, что сила взаимодействия атомов в ксеноне меньше, чем сила взаимодействия между молекулами диоксида углерода, поэтому кластерный вклад в нелинейный показатель преломления оказывается существенно меньше. В аргоне зависимость нелинейного показателя преломления от давления является линейна. Это является результатом того, что зависимость плотности аргона от давления в диапазоне комнатных температур является линейной. Поэтому никаких особенностей в зависимости нелинейного показателя от давления не наблюдается.

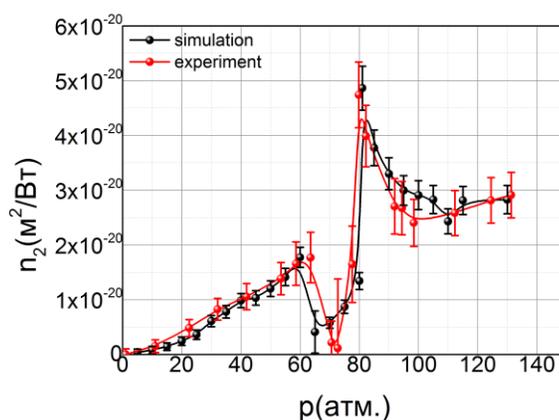


Рис. 17. Экспериментальная (черная линия) и теоретическая (красная линия) зависимость нелинейного показателя преломления от давления в CO_2 при температуре 33.5°C .

Как видно из Рис.17, разработанная теоретическая модель хорошо описывает поведение нелинейного показателя преломления. Таким образом, можно утверждать, что максимум значения n_2 достигается именно в окрестности линии Видома, где кластеризация среды максимальна. Сравнение с точками, где кластеризация среды выражена менее ярко позволяет утверждать, что в диоксиде углерода при температуре 33.5°C вклад кластеров в нелинейный показатель преломления составляет 40%.

2.10 Выводы по Главе 2

1. Впервые измерен нелинейный показатель преломления Ar, Xe, CO₂ в широком диапазоне давлений, включая сверхкритическое состояние вещества.
2. Экспериментально и с помощью численного моделирования установлено, что кластеризация сверхкритического флюида вносит существенный (до 40% вклад в нелинейный показатель преломления диоксида углерода), что ведет к аномальному поведению нелинейного показателя преломления в окрестности линии Видома.

3 ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ СУПЕРКОНТИНУУМА В ГАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ ПРИ ФИЛАМЕНТАЦИИ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА

В данной главе рассмотрен процесс генерации суперконтинуума, происходящий при распространении мощного фемтосекундного импульса в режиме филаментации в плотных газах и сверхкритических флюидах. В Главе 2 было описано влияние структуры вещества на оптические свойства среды. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что переход в сверхкритическое состояние должен значительным образом влиять на нелинейно-оптические процессы, возникающие при распространении мощного высокоинтенсивного фемтосекундного лазерного импульса в среде, особенно на такие сложные процессы, как филаментация, а также генерация суперконтинуума.

Генерация суперконтинуума шириной в несколько октав при фемтосекундной филаментации является перспективным инструментом для временной спектроскопии высокого разрешения, оптических параметрических усилителей (ОРА) и современной нелинейной оптики [11]. Одним из наиболее распространенных методов генерации суперконтинуума (СК) является эффективное уширение ультракороткого лазерного импульса в режиме филаментации. Фемтосекундная филаментация увеличивает длину области высокой интенсивности и, как следствие, эффекты, сопровождающие распространение лазерного импульса (четырёхволновое смешение, самоукручение фронта, ВКР, образование плазмы и др.), уширяют начальный спектр лазерного импульса до нескольких октав [5,115]. Форма и спектральная яркость генерируемого СК сильно зависят от свойств среды (дисперсия групповой скорости, нелинейный показатель преломления, спектр поглощения, молекулярные колебания и т.д.) и параметров лазерного импульса (энергия, длина волны, длительность и поляризация) [116]. Свободный объем среды (в отличие от полых волокон) чаще всего применяется для генерации яркого и широкополосного СК в режиме фемтосекундной филаментации[54]. Конденсированные среды обычно имеют высокий нелинейный

показатель преломления ($n_2 \sim 10^{-16} \text{ см}^2 / \text{Вт}$) и относительно высокий порог пробоя материала ($\sim 10 \text{ ТВт/см}^2$), что делает возможным эффективную (может превышать 80% [117]) генерацию СК [118,119]. Однако, при фемтосекундной филаментации в конденсированной среде за несколько тысяча последовательных лазерных выстрелов происходит деградация среды, что ухудшает свойства СК [12]. Газообразные среды лишены такой проблемы. Кроме того, они открывают новые горизонты в управлении свойствами СК за счет изменяемых свойств среды (нелинейный показатель преломления зависит от плотности) и отсутствия необратимого разрушения материала. Тем не менее, по сравнению с конденсированными средами, в газах плотность (и, как следствие, нелинейность) при атмосферном давлении на три порядка ниже, находясь на уровне $\sim 10^{-19} \text{ см}^2 / \text{Вт}$. Таким образом, чтобы получить более высокую эффективность преобразования в СК, длина взаимодействия (то есть средняя длина) должна быть значительно увеличена (порядка $0,5^{-1} \text{ м}$). Как было отмечено в Главе 2, СКФ и газы высокого давления сочетают в себе высокие нелинейные свойства конденсированного вещества и гибкую регулировку свойств среды, что позволяет рассчитывать на генерацию управляемого и высокоэнергетичного суперконтинуума при филаментации в таких средах.

Для исследования процессов взаимодействия мощного фемтосекундного лазерного импульса с СКФ средами был выбран ксенон, аргон и диоксид углерода. Такой выбор обусловлен, в первую очередь, структурой вещества: ксенон и аргон являются атомарными газами, а диоксид углерода – молекулярным. Следовательно, в исследованиях можно определить роль молекулярных колебаний в формировании спектра СК. С другой стороны, нелинейный показатель аргона и ксенона отличаются примерно в 9 раз, что позволит оценить влияние n_2 на образование суперконтинуума.

3.1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

В экспериментах по генерации суперконтинуума использовалось излучение фемтосекундной хром-форстеритовой лазерной системы: длина волны 1240 нм, длительность импульса около 200 фс, энергия лазера до 2 мДж, частота повторения 10 Гц. Диаметр пучка изменялся с помощью диафрагмы, а энергия изменялась с

помощью полуволновой пластины и призмы Глана. Лазерный пучок фокусировался в «сверхкритическую» кювету (длина 11.6 см) с помощью фокусирующей линзы с фокусным расстоянием 20 см. Предварительные эксперименты показали, что именно при такой фокусировке достигается наиболее эффективная генерация суперконтинуума. Фокусировка производилась в центр кюветы. В сверхкритической кювете могли быть достигнуты давления вплоть до 150 атм. и температуры вплоть до 80 °С. Температура и давление контролировались с точностью 0.1°С и 0.1 атм. соответственно. Кювета имеет кварцевые входные и выходные окна (диаметр 1 см; ширина 5 мм). Диаметр лазерного пучка (по уровню $1/e^2$) на входном окне равнялся 3 мм. В наших экспериментальных условиях В-интеграл для входного окна был значительно меньше единицы. Размер пучка на выходном окне, при используемых в экспериментах условиях составлял порядка 1.5 мм, что дает оценку интенсивности на уровне 10^{11} Вт/см². Такие значения интенсивности дают право утверждать, что вкладом выходного окна на свойства лазерного импульса, прошедшего через кювету можно пренебречь. Кроме того, влияние окон на распространение пучка был проверен на пустой кювете: никаких изменений в спектре лазерного импульса обнаружено не было. После прохождения через сверхкритическую кювету лазерный пучок коллимировался фокусирующей линзой с фокусным расстоянием 7 см. Затем лазерный импульс направлялся на спектрометр (SL40-100А для видимой области длин волн, SDH-IV для ИК диапазона) или монохроматор, оснащенный калиброванными фотодетекторами (Thorlabs PDA-100А, PDA-20Н, PDA-30G или PD-50В). Монохроматор укомплектован сменными решетками и детекторами для регистрации широкополосных спектров СК (от 300 нм до 2 мкм). Также профили пучков регистрировались пироэлектрической камерой Spiricon Pyrosam III. Флуктуации спектров СК измерялись как среднеквадратичные значения во всем спектральном диапазоне. (Среднеквадратичные отклонения энергии возбужденного лазерного импульса находились в пределах 5%).

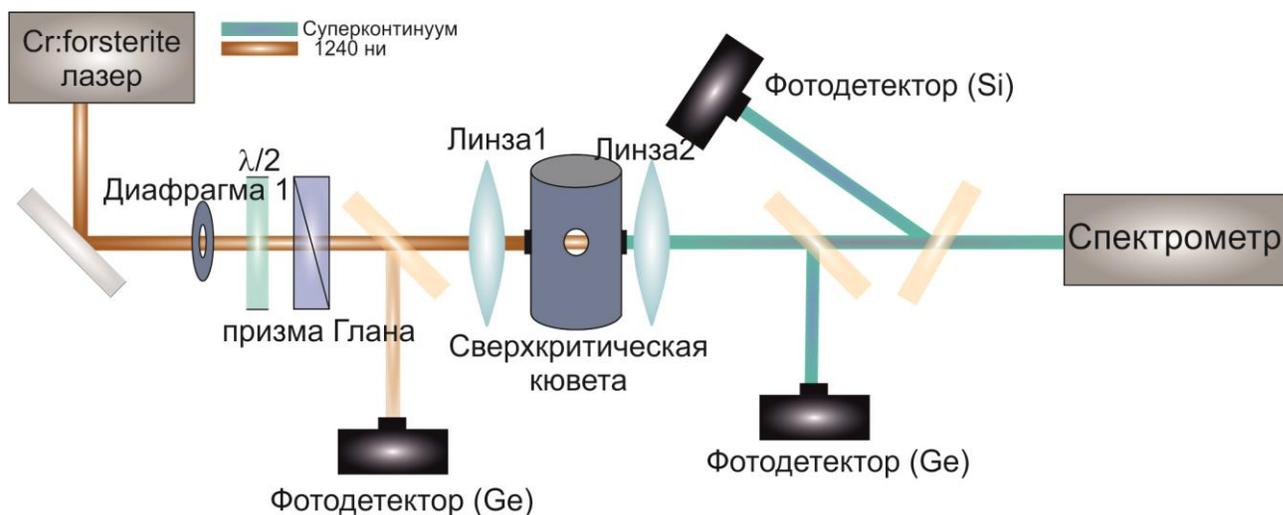


Рис.18. Экспериментальная схема для исследования спектра суперконтинуума.

Так как спектры суперконтинуума регистрировались разными спектральными приборами, специальное внимание было уделено «сшивке» спектров. Для сшивки спектров использовалась следующая процедура. Сначала в диапазоне перекрытия двух спектральных диапазонов выбирались 10 точек и в них производились измерения спектральной яркости двумя различными спектральными приборами; после этого для каждой из этих точек рассчитывался коэффициент пропорциональности, который затем усреднялся по 10 точкам. Полученные спектры после этого умножались на данный коэффициент.

Кроме регистрации спектра прошедшего излучения, также необходимо было регистрировать эффективность генерации суперконтинуума. Для этого использовались три фотодетектора с наборами полосовых фильтров. Кремниевый фотодетектор использовался для регистрации энергии суперконтинуума в спектральной полосе 300-1100 нм, первый из германиевых фотодетекторов использовался для измерения энергии на длине волны 1240 ± 10 нм (выделялось диэлектрическим зеркалом), второй германиевый фотодетектор регистрировал энергию суперконтинуума в диапазоне длин волн от 1260 до 1800 нм.

3.2 СРАВНЕНИЕ СПЕКТРОВ СУПЕРКОНТИНУУМА В КСЕНОНЕ И АРГОНЕ

Аргон и ксенон относятся к благородным газам. За счет этого на генерацию суперконтинуума не оказывают влияния эффекты, связанные с молекулярной структурой вещества (например, молекулярный вклад в нелинейный показатель преломления). Поэтому первая серия экспериментов была проведена, чтобы оценить влияние нелинейного показателя преломления на спектр суперконтинуума.

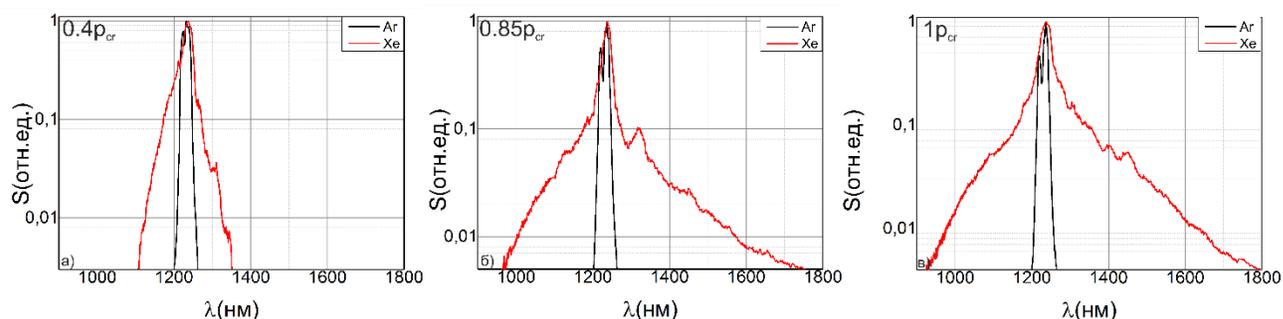


Рис.19. Спектры суперконтинуума в ксеноне (красный) и аргоне (черный) для разных давлений (давления нормированы на критическое). Температура 24°C, энергия лазерного импульса 40мкДж. Спектральная яркость представлена в логарифмическом масштабе.

Как видно из Рис.19, спектр суперконтинуума в ксеноне в несколько раз шире (практически на порядок), чем в аргоне. Это отличие становится больше с ростом давления и связано с тем, что при малых давлениях уширение лазерного спектра невелико. Таким образом, можно отметить, что с точки зрения практического применения генерация суперконтинуума в ксеноне более оправдана, т.к. суперконтинуум, генерируемый в нем, обладает большей шириной и спектральной яркостью. Поэтому далее в тексте данной главы результаты по генерации суперконтинуума в аргоне не будут приводиться, так как большая часть эффектов, связанных с генерацией суперконтинуума в ксеноне проявляется ярче.

3.3 ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СПЕКТР СУПЕРКОНТИНУУМА, ГЕНЕРИРУЕМОГО ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ФИЛАМЕНТАЦИИ

В данной части работы будет исследовано изменение свойств суперконтинуума, генерируемого в режиме филаментации в диоксиде углерода и ксеноне. За счет того, что диоксид углерода является молекулярным газом можно оценить влияние молекулярных колебаний на свойства суперконтинуума. Для этого фиксировалась энергия лазерного импульса (40 мкДж) и изменялось давление внутри сверхкритической кюветы. В газовой фазе, как в CO_2 , так и в Хе, нелинейный показатель преломления довольно низок (см. Главу 2); пиковая мощность в таком режиме чуть выше критической мощности самофокусировки (P_{cr}), а спектр лазерного импульса уширяется симметрично, в основном за счет фазовой самомодуляции (см. Рис. 20). Значительный вклад других процессов, сопровождающих филаментацию, на модуляцию спектра можно наблюдать только при давлениях выше 30 атм. (для энергии импульса 40 мкДж), когда пиковая мощность лазерного импульса составляет около 2–5 P_{cr} , и в среде достигается режим монофиламентации (см. рис. 20). Разница между генерацией СК в Хе и CO_2 в режиме филаментации начинает проявляться только при давлениях выше 30 атм. (см. Рис. 20), поскольку молекулярные колебания диоксида углерода начинают играть существенную роль в распространении лазерного импульса, а в спектре наблюдается компонента, вызванная ВКР (вынужденным комбинационным рассеянием), сдвинутая на 1388 см^{-1} . Инфракрасная часть спектра СК в CO_2 становится асимметричной из-за увеличения молекулярной части нелинейного показателя преломления, и происходит значительное преобразование энергии в красное крыло спектра СК [120,121]. Филаментация сопровождается каскадными стоксовыми сдвигами на молекулярных колебаниях. Таким образом, сгенерированное красное крыло спектра лазерного импульса последовательно смещается с ростом давления в ИК диапазон (см. Рис. 20 (б)) [122]. Такой режим аналогичен генерации СК в волокнах [122]; тем не менее, красный сдвиг спектра может быть точно подстроен варьированием давления. Для Хе особенности генерации СК при различных давлениях существенно отличаются от наблюдаемых в CO_2 . Из-за атомарной структуры Хе, в нем отсутствуют специфические особенности, такие как

ориентационный, либрационный или электронно-решеточный вклады в нелинейный показатель преломления [4]. Это приводит к тому, что спектр СК в Хе является квазисимметричным.

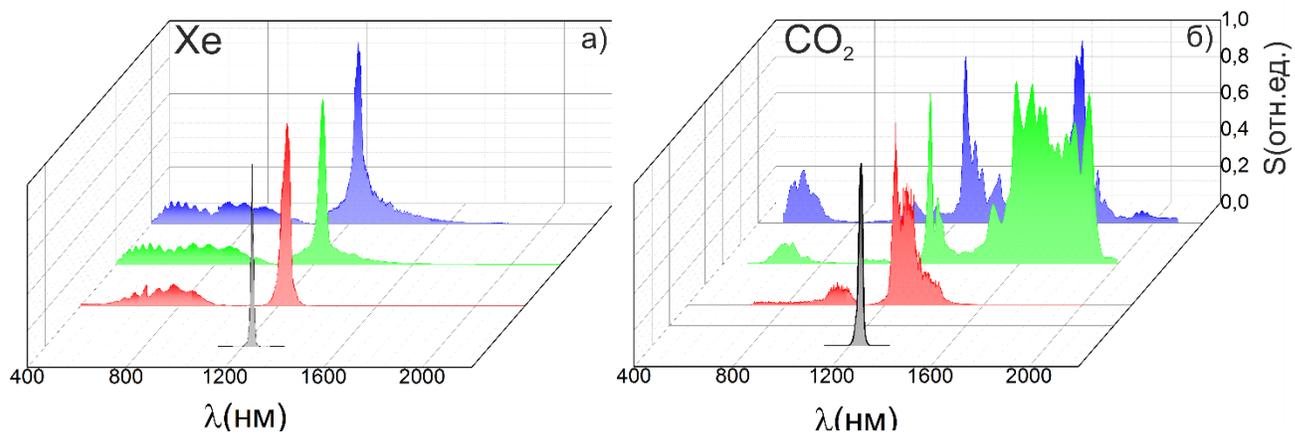


Рис.20. Зависимость наблюдаемых в дальней зоне спектров в ксеноне (а) и диоксиде углерода (б). Энергия лазерного импульса 40мкДж, диаметр лазерного пучка 3мм.

Дальнейшее увеличение давления ведет к тому, что нелинейный показатель преломления Хе и CO_2 становится сравнимым со значениями, характерными для твердотельной среды. Спектр СК в CO_2 в субкритической области ($p \sim 60$ бар) испытывает сильное красное смещение из-за наличия молекулярной части нелинейного показателя преломления. Асимметрия в спектрах СК усиливается за счет ионизации и самоукручения лазерного импульса (см. Главу 4), что также приводит к синему сдвигу спектра лазерного импульса [120]. ИК-крыло спектров СК в Хе сохраняет свою квазисимметричную структуру с увеличением его спектральной ширины. Фазовый переход в жидкую (или сверхкритическую) фазу приводит к значительному (примерно на порядок) увеличению плотности среды, что, в том числе, меняет структуру вещества и влияет на физические свойства среды (см. Главу 2), такие как частоты колебаний [123], показатель преломления [70], спектр поглощения [124] и нелинейный показатель преломления [116]. Поэтому в этих случаях СК имеет специфическую пиковую структуру (см. Рис. 20б, Рис.21). Однако, как в атомарных, так и в молекулярных газах в видимой части спектра СК имеется изолированное крыло, которое, однако имеет разную механизм генерации. В CO_2 видимая часть

спектра СК когерентно излучению на фундаментальной частоте (дает сигнал суммарной гармоникой в нелинейном кристалле), в то время как в Хе такого процесса не происходит. Подробнее механизм генерации данного крыла в ксеноне будет описан ниже. В диоксиде углерода широкий провал между основным спектром суперконтинуума и его крылом в видимом диапазоне, вероятно, является результатом деструктивной интерференции между компонентами СК [20]. Другим возможным механизмом генерации этого крыла может служить дисперсионная волна, возникающей в результате эффективного трехволнового смешения [125,126]. В рамках данной теории увеличение синего смещения обусловлено изменением дисперсионных свойств среды с давлением. Это приводит к изменению диапазона длин волн, для которых выполняется условие фазового синхронизма [126].

3.4 СТРУКТУРА ИК КРЫЛА СУПЕРКОНТИНУУМА В ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

В следующей серии экспериментов в экспериментальную схему было помещено диэлектрическое зеркало (на длину волны 1240нм с отражение направленным на Ge фотодетектор), чтобы выявить особенности генерации ИК-крыла спектра СК в углекислом газе. Кроме того, параллельно с этим измерялась энергия во всех частях спектра: видимая часть была измерена с помощью Si фотодетектор, а ИК часть была измерена с помощью PbS фотодетектором. Спектры СК измерялись сканирующим монохроматором. Эта процедура позволяет сравнивать относительную яркость компонентов СК для разных давлений (см. Рис. 21). В случае диоксида углерода наиболее интересной частью СК является его ИК крыло. Как видно из Рис.20 и Рис.21, в это крыло может передаваться более 50% энергии, что подтверждается измерением с помощью пироприёмников и наборов фильтров, отсекающих остальную часть спектра. Стоит отметить, что излучение в ИК крыле спектра СК когерентно основному излучению (подтверждено экспериментально по генерации суммарной частоты в нелинейных кристаллах) и может генерировать яркую вторую гармонику в нелинейных кристаллах, что говорит о его фемтосекундной длительности.

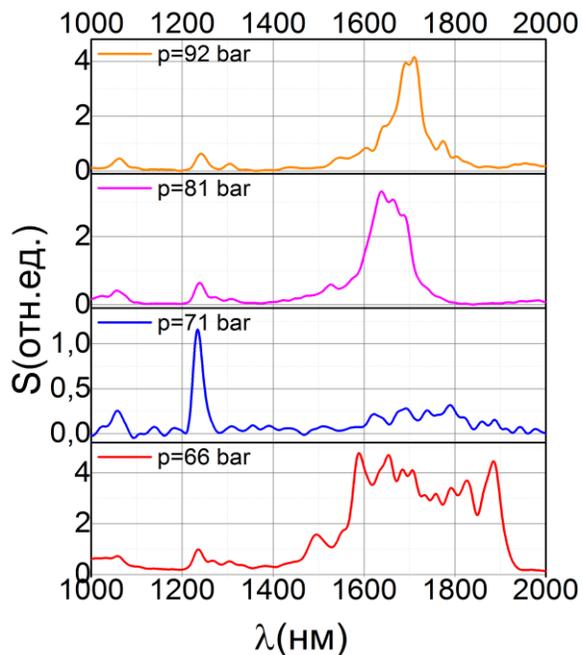


Рис.21. Спектры ИК части суперконтинуума в диоксиде углерода. Часть спектра в окрестности 1240 нм отрезана полосовым 0° диэлектрическим зеркалом на 1240±20 нм. Энергия лазерного импульса 30 мкДж, диаметр лазерного пучка 3 мм.

Наиболее широкий (и интенсивный) спектр СК в ИК диапазоне наблюдается при давлении в 66 атм., что соответствует максимальному нелинейному показателю преломления в субкритической области давлений. В окрестности критической точки, закономерно (за счет относительно малого n_2 и высоких флуктуаций), генерации СК в этом диапазоне практически не происходит. В СКФ спектр СК имеет вид относительно узкого (~150 нм) пика, ширина которого уменьшается с ростом давления, а положение центра смещается в сторону увеличения длины волны. Так как в ксеноне ИК крыло отсутствует, то логично предположить, что это результат проявления молекулярной структуры диоксида углерода. Однако, высокая эффективность процесса (>50%), дает возможность предположить, что это результат влияния ВКР либо на молекулярных колебаниях, либо на колебаниях молекул в кластерах - за счет наличия большего числа разнообразных кластеров их спектр колебаний должен быть уширен. Косвенно это подтверждает изменение формы пика в ИК спектре с ростом давления.

3.5 ИНДУЦИРОВАННЫЕ СУПЕРКОНТИНУУМОМ ЧЕТЫРЕХВОЛНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

За счет наличия широкого спектра суперконтинуума в окрестности 1240 нм при фемтосекундной филаментации в диоксиде углерода становится возможным возбуждения молекулярных колебаний, в том числе и когерентным образом. В случае более острой фокусировки ($f=10\text{см}$) и больших лазерных энергий ($>100\text{мкДж}$) в видимом диапазоне длин волн (400-460 нм) были зарегистрированы два пика, положения которых изменялось с ростом давления, амплитуда которых квадратично зависела от энергии лазерного импульса. Появление пиков может быть связано с четырехволновым смешением ($\omega_{as}=\omega_{sc}-\omega_1+\omega_{sc2}$), когда квант из суперконтинуума и квант основного излучения участвует в возбуждении молекулярного колебания, а еще один квант суперконтинуума (более высокоэнергетичный) выступает в качестве пробного (схема КАРС). Как хорошо известно, в диоксиде углерода имеется Ферми диада ($\nu_1/2\nu_2$) с частотами 1388 см^{-1} и 1285 см^{-1} . Которые в результате четырехволнового смешения в диапазоне длин волн 410-450 (в зависимости от давления) давали антистоксовый сигнал. Из Рис. 22 видно, что в сигнале присутствуют два пика, отвечающие Ферми диаде, зависимость центральной длины волны пиков приведены на Рис. 22.

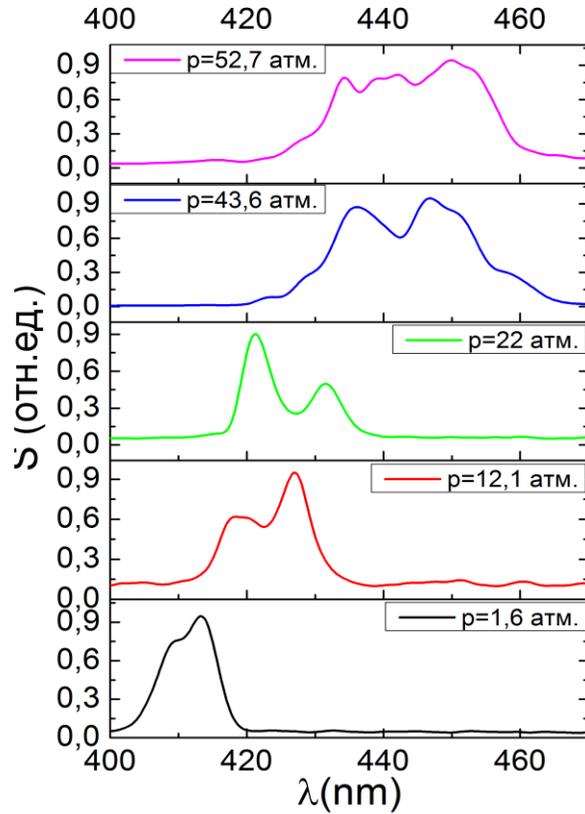


Рис. 22. Энергия КАРС-сигнала при разных давлениях. Энергия лазерного импульса 600мкДж. Суперконтинуум генерируется в сверхкритической кювете.

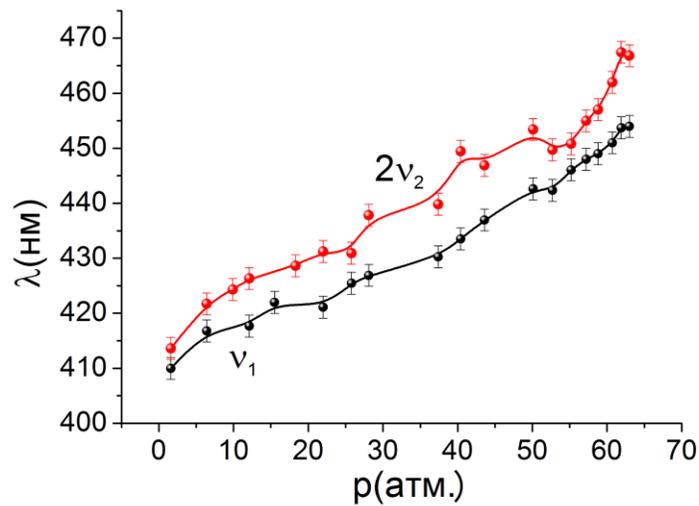


Рис.23. Зависимость центральной «длины волны» Ферми дублета в зависимости от давления в сверхкритической кювете. $T=296\text{ K}$.

Увеличение длины волны Ферми дублета с ростом давления связано с уменьшением частоты молекулярных колебаний с ростом плотности вещества (см. Рис.23) [123]. Следует отметить, что с увеличением давления линии уширяются, тем самым затрудняя точное определение положения пика. Это связано с усилением межмолекулярных взаимодействий при увеличении плотности вещества.

3.6 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ СУПЕРКОНТИНУУМА, ГЕНЕРИРУЕМОГО В ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ОТ ДАВЛЕНИЯ

Как видно из Рис. 24, энергия прошедшего через кювету импульса на длине волны 1240 нм и энергия СК имеют одинаковое поведение. Энергия импульса на длине волны 1240 нм при низких давлениях (менее 30 бар) не изменяется из-за отсутствия филаментации. Пиковая мощность в таком режиме составляет менее 2–3 Pcr, что в экспериментальных условиях недостаточно для старта филаментации и, следовательно, генерация СК не происходит. Однако, при давлениях около 30 бар появляются ИК и видимые крылья в спектре СК, что является результатом формирования филамента. Коэффициент пропускания входного лазерного излучения (измеренный при 1240 нм) увеличивается, поскольку размер пучка на выходном окне уменьшается из-за самофокусировки (начальный размер пучка на выходном окне больше его диаметра). Наиболее эффективная генерация СК достигается в CO₂ при давлении ~65 атм. благодаря значительному увеличению n_2 при давлении, близкому к критическим (см. Главу 2). Однако, в окрестности критического давления эффективность генерации суперконтинуума резко падает. Это вызвано двумя причинами. Первая - это резкое возрастание флуктуаций при приближении к критическому давлению (см. Главу 2), вторая – это резкое уменьшение нелинейного показателя преломления за счет уменьшения числа кластеров в окрестности критической точки (см. Рис.24 и Главу 2).

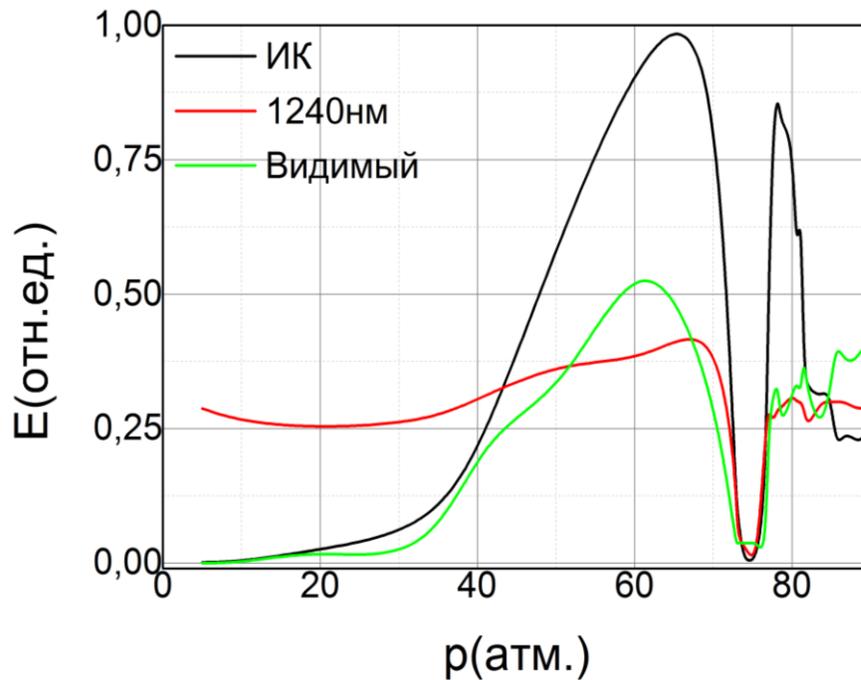


Рис.24. Зависимость энергии СК в ИК части спектра (1260-1800нм), видимой части спектра (300-1100нм) и на длине волны 1240 нм (± 10 нм) в зависимости от давления. Энергия лазерного импульса 30мкДж, диаметр пучка 3мм.

С ростом давления достигается второй максимум энергии суперконтинуума – он находится в окрестности линии Видома. Таким образом, можно утверждать, что такие сложные процессы, как генерация суперконтинуума в режиме филаментации тесно связаны со структурой вещества, и кластеризация вещества оказывает существенное влияние на спектральные и энергетические свойства суперконтинуума.

3.7 ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ СУПЕРКОНТИНУУМА В КСЕНОНЕ В РЕЖИМЕ ФИЛАМЕНТАЦИИ

Следующая серия экспериментов проведена для достижения наиболее эффективной генерации СК в Хе. Генерация широкого суперконтинуума наблюдается только в режиме фемтосекундной монофиламентации (в наших условиях эксперимента $p > 5$ атм., $P \sim 2.5P_{cr}$). Ширина спектра СК монотонно растет с давлением до достижения критической точки, где высокое преломление и флуктуация подавляют процесс филаментации (см. Главу 2). В сверхкритическом состоянии СК простирается

от 250 до 2500 нм (см. Рис.25).

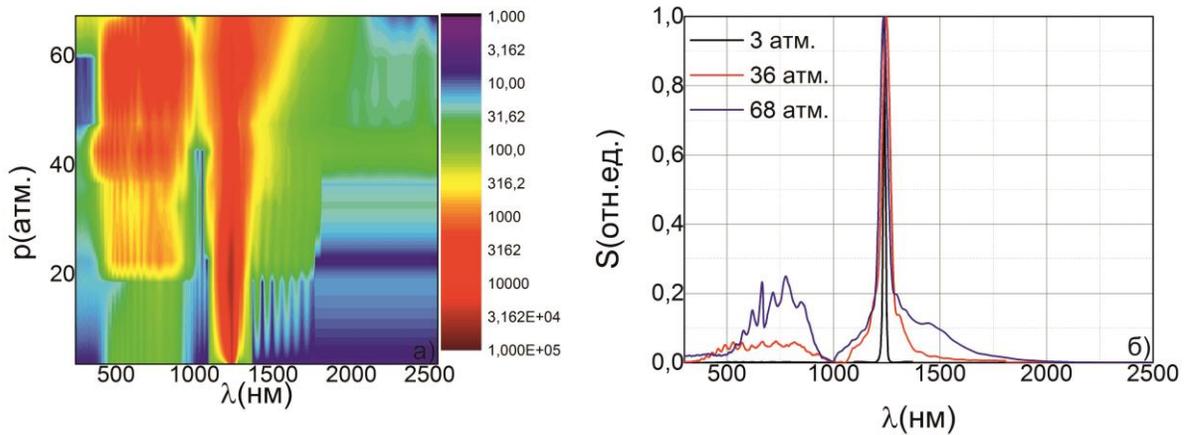


Рис. 25. Тепловая карта зависимости спектра суперконтинуума в ксеноне от давления в логарифмическом масштабе (а). Периодические узкие линии в спектре отвечают эмиссионным линиям Xe. Срезы суперконтинуума из (а) для трех разных давлений в линейном масштабе (б). Часть спектра в видимом диапазоне отвечает эмиссионным линиям. Энергия лазерного импульса 40 мкДж. Диаметр пучка 3 мм.

Максимальная зарегистрированная длина волны ограничена спектральным диапазоном спектрометра. В случае атомарных газов доминирующую роль в генерации суперконтинуума играет эффект Керра [68]. Филаментация в этом случае увеличивает эффективную длину взаимодействия и задает квазиоднородную интенсивность по всему филаменту. Рост нелинейного показателя преломления определяет ширину спектра лазерного импульса (по уровню $1/e^2$), поэтому уширение центральной части СК объясняется эффектом Керра (см. Рис.22). Спектр СК асимметричен, и красное крыло распространяется в область среднего-ИК диапазона. Самый широкий спектр СК генерируется в сверхкритическом состоянии, что обусловлено наибольшим значением нелинейного показателя преломления (см. Главу 2). Однако эффективность генерации СК в СКФ ниже из-за увеличения интенсивности флуктуаций и возникновения множественной филаментации [127].

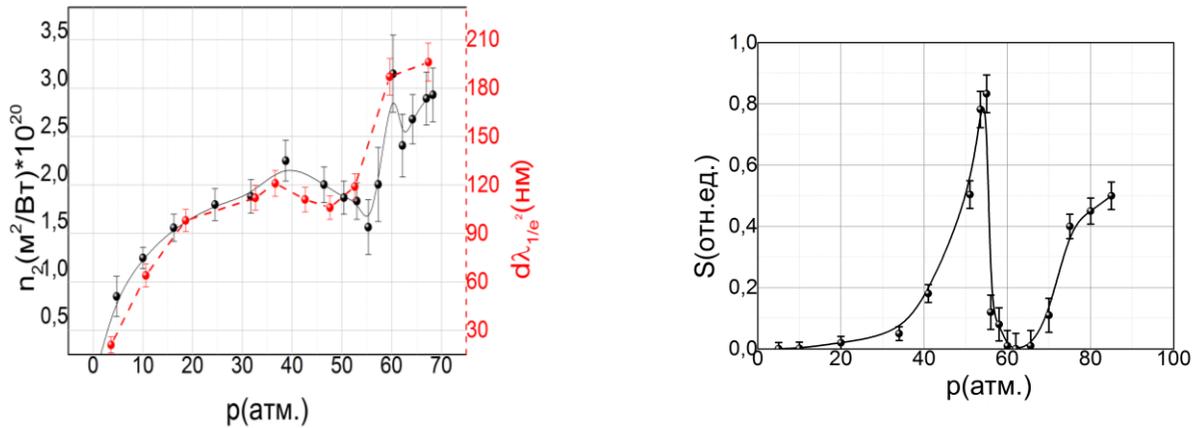


Рис. 26. (а) Зависимость ширины спектра лазерного импульса при филаментации в ксеноне (по уровню $1/e^2$) от давления (красная пунктирная линия) и зависимость от давления нелинейного показателя преломления (черная сплошная линия) в ксеноне при температуре 24°C . (б) Зависимость эффективности генерации СК (S) в ксеноне от давления. Энергия лазерного импульса 40мкД ,

Наибольшая эффективность генерации суперконтинуума достигается в диапазоне докритических давлений ($\sim 0,8-0,9 p_{\text{cr}}$), но широчайший СК наблюдается в сверхкритическом состоянии Хе. Эффективность генерации СК измерялась двумя калиброванными фотодетекторами для видимого (с дополнительными фильтрами, отсекающего эмиссионные линии) и ИК ($> 1300\text{ нм}$) диапазона длин волн. Проведенные измерения показывают, что порядка 60% энергии лазерного импульса может быть передано в суперконтинуум. Как и в случае диоксида углерода (см.Рис.26б) в зависимости эффективности генерации СК от энергии присутствует экстремумы соответствующими $0,9p_{\text{cr}}$, сверхкритическому давлению и линии Видома. Однако, за счет того, что кластеризация в ксеноне гораздо менее ярко выражена (по сравнению с диоксидом углерода), пик, соответствующий линии Видома выражен слабо.

3.8 ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ГЕНЕРАЦИИ СУПЕРКОНТИНУУМА В ПЛОТНЫХ ГАЗАХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Подводя промежуточный итог по особенностям генерации суперконтинуума в режиме филаментации в плотных средах и сверхкритических флюидах нужно

отметить следующее. Фазовые переходы в зоне критического давления и в окрестности линии Видома приводят к образованию двух областей, в которых происходит наиболее эффективная генерация суперконтинуума. А именно, область субкритических давлений ($p \sim 0.9 \text{rcr}$) и окрестность линии Видома (см. Рис.27).

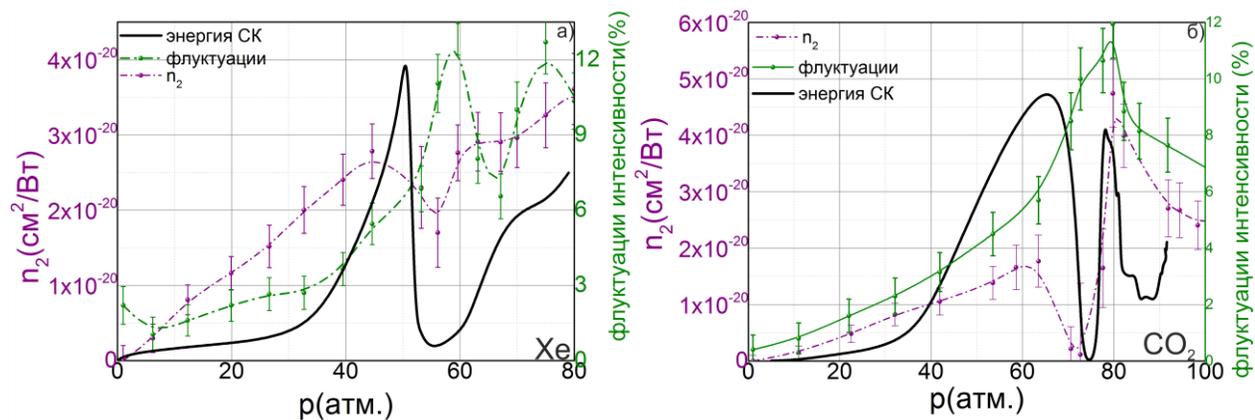


Рис.27. Зависимость энергии СК в ИК части спектра (1260-1800нм) от давления – сплошная черная линия в ксеноне (а) и диоксиде углерода (б). Зависимость нелинейного показателя преломления от давления – зеленая линия. Зависимость флуктуаций интенсивности от давления – фиолетовая штрихпунктирная линия.

Если сопоставить, полученные ранее в данной главе зависимости на одном графике (см. Рис.27), то становится понятной следующая «картина» эффективности генерации суперконтинуума от давления. С одной стороны, рост нелинейного показателя с давлением должен приводить к увеличению эффективности генерации суперконтинуума. Однако, в окрестности критической точки или линии Видома флуктуации резко возрастают, что деструктивно влияет на процесс фемтосекундной филаментации [128]. В результате, в окрестности критической точки, флуктуации плотности резко уменьшают эффективность генерации суперконтинуума. Дальнейшее увеличение нелинейного показателя преломления в окрестности линии Видома приводит к восстановлению эффективной генерации суперконтинуума. Но после прохождения локального максимума в зависимости n_2 от давления (за счет по-прежнему практически неизменному уровню флуктуации и слабо зависящему от давления n_2) энергоэффективность генерации суперконтинуума стабилизируется.

Говоря о практических применениях газовых сред высокого давления, наиболее перспективно выглядит диапазон субкритических давлений. Во-первых, работать при более низких давлениях проще (ниже требования на параметры оптической кюветы), во-вторых стабильность генерируемого суперконтинуума тут выше.

3.9 ГЕНЕРАЦИЯ СУПЕРКОНТИНУУМА В СРЕДАХ С СИНТЕЗИРОВАННОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ

Интересным вариантом управления параметрами суперконтинуума в плотных газах является использование среды с синтезированной нелинейностью. В работе для создания синтезированной нелинейности предложено использовалась смесь двух газов: атомарного (Xe) и молекулярного (CO_2). В таком случае высокий нелинейный показатель преломления Xe, сочетается с наличием молекулярной части нелинейного показателя преломления в диоксиде углерода. В результате, можно ожидать, что в такой смеси газов генерация суперконтинуума будет происходить эффективнее, чем в каждом газе по отдельности.

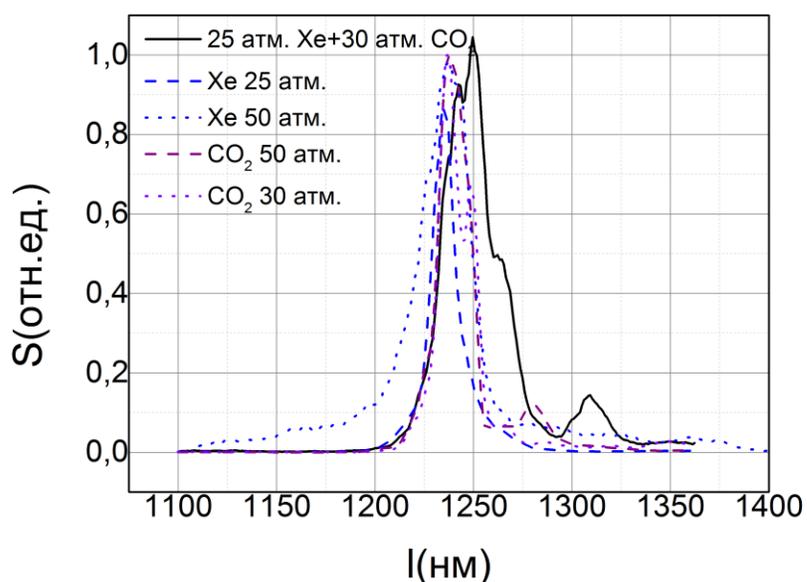


Рис. 28 Спектр суперконтинуума в смесях Xe и CO_2 газов. Энергия лазерного импульса 30 мкДж. Температура 24°C.

Как видно из Рис.28, спектр суперконтинуума в Хе при 50 атм. более симметричен, чем спектр суперконтинуума в CO₂. При том же давлении ксенона более ярко выражено синее крыло, в то время как в диоксиде углерода значительная часть энергии преобразуется в красное крыло. При смешении этих газов достигаются следующие эффекты. Во-первых, синяя часть спектра СК более интенсивна, чем в чистом диоксиде углерода, но менее интенсивная, чем в чистом ксеноне. Поскольку в диоксиде углерода преобразование в синюю часть спектра СК практически не происходит, именно ксенон в смеси вносит вклад в эту часть СК. Во-вторых, красная часть спектра СК возрастает по сравнению, как с чистым CO₂, так и с чистым Хе. Это связано с тем, что широкий спектр СК, генерируемый в Хе служит затравкой для возбуждения молекулярных колебаний в диоксиде углерода, что приводит к эффективному росту красной части СК.

3.10 ЛАЗЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В КСЕНОНЕ

Важной особенностью наблюдаемых спектров в ксеноне в видимой области является наличие эмиссионных линий. В проведенных измерениях установлено, что излучение эмиссионных линий направленно вперед (см. Рис.29). Они наблюдаются только при фемтосекундной филаментации и, вероятно, возбуждаются электронами плазмы, индуцированными филаментом. Измеренное с помощью быстрого фотодектора время жизни эмиссии составило 8 ± 1 нс. Порог мощности лазерного импульса (для давления 20 атм.), при котором начинает наблюдаться эмиссия, составляет около 0,1 ГВт. Наблюдаемое излучение характеризуется расходимостью не более 15 мрад (перед коллимирующей линзой), а наибольшая эффективность генерации характерна для линии 466 нм (около 0,5% при энергии накачки 200 мкДж). Характерно, что необходимым условием наблюдения индуцированной эмиссии является наличие суперконтинуума в качестве затравочного излучения. Самые яркие линии проявляются при 466, 476, 486 нм (переходы 7p-6s и 6p-6s); 509, 544 нм (переходы 6p-6s); 707, 715 нм (переходы 6p-5d) и длине волны 823, 828 нм (переходы 6p-6s) - все при различных давлении и энергиях импульса (см. Рис.29). При этом каждая наблюдаемая линия соответствует линии в спектрах излучения Хе (по данным

базы данных NIST [70]). Поляризация линий совпадает с поляризацией суперконтинуума. Все перечисленные выше факты позволяют предположить, что наблюдается усиленное спонтанное излучение возбужденного Хе. Есть основания для вывода о том, что впервые наблюдался эффект генерации при фемтосекундной филаментации в плотном Хе. Следует отметить, что наблюдаемый эффект аналогичен индуцированному лазерному эффекту при фемтосекундной филаментации в N₂ [127] и Ar [129]. В работе [129] экспериментально показано, что в плотных благородных газах при фемтосекундной филаментации ультракороткого лазерного импульса могут создаваться условия для создания инверсии населенности и, как следствие, лазерной генерации. Кроме того, возможность лазерной генерации в плазменном канале Хе была теоретически предсказана в [130]. Аналогичные линии излучения наблюдались в излучении Хе-лазера высокого давления (до 17 бар), возбуждаемого электрическим разрядом [131]. Кроме того, эффект генерации в Ar высокого давления (при давлениях до 9 бар) был недавно отмечен в [129]. Авторы отмечают, что важную роль в эффекте лазерной генерации играет скорость возрастания фронта лазерного импульса. Однако в нашем случае эффект был достигнут с существенно более длинными импульсами (первоначально 230 фс). Однако, возможно, нужная скорость возрастания фронта лазерного импульса могла бы быть достигнута, по-видимому, за счет его самоукрочения при фемтосекундной филаментации.

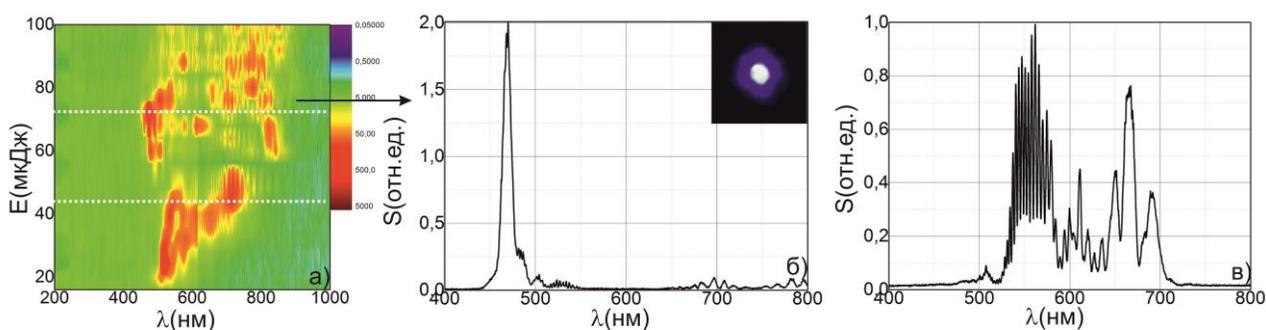


Рис. 29. Тепловая карта спектра усиленной спонтанной эмиссии в ксеноне при давлении 30 атм. и температуре 24°С в логарифмическом масштабе (а). Зависимость спектра усиленной спонтанной эмиссии в ксеноне из (а) в линейном масштабе для энергий 70 (б) и 40 мкДж (в). Вставка показывает профиль излучения эмиссии, наблюдаемый на матрице ПЗС камеры.

Спектральная яркость возбужденных линий зависит от давления и энергии лазерного импульса, что позволяет регулировать их спектральные и энергетические свойства. С увеличением давления (или энергии) происходит смещение спектра в длинноволновую область, общая энергия эмиссионных линий увеличивается, а общая ширина спектра эмиссионных линий уширяется (см. Рис. 29). Излучение эмиссии, направленное вбок, примерно на 3 порядка ниже, чем в направлении лазерного излучения. Полученные экспериментальные результаты позволили оценить погонный коэффициент усиления, который оказался равен $\sim 0.5\text{см}^{-1}$ для линии на длине волны 466 нм. Спектр и энергию вынужденной эмиссии можно контролировать давлением газа и энергией лазерного импульса в режиме филаментации. Важно отметить, что максимальная энергия в одиночной эмиссионной линии (466 нм) достигается при давлении 30 атм., а самый широкий спектр эмиссии (состоящий из множества линий) достигается в сверхкритическом состоянии.

3.11 Выводы по Главе 3.

1. Установлено, что генерация суперконтинуума в ксеноне и диоксиде углерода в режиме монофиламентации зависит от структуры вещества, причем:
 - a. максимальная энергетическая эффективность генерации суперконтинуума в ксеноне и диоксиде углерода достигается при субкритическом давлении ($\sim 0.9p_{\text{cr}}$), соответствующему локальному максимуму нелинейного показателя преломления;
 - b. в окрестности критического давления из-за сильных флуктуаций ($\sim 15\%$) плотности, а также уменьшении роли процесса кластеризации генерация суперконтинуума подавляется;
 - c. в условиях сверхкритического состояния вещества в окрестности линии Видома, достигается локальный максимум эффективности генерации суперконтинуума, вызванным ростом n_2 за счет кластеризации среды, что и обеспечивает реализацию максимальной ширины суперконтинуума.

2. Обнаружено, что суперконтинуум, генерируемый в ксеноне (при давлении 50 атм.) в режиме фемтосекундной монофиламентации, может достигать ширины в 3.5 октавы (от 350 до 2500нм) с энергетической эффективностью порядка 60%.
3. Продемонстрировано, что в диоксиде углерода (при давлении 60 атм.) происходит эффективное (порядка 65%) преобразование энергии в красное крыло суперконтинуума.
4. Обнаружено, что при фемтосекундной монофиламентации в плотном (5-80 атм.) ксеноне имеет место лазерный эффект (усиленная спонтанная эмиссия), спектр линий которого может управляться давлением и энергией лазерного импульса. Наибольшая эффективность генерации характерна для линии 466 нм около 0,5% при погонном коэффициенте усиления 0.5см^{-1} и энергии накачки 200мкДж.

4 ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ САМОКОМПРЕССИИ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА В ГАЗАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ ПРИ ФИЛАМЕНТАЦИИ

В настоящее время, как отмечено выше, нелинейно-оптические среды широко используются для управления спектральными и временными параметрами ультракоротких лазерных импульсов [12,132]. Помимо управления спектральным профилем импульса, эти среды также могут использоваться и для компрессии лазерных импульсов. Это открывает новые возможности при решении задач спектроскопии сверхбыстрых процессов с временным разрешением [133]. Существует несколько подходов для эффективного управления спектрально-временными параметрами лазерного импульса [12,24,134,135]. Благодаря высокому нелинейному показателю преломления (около 10^{-16} см²/Вт) и разнообразию доступных материалов, использование нелинейно-оптических твердотельных сред позволяет достичь значительных результатов [12,136,137]. Полые волокна, заполненные газом (низкого или высокого давления), также могут эффективно применяться для генерации суперконтинуума и самокомпрессии лазерных импульсов. В наполненных газом полых волокнах самокомпрессия может достигаться за счет нелинейных эффектов [138], солитонов [14] или режимов распространения при ионизации среды [139]. Однако, масштабируемость такого режима по энергии ограничена (около 0,4 мДж); флуктуации положения лазерного пучка (beam pointing fluctuations) преобразуются в нежелательные флуктуации энергии и параметров выходных импульсов, что является неприемлемым для ряда экспериментов, связанных с повышением интенсивности в исследованиях по физике сильных полей. Следовательно, работа такой системы критически зависит от качества полого волокна [140]. С ростом давления газа и при соответствующей температуре перевод газовой среды в сверхкритическое состояние обеспечивает высокое значение нелинейного показателя преломления, близкое (или даже превышающее) типичным значениям n_2 в конденсированном веществе [13,138].

Другой подход для управления спектрально-временными параметрами фемтосекундных лазерных импульсов заключается в использовании свободного объема газовой среды (низкого или высокого давления). Отличительной особенностью метода является возможность варьировать нелинейные свойства среды с изменением давления в широких пределах (см. Главу 2), например, изменение показателя преломления может достигать трех порядков. При таком методе управления особая роль отведена фемтосекундной лазерной филаментации, которая может сопровождаться самокомпрессией фемтосекундных лазерных импульсов благодаря двум ключевым механизмам - ионизации среды [141] и/или эффекту расщепления (pulse-splitting) импульсов [142]. Это позволяет реализовать генерацию широкополосного (например, до 4 октав [41]) суперконтинуума при фемтосекундной филаментации. В случае самокомпрессии фемтосекундных лазерных импульсов в благородных газах в режиме филаментации обычно достигается фактор сжатия импульса в 3-5 раз [21,143–146]. Экспериментально измеренная эффективность компрессии по энергии оказывается порядка 60% [41,48,145,147]. Отметим, что компьютерное моделирование не демонстрирует такие высокие значения эффективности самокомпрессии (по энергии), ограничиваясь значениями на уровне 30% [146]. Наиболее эффективный режим самокомпрессии может быть реализован как благодаря большой длине среды, так и благодаря контролируемой нелинейности среды. Как уже отмечалось в Главе 2, при соответствующей температуре повышение давления переводит среду в сверхкритическое состояние и обеспечивает быстрый рост n_2 . Управление давлением также влияет на временной профиль импульса (который проявляется, например, в самокомпрессии лазерных фемтосекундных импульсов), что является перспективным инструментом для изучения динамики сверхбыстрых процессов. В работе демонстрируются возможности спектрально-временного контроля излучения фемтосекундного лазера при филаментации в Хе при высоком давлении и в сверхкритическом состоянии вещества. В данной главе показано, что процесс самокомпрессии можно оптимизировать, используя изменение нелинейности среды путем варьирования давления.

4.1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты проводились с использованием фс-лазерной системой на основе хром-форстерита (длина волны $\lambda = 1240$ нм, частота повторения 10 Гц, длительность лазерные импульсы ~ 230 фс и энергия импульса до 2 мДж). Энергия лазерного импульса варьировалась с помощью вращающейся полуволновой пластины и призмы Глана. Входная энергия лазерного импульса контролировалась Ge-фотодетектором (Thorlabs PDA50B). Лазерный пучок фокусировался линзой 1 ($f = 20$ см) в сверхкритическую кювету, заполненную плотным ксеноном (см. Рис.30). Фокусировка производилась таким образом, чтобы окна в сверхкритической кювете не вносили регистрируемого влияния на лазерный импульс. В данных экспериментах исследовалась самокомпрессия только в благородных газах (Ar и Xe), так как за счет влияния молекулярных колебаний в диоксиде углерода, большая часть энергии, перекачивалось в ИК крыло, делая используемые ниже методики неприменимыми. Диафрагма 1 (см. Рис.30) использовалась для оптимизации процесса самокомпрессии лазерного импульса, диаметр лазерного луча был зафиксирован на уровне 3 мм ($1/e^2$). Сверхкритическая кювета (оптический путь 11,6 см, давление до 150 бар и температура до 80 °C) изготовлена из нержавеющей стали с оптическими окнами толщиной 5 мм (кварц). Температура и давление в ячейке измерялись термопарой и датчиком давлений (ОВЕН-1000). Точность измерения температуры и давления составляла 0,1 °C и 0,1 бар соответственно. Прошедший через кювету лазерный пучок коллимировался линзой 2 с фокусным расстояние $f = 7$ см. Временной профиль импульса измерялись самодельной SH FROG (ширина полосы кристалла поддерживает измерения импульсов ~ 80 фс). Небольшое количество энергии было преобразовано во вторую гармонику (ВГ) в кристалле ВВО. Энергия ВГ измерялась Si-фотоприемником (Thorlabs PDA100), а входная и выходная энергия основной гармоники контролировалась Ge-фотоприемником (Thorlabs PDA50B). Диаметр выходного пучка регулировался с помощью Диафрагмы 2. Входной пучок был разделен делителем пучка на два канала с соотношением 30:70. Частота реплики (во втором канале) была удвоена в кристалле ВВО и смешана с основным импульсом в кристалле KDP, что дало сигнал суммарной частоты (СЧ) на длине волны 413 нм,

который был измерен с помощью ФЭУ (Hamamatsu). Оптический путь между каналами (увеличение давления газа увеличивает оптический путь в первом канале) изменялся с помощью пары моторизованных зеркал. Экспериментальная схема установки приведена на Рис.30.

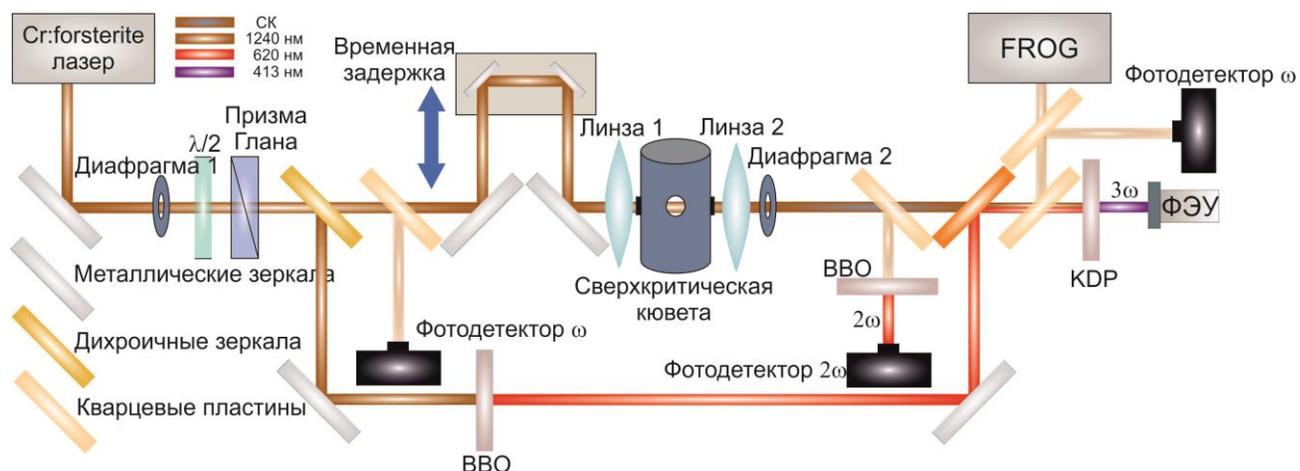


Рис. 30. Экспериментальная установка для измерения самокомпрессии лазерного импульса

Для полного описания характеристик импульса необходимо знать не только его временной профиль, но и зависимости фазы импульса от времени и частоты. Для измерения этих характеристик использовалась схема оптического стробирования с разрешением по частоте («frequency resolved optical gating (FROG)»).

Схема FROG основана на процессе генерации неколлинеарной второй гармоники (ВГ). Преимущество этого метода перед другими (оптический эффект Керра, генерация третьей гармоники) заключается в его высокой чувствительности [148], ограничивающейся по существу только чувствительностью приёмной аппаратуры (спектрометра). Оптическая схема FROG и его фото представлены на Рис. 31. Входное излучение разделяется на две равные части с помощью делителя пучка (BS). Затем два пучка сводятся в нелинейном кристалле (NL) для генерации второй гармоники. Изменение временной задержки между пучками осуществляется с помощью моторизованной линии задержки (Time delay), расположенной на пути одного из импульсов. Пучки сводятся в кристалле под небольшим углом, по

биссектрисе которого происходит генерация сигнала неколлинеарной ВГ. Регистрация сигнала ВГ осуществляется с помощью спектрометра (Sol Instruments).

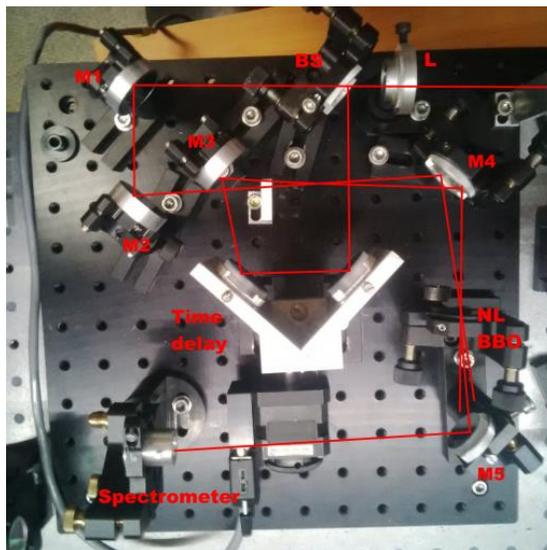


Рис. 31. Схема и фото схемы оптического стробирования с разрешением по частоте на основе процесса генерации неколлинеарной второй гармоники. L – фокусирующая линза ($f=20\text{см}$), $M1$ - $M4$ – зеркала, BS – делитель пучка, $time\ delay$ – моторизованная система временной задержки.

Результат измерений представляет собой двумерную карту (спектрограмму) исследуемого импульса, где по одной из осей откладывается задержка, а по другой длина волны. На основе спектрограммы с помощью метода обобщенных проекций («generalized projections») [148] восстанавливается фаза импульса.

4.2 КРОССКОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИМПУЛЬСА САМОКОМПРЕССИИ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В КСЕНОНЕ

В первой серии экспериментов проводились кросскорреляционные измерения временного профиля фемтосекундного лазерного импульса, прошедшего через кювету с Хе. В этих измерениях лазерный импульс с помощью делителя пучка разделяется на два. Первый импульс (длина волны 1240 нм) распространялся через ячейку высокого давления, а второй импульс, возникающий в результате удвоения частоты импульса (длина волны 620 нм) в кристалле ВВО, служил референтным (см. Рис. 30). Для измерения длительности лазерного импульса была изменена временная задержка

между основной и второй гармоникой (ВГ), после чего выполнена деконволюция полученной временной зависимости.

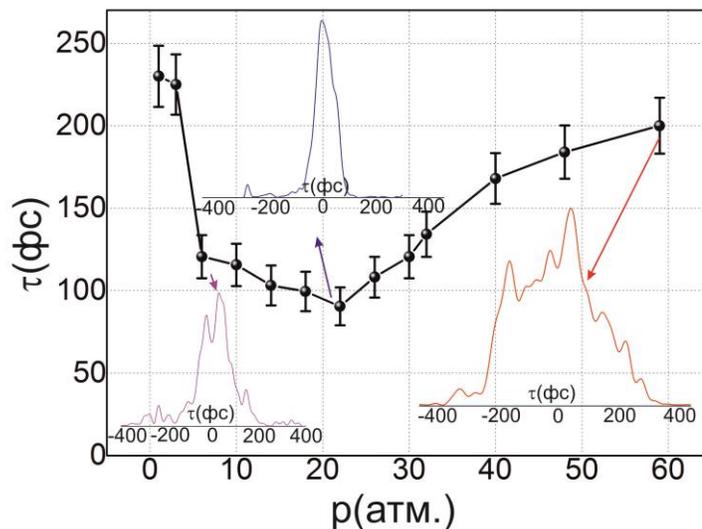


Рис. 32. Зависимость длительности импульса, прошедшего через кювету с Хе от давления. Энергия лазерного импульса 30мкДж, диаметр пучка 3мм, температура 24°С. Во вставках показаны профили импульсов.

В результате была измерена длительность лазерного импульса, прошедшего через ячейку (см. Рис.32). Импульс имеет наименьшую длительность 75 фс (по полувысоте) при давлении ксенона 23 бар. Дальнейшее увеличение давления приводит к увеличению длительности импульса, после чего лазерный импульс коллапсирует (было получено несколько перекрывающихся импульсов). При увеличении давления происходит разрушение монофиламента, возникает множественная филаментация и останавливается процесс самокомпрессии лазерного импульса. Однако, стоит отметить, что кросскорреляционная методика не дает информации о фазе лазерного импульса, что может быть принципиально для некоторых практических применений сжатого импульса. Чтобы получить информацию о фазе лазерного импульса, были проведены измерения длительности импульса с помощью FROG.

4.3 САМОКОМПРЕССИЯ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ПЛОТНОМ АРГОНЕ

Наличие ярко выраженного минимума в зависимости длительности прошедшего через кювету с ксеноном фемтосекундного импульса говорит о достаточно сложном процессе самокомпрессии. Поэтому на начальном этапе было решено исследовать процесс самокомпрессии в аргоне, так как он имеет гораздо меньший нелинейный показатель преломления и, соответственно, влияет на уширение спектра. Примеры, временных профилей импульсов, полученных с помощью методики FROG, представлены на Рис.33.

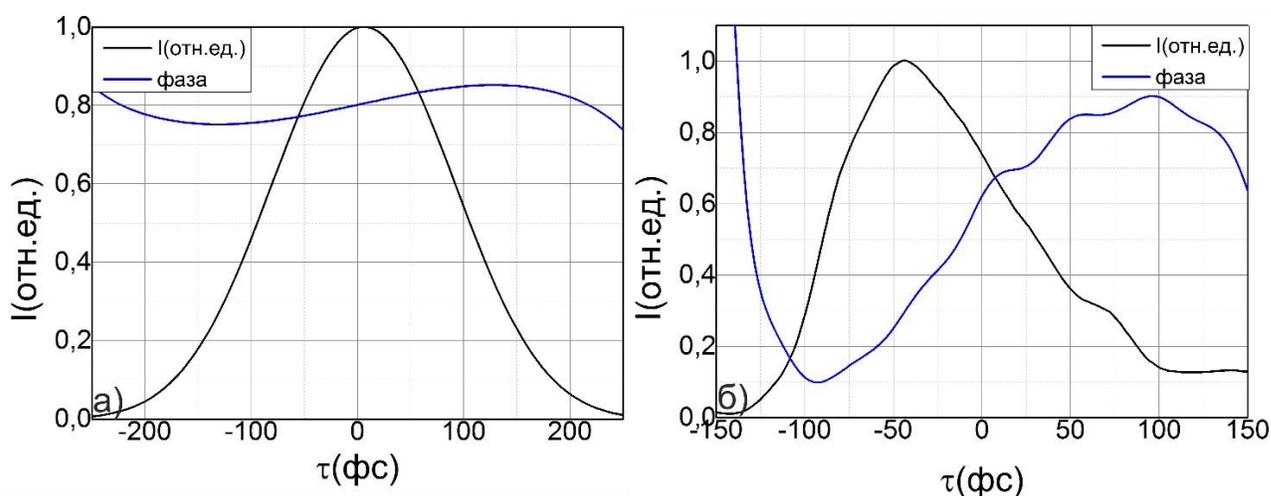


Рис. 33. Временный профили импульсов, прошедших через кювету с плотным аргонем при давлении 1 атм. (а) и 30 атм. (б). Температура 24°C. Энергия лазерного импульса 300 мкДж.

Как видно из Рис.33, изначально (при 1 атм.) импульс является спектрально-ограниченным. Однако с ростом давления в нем появляется небольшой кубичный чирп. Однако, при этом длительность импульса существенным образом сокращается, достигая 100 фс. Более подробно механизм самокомпрессии импульса можно понять, рассмотрев эволюцию профиля лазерного импульса с изменением давления и энергии.

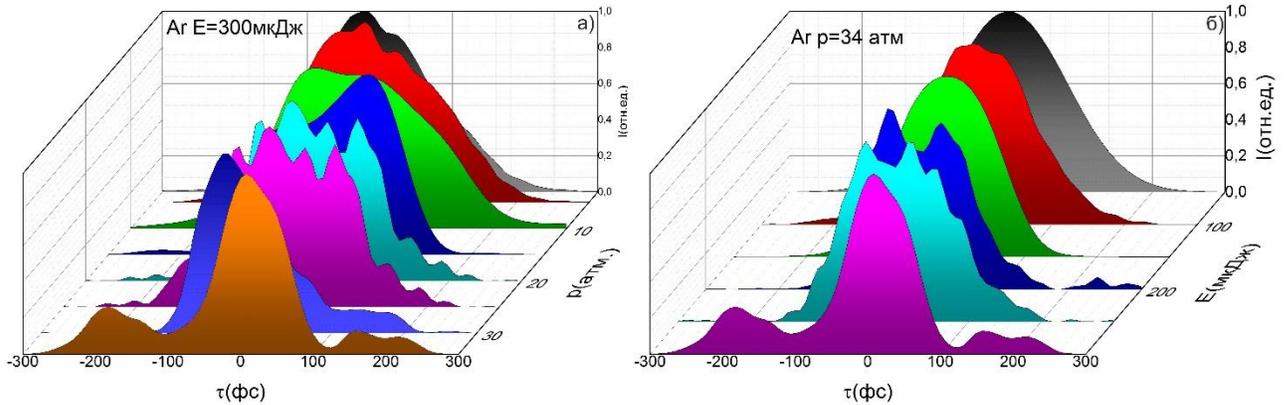


Рис. 34. Эволюция профиля фемтосекундного лазерного импульса, прошедшего через кювету с плотным аргоном при фиксированной энергии (а) и фиксированном давлении (б). Температура 24°С.

С увеличением давления или энергии в профиле лазерного импульса выделяются пред- и пост-импульсы (Рис.34). Данный процесс аналогичен механизму самокомпрессии, предложенному в [68]: в фокальной плоскости лазерный импульс расщепляется на два субимпульса за счет одновременного воздействия самофокусировки и ионизации (задний фронт импульса, «чувствует» плазму, создаваемую на фронте переднего импульса, в результате возникает пост-импульс). В этом случае центральная часть импульса начинает распространяться в режиме самоканалирования, а субимпульсы дефокусируются. Этот механизм дополнительно подтверждается тем фактом, что в конической эмиссии наблюдаются две составляющие (слабо и сильно расходящиеся). Длительность импульса основного компонента составляет около половины начальной длительности импульса [68]. Таким образом, лазерная плазма играет существенную роль в процессе самокомпрессии. Еще раз отметим, что формирование филамента необходимо для эффективной самокомпрессии, поскольку оно образует длинный (около 7-9 см) «канал», в котором интенсивность высока и проявляются нелинейные эффекты.

Для нахождения эффективных режимов самокомпрессии лазерного импульса длительность импульса (а также его временной профиль и фаза) измерялись как с помощью FROG, так и с помощью, представленной ниже методики, основанной на

генерации второй гармоники (ВГ). Одновременно в экспериментах регистрировался сигнал ВГ, сгенерированной в кристалле ВВО, а также энергия на основной длине волны. Интенсивность ВГ пропорциональна квадрату интенсивности сигнала фундаментальной частоты $I_{2\omega} \sim I_{\omega}^2$, (см. Рис. 30), таким образом:

$$E_{2\omega} / \tau_{2\omega} \sim E_{\omega}^2 / \tau_{\omega}^2 \quad (41)$$

поэтому, в случае насыщения генерации второй гармоники, $\tau_{2\omega} \sim \sqrt{\tau_{\omega}}$ и

$$\tau_{\omega} \sim (E_{\omega}^2 / E_{2\omega})^{2/3} \quad (42)$$

Это дает возможность оценить длительность лазерного импульса в широком диапазоне давлений и энергий (см. Рис.35б).

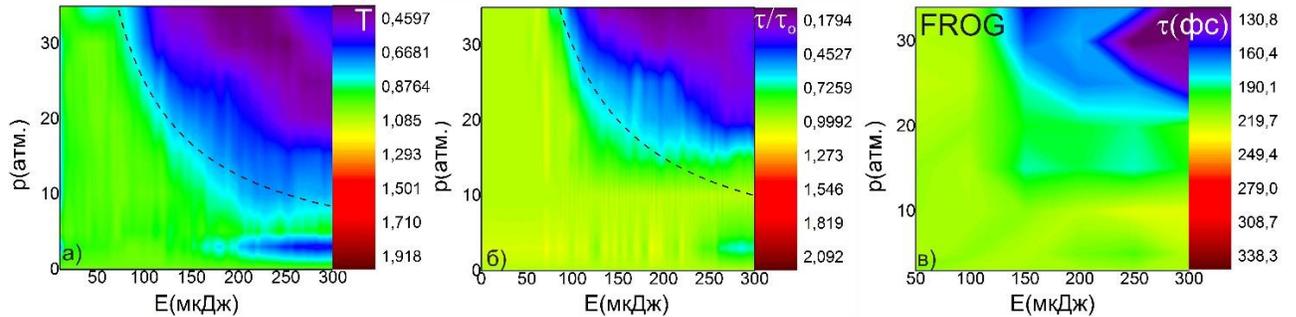


Рис. 35. Тепловые карты (p - E) пропускания (а), длительности лазерного импульса (б), а также длительности лазерного импульса, измеренного с помощью FROG (с) в аргоне. Пунктиром показаны изолинии $p \cdot E = \text{const}$.

Тепловые карты, представленные на Рис.35 дают возможность оценить длительность лазерного импульса в широком диапазоне давлений и энергий (см. Рис.35б). Как видно из рисунка 35, минимальная длительность импульса составляет 90 фс или около 40% от начальной длительности импульса. Области эффективной самокомпрессии совпадают с областями максимального поглощения. Следовательно, можно предположить, что индуцированная филаментами плазма играет важную роль в механизме самокомпрессии. Из Рис.35 видно, что несколько изолиний определяют области одной длительности или одинакового пропускания лазерного импульса. Верхний порог области эффективной самокомпрессии могут быть определены с помощью изолинии

$$pE = const \quad (43)$$

Легко показать, что этот член эквивалентен: $P/P_{cr} = const$ ($P_{cr} = 3.72\lambda_0^2 / 8\pi n_0 n_2$), где только n_2 является функцией давления. В этом случае

$$P / P_{cr} \sim P\rho = const \quad (44)$$

Тем самым, изолинии определяют переход в режим множественной филаментации. В наших экспериментальных условиях это происходит при $P/P_{cr} \sim 20$, делая невозможной работы при больших давлениях, в том числе в СКФ. Важно отметить, что в экспериментах длина нелинейных сред ограничивалась длиной сверхкритической кюветы. В общем случае самокомпрессия зависит от общей длины нелинейной среды. Поэтому можно предположить, что блокирование процесса самофокусировки определяется достижением верхнего порога набега нелинейной фазы в среде.

4.4 САМОКОМПРЕССИЯ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ПЛОТНОМ КСЕНОНЕ.

В отличие от аргона, процесс самокомпрессии в ксеноне более сложный, что связано с большим нелинейным показателем преломления и меньшей шириной запрещенной зоны. До достижения режима множественной филаментации лазерный импульс является спектрально ограниченным (см. Рис. 36, а, б). Мультифиламентация останавливает самокомпрессию импульса. Когда энергия лазерного импульса достигает ~ 70 мкДж, порог мультифиламентации по давлению соответствует 30 атм. При более низких энергиях порог давления увеличивается. Это вызвано быстрым ростом нелинейного показателя преломления (n_2) Хе с ростом давления. Важно отметить, что n_2 возрастает почти на два порядка при изменении давления от 1 до 30 бар (см. Главу 2). Следовательно, критическая мощность резко уменьшается и плазма, индуцированная филаментом, становится более плотной [149], а режим распространения импульса становится сильно нелинейным. Изменение профиля импульса при варьировании энергии или давления, как и в случае аргона, очень похожи, как при изменении давления, так и энергии. С увеличением давления или

энергии пред-импульс и пост-импульс начинают наблюдаться во временном профиле (см. вставки на рис.32) импульса. Данный процесс происходит аналогично механизму самокомпрессии в аргоне (см. предыдущий параграф). В результате процесса самокомпрессии в ксеноне фемтосекундные лазерные импульсы являются спектрально-ограниченными (см. Рис.36).

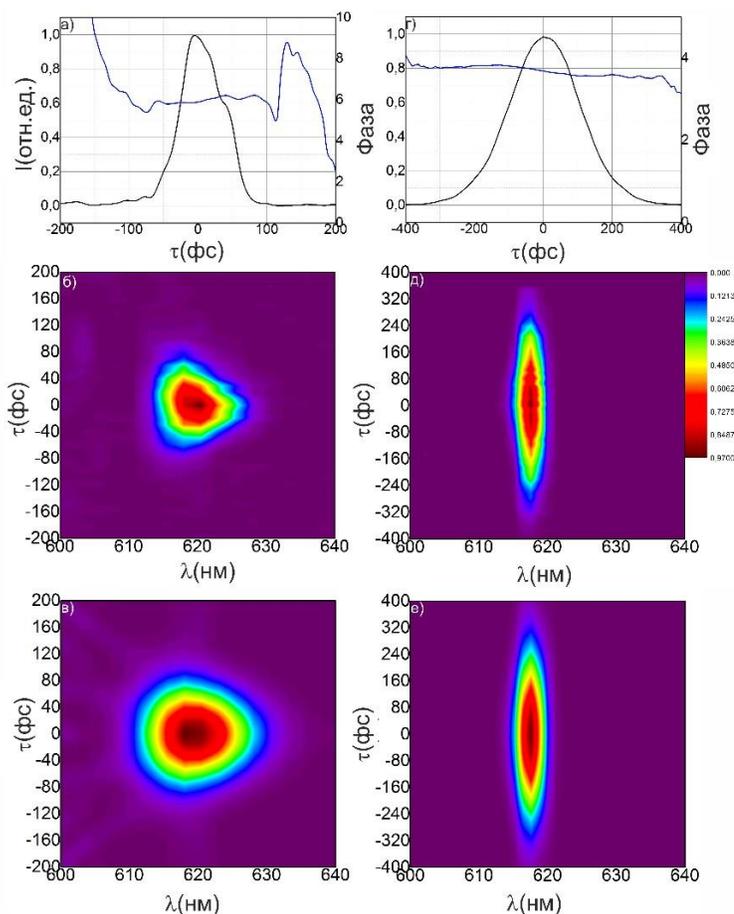


Рис. 36. Восстановленные временные и фазовые профили FROG (а, г), экспериментально наблюдаемые (б, д) и полученные (в, е) измерения FROG в Xe, (а, б, в) $p = 35$ бар, (г, д, е) $p = 1$ атм.

Как и в случае самокомпрессии в аргоне, длительность прошедшего через кювету лазерного импульса была оценена с помощью методики ГВГ. Полученные тепловые карты представлены на Рис.37б. Максимальное поглощение достигает 40% и сосредоточено в области 10 атм. $<p < 30$ атм. и $20 \text{ мкДж} < E < 80 \text{ мкДж}$. Как видно из Рис. 37, минимальная длительность импульса составляет около 30% от начальной

длительности импульса. Такие значения фактора самокомпрессии соответствуют известным литературным данным, полученным в благородных газах в режиме филаментации [23,150]. Однако, в большинстве случаев для достижения высокой степени самокомпрессии при низком давлении используются длинные кюветы (>0.5м) при давлениях близких к атмосферному из-за низкого значения n_2 .

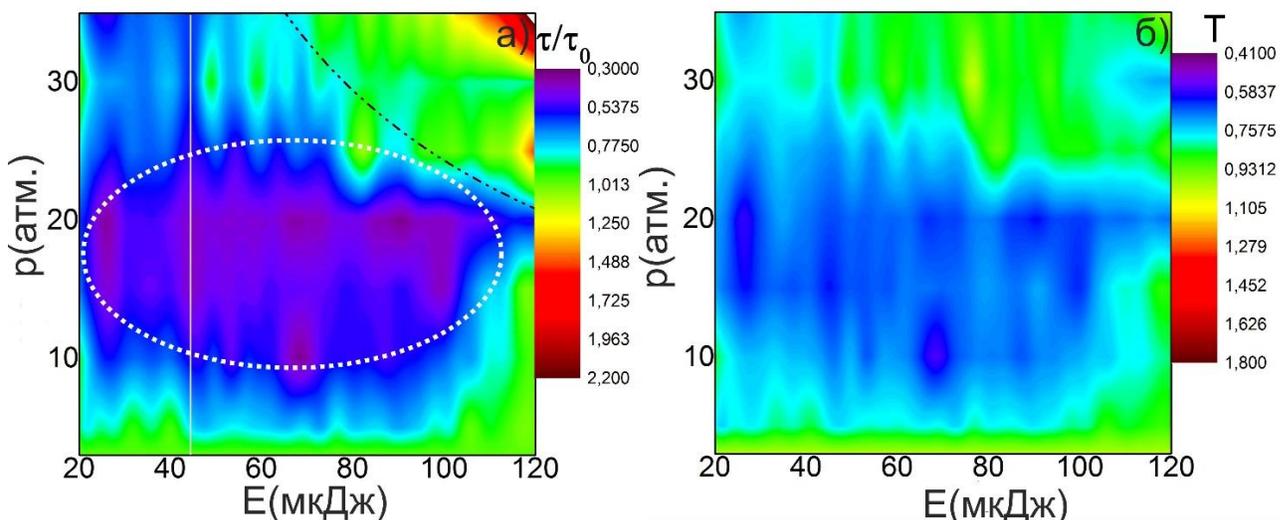


Рис. 37. Тепловые карты нормированной (на τ_0) длительности импульса (а) и пропускания (б) в Хе. Зеленые области (а, б) показывают отсутствие самокомпрессии и поглощения. Пунктирная линия показывает область максимальной самокомпрессии, пунктирная линия показывает изолинию $p \cdot E$.

Также, как и в случае самокомпрессии лазерного импульса в аргоне, (см. Рис.37) видно, что несколько изолиний определяют области одинаковой длительности или одинакового пропускания лазерного импульса. Самокомпрессия перестает быть эффективной в режиме множественной филаментации. Для оценки порога самокомпрессии можно использовать В-интеграл, записанный в виде:

$$B = \frac{2\pi n_2}{\lambda n_0} \int_0^L I(z) dz \quad (45)$$

Предполагая, что фазовый сдвиг вызван только самофокусировкой Керра и что лазерный пучок фокусируется в центр среды линзой $f=20$ см, для верхнего порога самокомпрессии получается $B \sim 6$. При более высоком значении В-интегралов временная структура лазерного импульса разрушается. Максимальная эффективность

самокомпрессии достигается, когда V -интеграл составляет около 2-3. При этих значениях V -интеграла мы добились уменьшения длительности импульса в 3,5 раза при энергоэффективности 60%. Это реализуется для лазерного импульса с энергией 40 мкДж при давлении 20 бар.

Подводя итог возможных нелинейно-оптических применений атомарных газов в различных состояниях вещества, включая сверхкритическое, надо отметить, что с увеличением давления от 1 атм. до критического, нелинейный показатель преломления изменяется на 3 порядка. В этой связи логично выделить три области: газы низкой плотности ($p < 5$ атм.), газы высокого давления ($5 \text{ атм.} < p < p_{cr}$) и сверхкритические флюиды ($p > p_{cr}$, $T > T_{cr}$). Первая область характеризуется низким ($n_2 \sim 10^{-19} \text{ см}^2/\text{Вт}$) нелинейным показателем преломления. Для достижения нелинейных режимов взаимодействия лазерного излучения со средой в первой области при требуемых значениях V -интеграла (2-3) необходимо использовать высокоэнергетичные ($> 1 \text{ мДж}$) фемтосекундные импульсы или длинные ($l > 1 \text{ м}$) кюветы [151]. С другой стороны, в сверхкритическом состоянии значение нелинейного показателя преломления велико (сравнимо или даже выше твердотельного n_2). В сочетании с большими флуктуациями плотности это делает нелинейные процессы неустойчивыми. Таким образом, для достижения высоких значений самокомпрессии, необходимо использовать фемтосекундные лазерные импульсы с микроджоульным уровнем энергии [138]. В промежуточном случае имеется возможность работать в широком диапазоне энергий (от нескольких мкДж до мДж). Тем не менее, необходимыми условиями для эффективной самокомпрессии являются превышение мощности лазерного импульса над критической мощностью самофокусировки и отсутствие множественной филаментации. Оптимальный режим может быть достигнут путем «тонкой» подстройки нелинейных свойств среды. За счет отсутствия молекулярных колебаний благородные газы могут использоваться для самокомпрессии лазерных импульсов с практически любой длиной волны. Линии поглощения в таких газах как правило лежат в УФ диапазоне длин волн. В качестве примера можно привести самокомпрессию фемтосекундного лазерного импульса на длине волны 2 мкм в ксеноне при давлении порядка 2 атм. [150]. В этих

экспериментах было зафиксировано уменьшение длительности импульса примерно в три раза с эффективностью более 60%. При этом за счет относительно низкого давления длина ячейки с ксеноном составляла 0.5м. Оценка В-интеграла для данного эксперимента дает значения порядка 2.6, что соответствует эффективным режимам самокомпрессии, указанным выше.

Рассуждая о роли длительности лазерного импульса, можно отметить следующее. Лавинная ионизация в плотных газах происходят на масштабе времен порядка 100 фс [149,152]. Поэтому уменьшение длительности лазерного импульса до этого времени существенного изменения динамики описанных выше эффектов не происходит. Процессы эффективности генерации суперконтинуума и самокомпрессии лазерных импульсов вероятнее всего будут сканироваться пропорционально отношению P/P_{cr} .

4.5 Выводы по ГЛАВЕ 4.

1. Обнаружено явление самокомпрессии фс лазерного импульса в режиме филаментации в благородных газах (аргон, ксенон) при высоких давлениях (диапазон 10-50 атм.).
2. Показано, что путем подстройки давления газа и энергии лазерного импульса можно добиться точной подстройки эффекта самокомпрессии.
Продемонстрировано, что фемтосекундный лазерный импульс (энергия порядка 40мкДж, длительность порядка 230 фс) может сокращаться в Хе в режиме филаментации в 3.5 раза с энергетической эффективностью порядка 60%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены исследования по нелинейной оптике сверхкритических флюидов. Продемонстрировано, как структура вещества влияет на оптические и нелинейно-оптические параметры среды. Установлено, что кластеризация среды оказывает влияние на нелинейный показатель преломления, значительно увеличивая его, особенно в окрестности линии Видома. Данные результаты подкрепляются численным моделированием, проведенным с помощью методов молекулярной динамики и в рамках разработанной теоретической модели.

В работе рассмотрены особенности нелинейно-оптических процессов, происходящих при взаимодействии мощного фемтосекундного лазерного импульса ближнего ИК диапазона со сверхкритическими флюидами и плотными газами в режиме монофиламентации. Продемонстрировано, что сверхкритические флюиды (Xe) могут применяться для генерации суперконтинуума шириной в 3.5 октавы в режиме монофиламентации. Установлено, что параметрами суперконтинуума можно управлять, варьируя давление и температуру среды. Существенно, что структура вещества влияет на эффективность генерации суперконтинуума и его спектр.

Продемонстрировано, что в плотных благородных газах (в диапазоне давлений 10-50 атм.) можно эффективно управлять длительностью фемтосекундного лазерного импульса за счет процесса самокомпрессии в режиме монофиламентации. Этот процесс может быть оптимизирован за счет изменения давления газа и энергии лазерного импульса

Основные результаты работы:

1. Впервые измерен нелинейный показатель преломления Ar, Xe, CO₂ в широком диапазоне давлений, включая сверхкритическое состояние вещества.
2. Экспериментально и с помощью численного моделирования установлено, что кластеризация сверхкритического флюида вносит существенный (до 40% вклад в нелинейный показатель преломления диоксида углерода), что ведет к

аномальному поведению нелинейного показателя преломления в окрестности линии Видома.

3. Установлено, что генерация суперконтинуума в ксеноне и диоксиде углерода в режиме монофиламентации зависит от структуры вещества, причем:
 - a. Максимальная энергетическая эффективность генерации суперконтинуума в ксеноне и диоксиде углерода достигается при субкритическом давлении ($\sim 0.9p_{cr}$), соответствующему локальному максимуму нелинейного показателя преломления;
 - b. в окрестности критического давления из-за сильных флуктуаций ($\sim 15\%$) плотности, а также уменьшении роли процесса кластеризации генерация суперконтинуума подавляется;
 - c. в условиях сверхкритического состояния вещества в окрестности линии Видома, достигается локальный максимум эффективности генерации суперконтинуума, вызванным ростом n_2 за счет кластеризации среды, что и обеспечивает реализацию максимальной ширины суперконтинуума
4. Обнаружено, что суперконтинуум, генерируемый в ксеноне (при давлении 50 атм.) в режиме фемтосекундной монофиламентации, может достигать ширины в 3.5 октавы (от 350 до 2500 нм) с эффективностью порядка 60%.
5. Продемонстрировано, что в диоксиде углерода (при давлении 60 атм.) происходит эффективное (порядка 65%) преобразование энергии в красное крыло суперконтинуума.
6. Обнаружено, что при фемтосекундной монофиламентации в плотном (5-80 атм.) ксеноне имеет место лазерный эффект (усиленная спонтанная эмиссия), спектр линий которого может управляться давлением и энергией лазерного импульса. Наибольшая эффективность генерации характерна для линии 466 нм (около 0,5%, погонный коэффициент усиления 0.5см^{-1} при энергии накачки 200 мкДж).

7. Обнаружено явление самокомпрессии фс лазерного импульса в режиме филаментации в благородных газах (аргон, ксенон) при высоких давлениях (диапазон 10-50 атм.). Путем подстройки давления газа и энергии лазерного импульса можно добиться точной подстройки эффекта самокомпрессии. Продемонстрировано, что фемтосекундный лазерный импульс (энергия порядка 40мкДж, длительность порядка 230 фс) может сокращаться в Хе в режиме филаментации в 3.5 раза с энергетической эффективностью порядка 60%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СКФ – сверхкритический флюид

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

ФЛЛ – функция Лоренца-Лоренца

ВГ – вторая гармоника

СЧ – суммарная частота

ТГ – третья гармоника

СК – суперконтинуум

FROG - схема оптического стробирования с разрешением по частоте («frequency resolved optical gating»)

Хе –ксенон

СО₂ – диоксид углерода

ВВО —кристалл бета-бората бария(β -BaB₂O₄)

МД – молекулярная динамика

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

БЛАГОДАРНОСТИ

Я хотел бы поблагодарить Вячеслава Михайловича Гордиенко за продуктивное научное руководство и выбор интересной темы для исследования. Значение его помощи трудно переоценить.

Выражаю благодарность Федору Викторовичу Потёмкину за плодотворное обсуждение научных результатов и помощь в проведении исследований.

Также хочу выразить благодарность Никите Владимировичу Минаеву и Екатерине Александровне Мигаль: без их помощи проведение экспериментов трудно представить.

Выражаю благодарность Виктору Александровичу Алешкевичу: разработанная им модель влияния кластеризации на нелинейный показатель преломления помогла глубже взглянуть на влияние кластеризации на нелинейно-оптические процессы

Особо хочу поблагодарить, Виктору Николаевичу Баграташвили за совместную работу по физике сверхкритических флюидов, к сожалению, скончавшемуся в 2018 году.

Я бы хотел поблагодарить сотрудников, студентов и аспирантов лабораторий нелинейной оптики и световых полей, а также релятивистской лазерной плазмы за непередаваемую атмосферу в коллективе

Моя работа была бы невозможна без поддержки моей семьи и друзей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyd, Robert W. Boyd - Nonlinear Optics. 2013. Vol. 53. 1689-1699 p.
2. Ахмапов С.А., Выслоух В.А., Чиркин А.С. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. Москва: Наука, 1988.
3. Krausz F., Brabec T. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics // Rev. Mod. Phys. 2000. Vol. 72, № 2. P. 545–591.
4. Alfano R.R. The Supercontinuum Laser Source. New York: Springer, 2006.
5. Dubietis A. et al. Ultrafast supercontinuum generation in bulk condensed media // Lith. J. Phys. 2017. Vol. 57 (3), № 3. P. 113.
6. Brée C. et al. Impact of spatial inhomogeneities on on-axis pulse reconstruction in femtosecond filaments // J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. 2015. Vol. 48, № 9. P. 094002.
7. Bree C. Nonlinear Optics in the Filamentation Regime // Springer Theses. 2013. Vol. 53, № 9. 235
8. Mitrofanov A. V. et al. Subterawatt few-cycle mid-infrared pulses from a single filament // Optica. 2016. Vol. 3, № 3. P. 299.
9. Ovchinnikov A. V et al. Generation of frequency-tunable pulsed terahertz radiation by a Cr : forsterite laser system with an acoustooptical control of the pulse temporal profile Generation of frequency-tunable pulsed terahertz radiation by a Cr : forsterite laser system with an // Quantum Electron. 2016. Vol. 46. P. 1149–1153.
10. Andreeva V.A. et al. Ultrabroad terahertz spectrum generation from an air-based filament plasma // Phys. Rev. Lett. 2016. Vol. 116, № 6. P. 1–5.
11. Kartashov D. et al. Mid-infrared laser filamentation in molecular gases. // Opt. Lett. 2013. Vol. 38, № 16. P. 3194–3197.

12. Gražulevičiūtė I. et al. Supercontinuum generation in YAG and sapphire with picosecond laser pulses // *Lith. J. Phys.* 2015. Vol. 55, № 2. P. 110–116.
13. Mareev E. et al. Anomalous behavior of nonlinear refractive indexes of CO₂ and Xe in supercritical states // *Opt. Express*. 2018. Vol. 26, № 10.
14. Azhar M. et al. Nonlinear optics in Xe-filled hollow-core PCF in high pressure and supercritical regimes // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2013. Vol. 112. P. 457–460.
15. Sedunov B. The Analysis of the Equilibrium Cluster Structure in Supercritical Carbon Dioxide // *Am. J. Anal. Chem.* 2012. Vol. 3. P. 899–904.
16. Arai Y., Sako T., Takebayashi Y.. *Supercritical Fluids : Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2002. 448 p.
17. Fomin Y.D. et al. Thermodynamic properties of supercritical carbon dioxide: Widom and Frenkel lines // *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2015. Vol. 91, № 2. P. 1–5.
18. Simeoni G.G. et al. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids // *Nat. Phys.* Nature Publishing Group, 2010. Vol. 6, № 7. P. 503–507.
19. Chekalin S. V., Kandidov V.P. From self-focusing light beams to femtosecond laser pulse filamentation // *Uspekhi Fiz. Nauk.* 2013. Vol. 183, № 2. P. 133–152.
20. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media // *Phys. Rep.* 2007. Vol. 441, № 2–4. P. 47–189.
21. Akturk S. et al. Pulse shortening, spatial mode cleaning, and intense terahertz generation by filamentation in xenon // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 2007. Vol. 76, № 6. P. 1–7.
22. Nisoli M. et al. Compression of high-energy laser pulses below 5 fs // *Opt. Lett.* 1997. Vol. 22, № 8. P. 522–524.
23. Hauri C.P. et al. Generation of intense, carrier-envelope phase-locked few-cycle laser

- pulses through filamentation // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2004. Vol. 79, № 6. P. 673–677.
24. Stibenz G., Zhavoronkov N., Steinmeyer G. Self compression of millijoule pulses to 7.8fs duration in a white-light filament // *Opt. Lett.* 2006. Vol. 31, № 274. P. 274–276.
 25. Lehmeier H.J., Leupacher W., Penzkofer A. Nonresonant third order hyperpolarizability of rare gases and N₂ determined by third harmonic generation // *Opt. Commun.* 1985. Vol. 56, № 1. P. 67–72.
 26. Shelton D.P., Rice J.E. Measurements and Calculations of the Hyperpolarizabilities of Atoms and Small Molecules in the Gas Phase // *Chem. Phys. Lett.* 1994. Vol. 94. P. 3–29.
 27. Rice J.E. Frequency-dependent hyperpolarizabilities for argon, krypton, and neon: Comparison with experiment // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 7580, № 1992.
 28. Lorenz L. Ueber die Refractionsccmstartte; // *Ann. Phys.* 1880. Vol. 11. P. 70.
 29. Мареев Е.И. et al. Молекулярная рефракция и нелинейный показатель преломления сверхкритического диоксида углерода в условиях кластеризации // *Сверхкритические флюиды Теория и Практика.* 2019. Том. 14, № 1. Стр. 88–93.
 30. Potemkin F.V. et al. Highly extended high density filaments in tight focusing geometry in water: From femtoseconds to microseconds // *New J. Phys.* 2015. Vol. 17. № 5, 3053010
 31. Noack J. et al. Influence of pulse duration on mechanical effects after laser-induced breakdown // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83, № 12. P. 7488–7495.
 32. Dergachev A.A. et al. Plasma channels during filamentation of a femtosecond laser pulse with wavefront astigmatism in air // *Quantum Electron.* 2014. Vol. 44, № 12. P. 1085–1090.
 33. Park J., Lee J.-H., Nam C.H. Laser chirp effect on femtosecond laser filamentation generated for pulse compression. // *Opt. Express.* 2008. Vol. 16, № 7. P. 4465–4470.

34. Potemkin F. V., Mareev E.I., Smetanina E.O. Influence of wave-front curvature on supercontinuum energy during filamentation of femtosecond laser pulses in water // *Phys. Rev. A. American Physical Society*, 2018. Vol. 97, № 3. P. 033801.
35. Ionin A.A. et al. Filamentation of femtosecond laser pulses governed by variable wavefront distortions via a deformable mirror // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2013. Vol. 30, № 8. P. 2257.
36. Potemkin F. V et al. Highly extended high density filaments in tight focusing geometry in water: from femtoseconds to microseconds // *New J. Phys. IOP Publishing*, 2015. Vol. 17, № 5. P. 053010.
37. Пилипецкий Н., Рустамов А.Р. Наблюдение самофокусировки света в жидкостях // *Письма в ЖЭТФ*. 1965. Vol. 2, № 2. P. 88–90.
38. Kandidov V.P., Shlenov S. a, Kosareva O.G. Filamentation of high-power femtosecond laser radiation // *Quantum Electron*. 2009. Vol. 39. P. 205–228.
39. Mizeikis V. et al. Optical and ultrasonic monitoring of femtosecond laser filamentation in fused silica// *Applied Surface Science* 2009. Vol 255 P. 9721–9723.
40. Liu W. et al. Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H₂O // *Appl. Phys. B Lasers Opt*. 2003. Vol. 76, № 3. P. 215–229.
41. Bergé L., Rolle J., Köhler C. Enhanced self-compression of mid-infrared laser filaments in argon // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys*. 2013. Vol. 88, № 2. P. 1–7.
42. Skupin S., Bergé L. Self-guiding of femtosecond light pulses in condensed media: Plasma generation versus chromatic dispersion // *Phys. D Nonlinear Phenom*. 2006. Vol. 220, № 1. P. 14–30.
43. Panagiotopoulos P. et al. Super high power mid-infrared femtosecond light bullet // *Nat. Photonics. Nature Publishing Group*, 2015. Vol. 9, № 8. P. 543–548.
44. Bespalov V.I., Talanov V.I. Filamentary structure of light beams in nonlinear liquids // *ZhETF Pis`ma*. 1966. Vol. 3, № 11. P. 471–476.

45. Ionin A.A. et al. Multiple filamentation of intense femtosecond laser pulses in air // JETP Lett. 2009. Vol. 90, № 6. P. 423–427.
46. Point G. et al. Superfilamentation in Air // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol. 112, № 22. P. 223902.
47. Kasparian J. et al. Infrared extension of the super continuum generated by femtosecond terawatt laser pulses propagating in the atmosphere // Opt. Lett. 2000. Vol. 25, № 18. P. 1397.
48. Hauri C.P., Power E.P. Few-Cycle Pulses At 2 μm From an Optical Filament // Opt. Lett. 2007. Vol. 32, № 7. P. 868–870.
49. Chin S. et al. The White Light Supercontinuum Is Indeed an Ultrafast White Light Laser // Jpn. J. Appl. Phys. 199AD. Vol. 38, № 2. P. 126–128.
50. Watanabe W., Itoh K. Spatial Coherence of Supercontinuum Emitted from Multiple Filaments // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. Vol. 40, № 1. P. 592–595.
51. Midorikawa K. et al. Polarization properties of ultrafast white-light continuum generated in condensed media // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80, № 6. P. 923–925.
52. Dharmadhikari A.K., Rajgara E.A., Mathur D. Depolarization of white light generated by ultrashort laser pulses in optical media // Opt. Lett. 2006. Vol. 31, № 14. P. 2184–2186.
53. Kumar R.S.S., Deepak K.L.N., Rao D.N. Depolarization properties of the femtosecond supercontinuum generated in condensed media // Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys. 2008. Vol. 78, № 4. P. 1–10.
54. Bradler M., Baum P., Riedle E. Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub-uJ pump pulses // Appl. Phys. B Lasers Opt. 2009. Vol. 97, № 3. P. 561–574.
55. Cerullo G., De Silvestri S. Ultrafast optical parametric amplifiers // Rev. Sci. Instrum. 2003. Vol. 74, № 1 I. P. 1–18.

56. Wilhelm T., Piel J., Riedle E. Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter // *Opt. Lett.* 1997. Vol. 22, № 19. P. 1494.
57. Brida D. et al. Few-optical-cycle pulses tunable from the visible to the mid-infrared by optical parametric amplifiers // *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* 2010. Vol. 12, № 1.
58. Dubietis A., Butkus R., Piskarskas A.P. Trends in chirped pulse optical parametric amplification // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2006. Vol. 12, № 2. P. 163–172.
59. Dudley J.M., Genty G., Coen S. Supercontinuum generation in photonic crystal fiber // *Rev. Mod. Phys.* 2006. Vol. 78, № 4. P. 1135–1184.
60. Chin S.L. et al. The propagation of powerful femtosecond laser pulses in optical media: physics, applications, and new challenges // *Can. J. Phys.* 2005. Vol. 83, № 9. P. 863–905.
61. Kolesik M. et al. Physical Factors Limiting the Spectral Extent and Band Gap Dependence of Supercontinuum Generation // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91, № 4. P. 4–7.
62. Kolesik M. et al. Theory and simulation of supercontinuum generation in transparent bulk media // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2003. Vol. 77, № 2–3. P. 185–195.
63. Ashcom J.B. et al. Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2006. Vol. 23, № 11. P. 2317.
64. Wu Z. et al. Multiple foci and a long filament observed with focused femtosecond pulse propagation in fused silica // *Opt. Lett.* 2007. Vol. 27, № 6. P. 448.
65. Kuznetsov A. V et al. Periodic colour-centre structure formed under filamentation of mid-IR femtosecond laser radiation in a LiF crystal // *Quantum Electron.* 2016. Vol. 46, № 4. P. 379–386.
66. Liu W. et al. Multiple refocusing of a femtosecond laser pulse in a dispersive liquid

- (methanol) // Opt. Commun. 2003. Vol. 225, № 1–3. P. 193–209.
67. Jarnac A. et al. Whole life cycle of femtosecond ultraviolet filaments in water // Phys. Rev. A. 2014. Vol. 89, № 3. P. 033809.
68. Hatayama M. et al. Spatiotemporal dynamics of high-intensity femtosecond laser pulses propagating in argon // J. Opt. Soc. Am. B. 2003. Vol. 20, № 3. P. 603.
69. Afonassenko A. V et al. Study of filamentation dynamics of ultrashort laser radiation in air: beam diameter effect // J. Opt. IOP Publishing, 2014. Vol. 16, № 10. P. 105204.
70. NIST database. URL: <http://webbook.nist.gov/>.
71. Баграташвили В.Н. и др. Генерация суперконтинуума в режиме филаментации мощными фемтосекундными лазерными импульсами в сверхкритическом ксеноне и диоксиде углерода // Сверхкритические флюиды Теория и Практика. 2015. Том. 10, № 4. Стр. 67–72.
72. Nibbering E.T.J. et al. Measurement of the Nonlinear Refractive-Index of Transparent Materials by Spectral-Analysis after Nonlinear Propagation // Opt. Commun. 1995. Vol. 119, № 5–6. P. 479–484.
73. Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды. новые химические реакции и технологии // Российский Химический Журнал. 1999. Том XLIII, № 2. Стр. 93–99.
74. Цветков М.Ю. и др. О роли сверхкритической воды в процессе жидкостного импульсного лазерного травления стекла. // Сверхкритические флюиды Теория и Практика. 2016. Том. 11. Стр. 14–27.
75. Бражкин В. В. и др. Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? // УФН. 2012. Том. 55, № 11. Стр. 1061–1079.
76. Bolmatov D. et al. The Frenkel Line: a direct experimental evidence for the new thermodynamic boundary // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 15850.

77. Brazhkin V. V et al. The Frenkel Line and Supercritical Technologies // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. Vol. 8, № 8. P. 1087–1094.
78. Yang C. et al. Frenkel line and solubility maximum in supercritical fluids // Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 2015. Vol. 91, № 1. P. 1–5.
79. Wang L. et al. Direct links between dynamical, thermodynamic, and structural properties of liquids: Modeling results // Phys. Rev. E. 2017. Vol. 95, № 3. P. 1–9.
80. Fomin D. et al. Thermodynamics and Widom lines in supercritical carbon dioxide // Phys Rev E. 2015. Vol. 91, № 2. P. 022111.
81. Gallo P., Corradini D., Rovere M. Widom line and dynamical crossovers as routes to understand supercritical water // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2014. Vol. 5. P. 1–6.
82. Bolmatov D. et al. Structural evolution of supercritical CO₂ across the Frenkel line // J. Phys. Chem. Lett. 2014. Vol. 5, № 16. P. 2785–2790.
83. Nakayama H. Raman spectral changes of neat CO₂ across the ridge of density fluctuation in supercritical region. 2000. №4. P. 323–327.
84. Nishikawa K., Tanaka I., Amemiya Y. Small-Angle X-ray Scattering Study of Supercritical Carbon Dioxide // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 1. P. 418–421.
85. Ruppeiner G. et al. Solid-like features in dense vapors near the fluid critical point // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146, № 22.
86. Glezakou V.-A. et al. Structure, dynamics and vibrational spectrum of supercritical CO₂/H₂O mixtures from ab initio molecular dynamics as a function of water cluster formation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12, № 31. P. 8759.
87. Gorbaty Y., Bondarenko G. V. Transition of liquid water to the supercritical state // J. Mol. Liq. Elsevier B.V., 2017. Vol. 239. P. 5–9.
88. Stoiljković D., Jovanović S. Compression, supramolecular organization and free radical polymerization of ethylene gas // Polyolefins J. 2019. Vol. 6, № 1. P. 23–41.

89. Aoshima M., Suzuki T., Kaneko K. Molecular Association-Mediated Micropore Filling of Supercritical Xe in a Graphite Slit Pore by Grand Canonical Monte Carlo Simulation // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 310, № 1–2. P. 1–7.
90. Magnier H.J., Curtis R.A., Woodcock L. V. Nature of the Supercritical Mesophase. 2014. № June. P. 797–807.
91. Sato T. et al. A new analysing approach for the structure of density fluctuation of supercritical fluid // *J. Physics-Condensed Matter.* 2008. Vol. 20, № 10. P. 104203.
92. Baldyga J., Henczka M., Shekunov B.Y. Supercritical Fluid Technology for Drug Product Development / ed. York P., Kompella U.B., Shekunov B.Y. 2004. 91-97 p.
93. Sato T. et al. Structural difference between liquidlike and gaslike phases in supercritical fluid // *Phys Rev E.* 2008. Vol. 78. P. 051503.
94. Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M. Multistage structural evolution in simple monatomic supercritical fluids: Superstable tetrahedral local order // *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2013. Vol. 88, № 5. P. 1–10.
95. Yoon T.J. et al. Monte Carlo simulations on the local density inhomogeneities of sub- and supercritical carbon dioxide: Statistical analysis based on the Voronoi tessellation // *J. Supercrit. Fluids.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 119. P. 36–43.
96. Nishikawa K., Morita T. Inhomogeneity of molecular distribution in supercritical fluids Inhomogeneity of molecular distribution in supercritical fluids // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 316. P. 238–242.
97. White J.A., Maccabee B.S. Temperature Dependence of Critical Opalescence in Carbon Dioxide // *Phys Rev Lett.* 1971. Vol. 26, № 24. P. 1468–1471.
98. Bagratashvili V.N. et al. Optical properties of CO₂ in the vicinity of critical point // *Proc. SPIE.* 2002. Vol. 4705. P. 129–136.
99. Mareev E. et al. Generation of an adjustable multi-octave supercontinuum under near-IR filamentation in gaseous, supercritical, and liquid carbon dioxide // *Opt. Lett.*

2016. Vol. 41, № 24. P. 5760–5763.
100. Mareev E.I. et al. Anomalous behavior of nonlinear refractive indexes of CO₂ and Xe in supercritical states // *Opt. Express*. 2018. Vol. 26, № 10. P. 13229–13238.
 101. Arakcheev V.G. et al. Linewidths and shifts of carbon dioxide CARS spectra near the critical point // *J. Raman Spectrosc.* 2003. Vol. 34. P. 952–956.
 102. Kim W.K., Hayden L.M. Fully atomistic modeling of an electric field poled guest-host nonlinear optical polymer // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111, № 11. P. 5212–5222.
 103. Janssen R.H.C. et al. Computer simulation of the linear and nonlinear optical properties of liquid benzene: Its local fields, refractive index, and second nonlinear susceptibility // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, № 13. P. 6463–6474.
 104. Yamaguchi Y. et al. Theoretical predictions of first-order hyperpolarizabilities of azobenzene dendrimers // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2001. Vol. 545, № 1–3. P. 187–196.
 105. Reis H., Papadopoulos M.G., Theodorou D.N. Calculation of refractive indices and third-harmonic generation susceptibilities of liquid benzene and water: Comparison of continuum and discrete local-field theories // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 114, № 2001. P. 876–881.
 106. Reis H., Makowska-Janusika M., Papadopoulos M.G. Nonlinear optical susceptibilities of poled guest-host systems: A computational approach // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108, № 26. P. 8931–8940.
 107. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics Steve // *J. Comput. Phys.* 1995. Vol. 117, № 6. P. 1–42.
 108. Potoff J.J., Siepmann J.I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen // *AIChE J.* 2001. Vol. 47, № 7. P. 1676–1682.
 109. Prade B.S. et al. A simple method for the determination of the intensity and phase of ultrashort optical pulses // *Opt. Commun.* 1994. Vol. 113, № 1–3. P. 79–84.

110. Wang D., Leng Y., Xu Z. Measurement of nonlinear refractive index coefficient of inert gases with hollow-core fiber // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2013. Vol. 111, № 3. P. 447–452.
111. Champeaux S., Bergé L. Long-range multifilamentation of femtosecond laser pulses versus air pressure. // *Opt. Lett.* 2006. Vol. 31, № 9. P. 1301–1303.
112. Ushifusa H. et al. Measurement and visualization of supercritical CO₂ in dynamic phase transition // *EPJ Web Conf.* 2015. Vol. 92. P. 02103.
113. Brazhkin V. V et al. Where is the supercritical fluid on the phase diagram? // *Physics-Uspekhi.* 2012. Vol. 55, № 11. P. 1061–1079.
114. Howdle S.M., Bagratashvili V.N. The effects of fluid density on the rotational Raman-spectrum of hydrogen dissolved in supercritical carbon dioxide // *Chem. Phys. Lett.* 1993. Vol. 214, № 2. P. 215.
115. Silva F. et al. Multi-octave supercontinuum generation from mid-infrared filamentation in a bulk crystal. // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2012. Vol. 3, № 5. P. 807.
116. Azhar M. Tunable nonlinear fiber optics using dense noble gases. 2013.
117. Imran T., Figueira G. Efficient white-light continuum generation in transparent solid media using 250 fs, 1053 nm laser pulses // *AIP Conf. Proc.* 2010. Vol. 1228, № 8 2016. P. 370–375.
118. Dharmadhikari A. et al. Highly efficient white light generation from barium fluoride. // *Opt. Express.* 2004. Vol. 12, № 4. P. 695–700.
119. Liang H. et al. Three-octave-spanning supercontinuum generation and sub-two-cycle self-compression of mid-infrared filaments in dielectrics // *Opt. Lett.* 2015. Vol. 40, № 6. P. 1069–1072.
120. Haizer L. et al. Intense Cr : forsterite-laser-based supercontinuum source // *Opt. Lett.* 2014. Vol. 39, № 19. P. 5562–5565.

121. Chen Y. et al. Observation of filamentation-induced continuous self-frequency down shift in air // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2008. Vol. 91, № 2. P. 219–222.
122. Kelley P.L., Kaminow I.P., Agrawal G.G.P. *Nonlinear fiber optics // Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century.* 2001. 458 p.243
123. Wright R.B. Density effect on the Fermi resonance in gaseous CO₂ by Raman scattering // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 58, № 7. P. 2893.
124. Bhatia P. *Using Raman Spectroscopy to study Supercritical CO₂.* 1999.
125. Kolesik M., Moloney J. V. Perturbative and non-perturbative aspects of optical filamentation in bulk dielectric media. // *Opt. Express.* 2008. Vol. 16, № 5. P. 2971–2988.
126. Durand M. et al. Blueshifted continuum peaks from filamentation in the anomalous dispersion regime // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 2013. Vol. 87, № 4. P. 1–5.
127. Kartashov D. et al. Theory of a filament initiated nitrogen laser // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 2015. Vol. 48, № 9. P. 094016.
128. Houard a. et al. Femtosecond filamentation in turbulent air // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 2008. Vol. 78. P. 1–9.
129. Matthews M. et al. Amplification of intense light fields by nearly free electrons // *Nat. Phys. Springer US*, 2018. Vol. 14, № 7. P. 695–700.
130. Bogatskaya A. V., Volkova E.A., Popov A.M. Amplification and lasing in a plasma channel formed in gases by an intense femtosecond laser pulse in the regime of interference stabilization // *Laser Phys. IOP Publishing*, 2016. Vol. 26, № 1. P. 015301.
131. Chapovsky P., Lisitsyn V.N., Sorokin A.R. High-pressure gas lasers on Ar I, Xe I and Kr I transitions // *Opt. Commun.* 1976. Vol. 16, № 1. P. 33–36.
132. Liu J. et al. Nonlinear propagation of fs laser pulses in liquids and evolution of supercontinuum generation. // *Opt. Express.* 2005. Vol. 13, № 25. P. 10248–10259.

133. Cavalieri A.L. et al. Attosecond spectroscopy in condensed matter // *Nature*. 2007. Vol. 449, № 7165. P. 1029–1032.
134. Skupin S. et al. Self-compression by femtosecond pulse filamentation: Experiments versus numerical simulations // *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2006. Vol. 74, № 5. P. 1–9.
135. Dormidonov A.E. et al. Giantly blue-shifted visible light in femtosecond mid-IR filament in fluorides // *Opt. Express*. 2015. Vol. 23, № 22. P. 29202.
136. Karim M.R. et al. Ultrabroadband mid-infrared supercontinuum generation through dispersion engineering of chalcogenide microstructured fibers // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2015. Vol. 32, № 11. P. 2343–2351.
137. Hemmer M. et al. Self-compression to sub-3-cycle duration of mid-infrared optical pulses in dielectrics // *Opt. Express*. 2013. Vol. 21, № 23. P. 28095.
138. Didenko N. V et al. Compressor of femtosecond laser pulses based on supercritical xenon // *Quantum Electron*. 2018. Vol. 48, № 7. P. 621–624.
139. Kim A. V. et al. Extreme self-compression along with superbroad spectrum up-conversion of few-cycle optical solitons in the ionization regime // *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 2015. Vol. 92, № 3. P. 1–8.
140. Hauri C.P. et al. Phase-preserving chirped-pulse optical parametric amplification to 17.3 fs directly from a Ti:sapphire oscillator. // *Opt. Lett.* 2004. Vol. 29, № 12. P. 1369–1371.
141. Mareev E. et al. Generation of an adjustable multi-octave supercontinuum under near-IR filamentation in gaseous, supercritical, and liquid carbon dioxide // *Opt. Lett.* 2016. Vol. 41, № 24. P. 5760–5763.
142. He Z.H. et al. Ionization-induced self-compression of tightly focused femtosecond laser pulses // *Phys. Rev. Lett.* 2014. Vol. 113, № 26. P. 1–5.
143. Bethge J. et al. Self-compression of 120fs pulses in a white-light filament // *J. Opt.*

2011. Vol. 13, № 5.

144. Uryupina D. et al. Few-cycle optical pulse production from collimated femtosecond laser beam filamentation // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2010. Vol. 27, № 4. P. 667.
145. Stibenz G., Zhavoronkov N., Steinmeyer G. Self-compression of millijoule pulses to 7.8 fs duration in a white-light filament // *Opt. Lett.* 2006. Vol. 31, № 2. P. 274–276.
146. Mysyrowicz A., Couairon A., Keller U. Self-compression of optical laser pulses by filamentation // *New J. Phys.* 2008. Vol. 10.
147. Koprinkov I.G. et al. Self-compression of high-intensity femtosecond Optical Pulses and Spatiotemporal Soliton Generation // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87, № 22. P. 229401-229401–1.
148. DeLong K.W., Trebino R. Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1994. Vol. 11, № 11. P. 2206–2215.
149. Gao X. et al. Picosecond ionization dynamics in femtosecond filaments at high pressures // *Phys. Rev. A.* 2017. Vol. 95, № 1. P. 1–5.
150. Blaga C.I. et al. Intense self-compressed, self-phase-stabilized few-cycle pulses at 2 μm from an optical filament // *Opt. Lett.* 2007. Vol. 32, № 7. P. 868.
151. Bergé L. Self-compression of 2 μm laser filaments // *Opt. Express.* 2008. Vol. 16, № 26. P. 21529.
152. Gao X., Schrauth S., Gaeta A. Control of Filamentation and Filamentation at High Pressures Review of Gaeta Group Research.