Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова» Научный центр волновых исследований (филиал)

На правах рукописи

ГРИШИН МИХАИЛ ЯРОСЛАВОВИЧ

# СПЕКТРОСКОПИЯ СПОНТАННОГО И ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НАНО- И ПИКОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ВОДЕ

Специальность 01.04.21 Лазерная физика

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Москва, 2021

Работа выполнена в Научном центре волновых исследований (филиал) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

#### Научный руководитель:

к.ф.-м.н., Леднёв Василий Николаевич, старший научный сотрудник Центра биофотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

#### Официальные оппоненты:

д.ф.-м.н., Аракелян Сергей Мартиросович, профессор, заведующий кафедрой физики и прикладной математики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ)

д.ф.-м.н., Никитин Сергей Юрьевич, доцент кафедры общей физики и волновых процессов Физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

#### Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Защита состоится 31 января 2022 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН по адресу 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей физики им. А.М Прохорова Российской академии наук.

Автореферат разослан "\_\_\_ 2021 г.

Учёный секретарь

Диссертационного совета Д 002.063.02

кандидат физико-математических наук

А.А. Ушаков

#### Общая характеристика работы

#### Актуальность работы

Комбинационное рассеяние света (КР), открытое в 1920-х гг. практически одновременно Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом в СССР [1] и Ч.В. Раманом в Индии [2], является мощным инструментом для исследования химического состава и строения вещества. Открытие нового явления рассеяния света повлекло за собой многочисленные работы, в которых была развита теория явления [3–6]. Спектроскопия КР является эффективным неразрушающим методом изучения строения вещества и поэтому высоко востребована в исследованиях сложных объектов. Особый интерес представляет изучение воды и водных растворов, которые являются основой существования живых организмов и растений. С другой стороны, акватории Земли являются основным аккумулятором энергии и смягчают вариации климата. Спектральной особенностью воды является то, что в спектре спонтанного КР доминирует интенсивная полоса аномально большой ширины (до 400 см<sup>-1</sup>), соответствующая валентным О-Н колебаниям (OH-полоса). OH-полоса была обнаружена в спектре КР воды вскоре после открытия самого явления КР [7, 8], и, несмотря на большое количество работ, посвящённых её изучению, до сих пор нет единой общепринятой теории, объясняющей формирование OH-полосы и, соответственно, некоторые свойства воды.

Именно поэтому вода остаётся актуальным объектом изучения методом спектроскопии КР. Так, например, температурная деформация ОН-полосы, отмеченная во многих работах [9–11], широко применяется для дистанционного измерения температуры воды как в условиях лаборатории [12–14], так и в натурных экспериментах [15, 16].

Кроме того, известно, что ОН-полоса меняет форму при изменении давления в воде, что даёт возможность измерения давления по спектрам КР. Так, авторы работы [17] исследовали сжимаемость воды при увеличении статического давления до 1,3 ГПа по несимметричной деформации ОН-полосы в спектре КР воды. Было установлено, что сжатие воды сопровождается увеличением вклада О-Н колебаний низкочастотного крыла полосы в окрестности сдвига 3200 см<sup>-1</sup>. Появление «плеча» в спектре на частоте 3200 см<sup>-1</sup> также отражает эффект самоорганизации и спонтанного размерного фазового перехода хаос-порядок в комплексы молекул H<sub>2</sub>O с льдоподобной структурой при достижении числа молекул в кластерах молекулярных пучков более 275 молекул [18]. Напротив, исчезновение этого «плеча» в спектрах КР водных растворов макромолекул при температуре ~60 °C позволило получить значимый результат в физике формирования и разрушения льдоподобных структур в гидратных оболочках молекул [19].

Особый интерес для исследования физических свойств воды представляет вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР). Это явление, впервые обнаруженное вскоре после изобретения лазеров в 1960-х гг. [20, 21], получило развитие при создании ВКР-лазеров [22–24], конвертеров частоты [25], в ВКР-микроскопии [26] и при изучении воды в сверхкритическом состоянии [27]. Важная особенность ВКР в том, что нарастание его интенсивности имеет экспоненциальную зависимость от накачки [28], и даже малые изменения оптических свойств среды оказывают существенное влияние на процесс генерации ВКР, что делает его чувствительным инструментом для исследования физических свойств вещества.

Таким образом, изучение физических свойств воды методами спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния пико- и наносекундных импульсов при различных воздействиях на воду является актуальным и представляет как научный, так и практический интерес.

# Цель работы

Целью настоящей работы является характеризация процессов спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния света в образцах воды под воздействием температурных и ультразвуковых полей в лабораторных условиях (вариация температуры и давления, облучение акустическими импульсами), а также в натурных экспериментах при лидарном зондировании природных акваторий.

# Научная новизна работы

1. Статистически обосновано, что наиболее чувствительным параметром количественного измерения деформации профиля ОН-полосы спонтанного КР наносекундных импульсов в воде является частота гравитационного центра ОН-полосы. Этот параметр отражает фундаментальные процессы разрушения и формирования комплексов молекул H<sub>2</sub>O с вариацией числа водородных связей.

2. Выявлено, что измеренный коэффициент температурного сдвига центра ОН-полосы спонтанного КР в воде в широком диапазоне температур имеет одинаковую величину для лазерных импульсов длительностью 10 нс и 15 пс (0,87±0,05 см<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>), что допускает считать его константой. При этом обнаружено 4-кратное увеличение флуктуаций центра ОН-полосы, а также его синее смещение на ~36 см<sup>-1</sup> при возбуждении спонтанного КР импульсами длительностью 15 пс по сравнению с импульсами 10 нс.

3. Дистанционно с помощью спектрометра комбинационного рассеяния измерен коэффициент (0,12 см<sup>-1</sup>/МПа) сдвига ОН-полосы, вызванного сжатием-расширением воды в поле ультразвукового импульса с перепадом давления 50 МПа в фокусе пучка.

4. Обнаружен новый физический эффект: N-образная зависимость (повышениеснижение-повышение) порога ВКР пикосекундных импульсов (527 нм) в приповерхностном слое воды при перемещении перетяжки лазерного пучка из объёма через поверхность с 30-кратным снижением порога при совпадении фокальной плоскости с поверхностью. Фундаментальная природа нового эффекта подтверждается тем, что он наблюдается как в полярных жидкостях (вода, тяжёлая вода), так и в неполярных средах (жидкий азот) для импульсов разной длительности (от 15 до 57 пс).

5. Обнаружена одновременная ВКР-генерация на двух колебательных модах ОН-полосы, 3000 см<sup>-1</sup> и 3450 см<sup>-1</sup>, без оптического пробоя при фокусировке пучка пикосекундных лазерных импульсов на поверхность воды. Данное явление объяснено выполнением условий синхронизма с нулевой расстройкой волновых векторов при неколлинеарном четырёхволновом взаимодействии в несимметричном резонаторе с зеркалом-поверхностью.

6. Достигнута синхронизованная генерация гребёнки узкополосных компонент ВКР с эквидистантным смещением 3000 см<sup>-1</sup> и 3450 см<sup>-1</sup> в стоксову и антистоксову область от линии накачки (532 нм) без оптического пробоя воды.

# Практическая значимость работы

В работе продемонстрирована возможность дистанционного измерения температуры воды с точностью ±0,15 °C по анализу деформации ОН-полосы КР воды в температурном диапазоне 10–98 °C при атмосферном давлении. Экспериментально обоснованная методика была применена при лидарном картировании температуры акватории с борта судна.

Анализ позволил выявить и статистически обосновать, что измерение частоты гравитационного центра ОН-полосы методом «взвешивания» огибающей является наиболее чувствительным способом (из 4 описанных в литературе) измерения малых деформаций ОН-полосы. Эти данные особенно важны в задачах прогноза глобального климата по данным мониторинга миграции тепловой энергии в объёме океанских течений и для точной калибровки данных спутникового зондирования температуры поверхностного слоя.

Представленное в работе сравнение методов обработки спектров спонтанного КР и выделение метода «взвешивания» как наиболее чувствительного даёт возможность количественной оценки малых деформаций профиля ОН-полосы в спектре спонтанного КР воды. Эта возможность была применена в новом методе дистанционного измерения

акустического давления в воде при облучении ультразвуковыми (УЗ) импульсами с сильным перепадом давления (50 МПа) в фокусе УЗ-пучка в условиях, когда традиционные контактные измерения с помощью гидрофонов приводят к их кавитационному разрушению.

Обнаруженный эффект кратного (до 30 раз) падения пороговой энергии ВКР в воде при фокусировке пучка накачки вблизи границы раздела жидкость/воздух представляет большой интерес как для совершенствования методов лазерного дистанционного зондирования, так и для создания новых перестраиваемых лазерных ВКР-источников. В настоящей работе выдвинута гипотеза о том, что наблюдаемый эффект кратного падения порога ВКР связан с влиянием границы раздела жидкость/воздух как зеркала резонатора ВКР-лазера. В связи с этим, поскольку интенсивность ВКР нарастает по экспоненциальному закону [28], малые изменения оптических свойств образца или границы раздела будут оказывать существенное влияние на процесс вынужденного рассеяния, что даёт новый инструмент для изучения физики поверхностных слоёв воды и водных растворов. Практическая значимость результатов исследований по теме ВКР обусловлена возможностью создания новых лазеров и конвертеров длин волн на основе обнаруженного явления кратного падения порога пороговой энергии ВКР при фокусировке пучка пикосекундного лазера вблизи границы раздела жидкость/воздух. Подбор жидкостей с разными спектральными характеристиками (значение сдвига стоксовой компоненты относительно частоты накачки) для использования в качестве рабочего тела позволит получить лазерную генерацию на новых длинах волн, а кратное снижение порога при фокусировке вблизи границы раздела в сочетании с жидким агрегатным состоянием рабочего тела позволит избежать его повреждения. Большой практический интерес представляет генерация компонент ВКР одновременно на двух частотах внутри огибающей ОН-полосы в стоксовой и антистоксовой области при фокусировке вблизи границы раздела и использовании минимальной энергии накачки, достаточной для развития ВКР.

# Положения, выносимые на защиту

1. Частота гравитационного центра ОН-полосы КР в воде является количественной мерой деформаций профиля ОН-полосы, наиболее чувствительной к температурной вариации числа водородных связей (малых деформаций профиля полосы).

2. Сдвиг центра ОН-полосы КР в воде позволяет бесконтактно измерять профиль и амплитуду импульсного акустического давления в фокусе ультразвукового пучка.

3. Порог ВКР-генерации в воде на основной ТЕМ<sub>00</sub> моде снижается многократно при совпадении плоскости перетяжки фокусированного пучка пикосекундных лазерных импульсов

с границей раздела вода/воздух из-за включения границы раздела как зеркала резонатора ВКР-лазера.

4. Генерация дополнительной компоненты ВКР на ОН-колебаниях со смещением 3000 см<sup>-1</sup> в стоксовой и антистоксовой области спектра обеспечивается выполнением условий синхронизма при неколлинеарном взаимодействии пучков накачки и компонент ВКР.

## Личный вклад диссертанта

Планирование и проведение измерений, обработка экспериментальных данных и интерпретация полученных результатов выполнены автором лично либо при его непосредственном участии. Написание и обсуждение текстов статей и тезисов конференций выполнено в соавторстве при непосредственном участии автора.

## Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на семинарах Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (Москва, 13 февраля 2017 г., 5 февраля 2020 г., 7 июня 2021 г.) и Института прикладной физики РАН (Нижний Новгород, 13 декабря 2016 г.), а также на национальных и международных конференциях:

- Ш Конференция молодых учёных Института общей физики РАН, Москва, 28 апреля 2015;

- 17th International Conference Laser Optics (ICLO 2016), Saint Petersburg, 29 июня 2016;

- 59-я научная конференция МФТИ с международным участием, Долгопрудный, 21 ноября 2016;

- 18th International Conference Laser Optics (ICLO 2018), Saint Petersburg, 7 июня 2018;

- XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, 11 апреля 2019;

- International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2019), Moscow, 1 октября 2019;

- 19th International Conference Laser Optics (ICLO 2020), Saint Petersburg, 5 ноября 2020.

Работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований №№ 15-35-50449 мол\_нр, 16-35-50142 мол\_нр и 18-18-00038 Бел\_а, а также Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК».

#### Публикации

Результаты диссертационной работы опубликованы в 13 печатных работах в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и в 11 тезисах конференций, список которых приведён в конце автореферата.

## Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём диссертации составляет 85 страниц, включая 31 рисунок и 2 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 168 наименований.

#### Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель работы, обозначены основные задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор современного состояния исследований по теме диссертации.

В <u>параграфе 1.1</u> проводится обзор работ по теме спектроскопии спонтанного КР в воде, начиная от публикаций, в которых впервые была обнаружена широкая полоса в спектре спонтанного КР в воде, соответствующая валентным колебаниям О-Н [30, 31]. Описываются существующие модели, объясняющие структуру и аномально большую (~400 см<sup>-1</sup>) ширину ОН-полосы [15, 32].

В <u>параграфе 1.2</u> рассмотрено влияние температуры и давления на форму огибающей ОН-полосы. Проведён обзор литературы на тему дистанционного лазерного измерения температуры воды по спектрам спонтанного КР, проведён анализ работ по спектроскопии спонтанного КР воды при воздействии на образец статического и переменного давления, в том числе при воздействии акустических полей. Проведён обзор математических подходов, предложенных в литературе для количественного описания деформации ОН-полосы.

В <u>параграфе 1.3</u> приведены сведения об использовании лазерной спектроскопии в дистанционном зондировании, в том числе при зондировании природных водоёмов. Проанализирован существующий опыт применения спектроскопии спонтанного КР для измерения температуры поверхностного слоя акваторий в натурных условиях, а также рассмотрены публикации на тему мониторинга загрязнения водоёмов фитопланктоном. Дополнительно проведён обзор существующих методов решения задачи дистанционного зондирования кавитационных следов малых быстроходных судов.

<u>Параграф 1.4</u> посвящён описанию вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР). Рассмотрена теория этого явления, проведён обзор исследований от первых работ на тему ВКР [20] до публикаций, рассматривающих особенности в изменениях пороговой энергии ВКР в различных исследуемых образцах, при различной длительности импульсов накачки и фокусировке пучка накачки в объём образца либо на поверхности. Также рассмотрены опубликованные в литературе результаты исследований спектрального состава компонент ВКР.

Во второй главе представлены схемы и описания экспериментальных установок, использованных в работе для спектроскопии спонтанного и вынужденного комбинационного рассеянии света.

В <u>параграфе 2.1</u> описаны основные компоненты компактного спектрометра комбинационного рассеяния для исследований воды и акваторий в условиях лаборатории и натурных измерений. В <u>разделе 2.1.1</u> приведены описание и технические характеристики дифракционного спектрографа и детектора на базе охлаждаемой ПЗС-матрицы со стробируемым усилителем яркости, в <u>разделе 2.1.2</u> описаны лазеры, использованные в экспериментах в сочетании со спектрографом и детектором: Nd:ИЛФ (иттрий-литиевый фторид) с длительностью импульса 10 нс, Nd:ИЛФ с длительностью импульса 15 пс и Nd:АИГ (алюмо-иттриевый гранат) с длительностью импульса 57 пс.

В <u>параграфе 2.2</u> представлена схема экспериментальной установки (Рис. 1), использованной для спектроскопии спонтанного КР. Спектры спонтанного КР воды получали с помощью компактного спектрометра комбинационного обратного рассеяния, описанного в параграфе 2.1, на основе импульсного твердотельного лазера Nd:YLiF<sub>4</sub> с диодной накачкой и акустооптическим модулятором добротности (Laser Compact DTL-319QT,  $\lambda = 527$  нм,  $\tau = 10$  нс,  $M^2 = 1,5, E = 200$  мкДж/имп, f = 23 Гц) и дифракционного спектрометра (SpectraPhysics MS127i, спектральный диапазон 500–750 нм), оборудованного ПЗС-камерой с усилителем яркости (Andor iStar).



Рис. 1. Схема экспериментальной установки для спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света (КР) в направлении назад (обратное рассеяние, backscattering), удобном для дистанционного зондирования лидаром с подвижных платформ.

Схемы измерений: (a) – измерение температуры воды в лабораторных условиях; (б) – обнаружение кавитационных следов гребного винта в модельном лабораторном эксперименте; (в) – измерение температуры поверхностного слоя водоёма и флуоресценции фитопланктона в натурном эксперименте.

На Рис.1 цифрами обозначены: 1) компактный спектрометр комбинационного рассеяния; 2) спектрометр; 3) ПЗС-камера с усилителем яркости; 4) лазер Nd:YLiF<sub>4</sub> (527 нм, 10 нс, 200 мкДж/имп); 5) поворотные призмы; 6) фокусирующая линза; 7) алюминиевое зеркало; 8) светофильтр; 9) собирающая линза; 10) ртутный термометр; 11) термостатированная кювета с образцом; 12) собирающая линза; 13) сосуд с водой; 14) гребной винт; 15) электромотор; 16) поворотное зеркало для направления лазерного пучка к поверхности водоёма.

Измерение спектров спонтанного КР воды для отработки методов измерения температуры и для экспериментов по обнаружению кавитационного следа гребного винта проводили в лаборатории, компактный спектрометр комбинационного рассеяния и кювету с образцом устанавливали на оптическом столе. Лазерный пучок фокусировали собирающей линзой в объём образца таким образом, чтобы перетяжка пучка находилась вблизи измерительной головки термометра (схема (а) на Рис.1) либо вблизи гребного винта (схема (б) на Рис.1), и регистрировали спектры излучения, рассеянного назад. В натурных экспериментах лазерное зондирование проводили с борта малогабаритного исследовательского судна (тримарана), компактный спектрометр комбинационного рассеяния был установлен внутри рубки судна, а лазерный пучок направляли на поверхность водоёма с помощью поворотного зеркала (16 на Рис.1 (в)), закреплённого на борту судна.

В <u>параграфе 2.3</u> описана экспериментальная установка для спектроскопии спонтанного КР воды при воздействии акустическими полями с сильным перепадом давления. Схема установки представлена на Рис.2. Установка включала в себя компактный спектрометр комбинационного рассеяния, описанный в параграфе 2.1, цифровой генератор импульсов

(Tektronix AFG 3102), усилитель мощности (OM-POWER OM3500HF) и водный бассейн с прозрачными окнами.



Рис. 2. Схема экспериментальной установки для спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света (КР) воды при воздействии акустическими полями с сильным перепадом давления.

В экспериментах в водный бассейн был погружен пьезоизлучатель, возбуждаемый радиоимпульсами с несущей частотой 2 МГц, периодом следования 170 мс, длительностью 35 мкс и мощностью до 3,5 кВт. Положения пьезоизлучателя и собирающей линзы были подобраны таким образом, чтобы совместить фокальную зону ультразвукового пучка и перетяжку сфокусированного лазерного пучка.

В <u>параграфе 2.4</u> приведена схема экспериментальной установки (Рис.3) для спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния света воды (ВКР).



Рис. 3. Схема экспериментальной установки для спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР).

В установке были использованы два импульсных твердотельных лазера, генерировавших пикосекундные импульсы (Nd:YLiF<sub>4</sub>,  $\lambda = 527$  нм,  $\tau = 15$  пс,  $M^2=1,5$ ,  $E \leq 5$  мДж, f = 5 Гц и Nd:AUГ,  $\lambda = 532$  нм,  $\tau = 57$  пс,  $M^2=1,5$ ,  $E \leq 35$  мДж, f = 15 Гц, диаметр пучка обоих лазеров 8 мм). Излучение лазера направляли с помощью поворотной призмы на собирающую линзу (F = 82 мм), которая фокусировала пучок в кювету с образцом. Кювета была закреплена на подвижном столике с вертикальной микрометрической подачей. Излучение, прошедшее через кювету, пропускали через светофильтр, чтобы подавить излучение лазера накачки, и на экране, расположенном после светофильтра, регистрировали появление пятна стоксовой и антистоксовой компонент ВКР. Для изучения спектров ВКР излучение собирали с помощью волоконного кабеля и направляли в спектрометр (Solar LS S100).

В главе 3 представлены результаты исследований по спектроскопии спонтанного КР в условиях лаборатории и натурного эксперимента.

Основные результаты главы 3 опубликованы в работах [33-39].

В <u>параграфе 3.1</u> рассмотрено дистанционное измерение температуры воды с помощью спектроскопии спонтанного КР. Проведено сравнение точности измерения температуры по деформации профиля ОН-полосы в спектре КР альтернативными методами. Это метод «двух плеч», аппроксимация огибающей ОН-полосы двумя или несколькими компонентами, метод разностного спектра и метод «взвешивания» огибающей ОН-полосы. Каждый из методов вводит свою количественную характеристику деформации ОН-полосы (так называемую метрику) с изменением температуры образца. Полученные температурные зависимости метрик аппроксимируют линейной функцией либо полиномом, определяя точность измерения температуры по ширине доверительного интервала. В параграфе 3.1 описаны результаты получения спектров спонтанного КР образца дистиллированной воды при изменении его температуры с последующей процедурой обработки спектров перечисленными выше методами. Рис. 4 иллюстрирует результаты обработки спектров спонтанного КР для измерения температуры воды (для примера приведены простейший метод «двух плеч» и наиболее точный метод «взвешивания»).



Рис. 4. Графическое представление методов обработки спектров спонтанного комбинационного рассеяния света для измерения температуры воды по деформации ОН-полосы и результаты применения методов к экспериментальным данным:

(а) метод «двух плеч», (б) метод «взвешивания».

Показано, что метод «взвешивания» является наиболее чувствительным к изменениям профиля ОН-полосы и, как следствие, обеспечивает наилучшую точность (±0,15 °C) дистанционного измерения температуры воды по спектрам спонтанного КР.

В <u>параграфе 3.2</u> обсуждается использование частоты гравитационного центра ОН-полосы (полученной с помощью метода «взвешивания») как параметра порядка структурных перестроек комплексов молекул H<sub>2</sub>O (числа водородных связей в единице объёма [40]). Приведено сравнение температурных зависимостей смещения центра OH-полосы и конфигурационной энергии воды.

В <u>параграфе 3.3</u> представлены результаты экспериментов по спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света в воде при воздействии акустическими полями с сильным перепадом давления в фокусе ультразвукового пучка. В ходе исследований была реализована дистанционная диагностика локального акустического давления в фокальной области ультразвукового пучка в воде по спектрам спонтанного КР. Перетяжка зондирующего лазерного пучка и фокальная область ультразвукового пьезоизлучателя были совмещены, и были зарегистрированы спектры обратного рассеяния в отсутствии ультразвука и при

максимальной мощности ультразвука. Было обнаружено, что спектры комбинационного рассеяния света в моменты, соответствующие максимуму и минимуму акустического давления, существенно отличаются. Используя эту особенность, задержку между импульсами ультразвука и лазера последовательно увеличивали с шагом 50 нс для поточечной реконструкции профиля акустического давления. Показано, что возникающие при этом изменения в положении гравитационного центра ОН-полосы воды в спектре комбинационного рассеяния света в пределах погрешности измерений воспроизводят профиль акустического давления, непосредственно измеренный гидрофоном в точке лазерного зондирования (Рис. 5).

В параграфе 3.4 приведены результаты натурных экспериментов по лазерному дистанционному зондированию пресноводной акватории в условиях высокой концентрации фитопланктона («цветение воды»), а также результаты лабораторных экспериментов по обнаружению кавитационных следов гребного винта. В ходе экспериментов на Горьковском водохранилище (Нижегородская область) компактный спектрометр позволил зарегистрировать спектры обратного рассеяния из поверхностного слоя водоёма глубиной до 1,5 м и измерить температуру воды (по деформации ОН-полосы в спектре спонтанного КР воды), мутность (по излучения) И упругому рассеянию лазерного концентрацию фитопланктона (по флуоресценции). Сравнение данных лазерного зондирования с контактными измерениями с помощью коммерческого STD-зонда (Salinity, Turbidity, Depth – солёность, мутность, глубина; YSI Inc. 6600 v2) показало хорошее совпадение (Рис. 6).



Рис. 5. Зависимость положения центра ОН-полосы в спектре КР воды (круги)
 от времени задержки между импульсами лазера и ультразвука,
 положение центра ОН-полосы в отсутствие ультразвука (квадраты)
 и временной профиль ультразвука, зарегистрированный гидрофоном (сплошная линия).





STD-коммерческий прибор для измерения солёности, мутности и глубины (Salinity, Turbidity, Depth).

NTU – Nephelometric Turbidity Units, стандартные единицы измерения мутности.

Моделирование дистанционного лазерного зондирования кильватерного следа малого быстроходного судна проводили в условиях лаборатории, применяя модель гребного винта с высокой скоростью вращения (20 000 об/мин). Воздействие на дистиллированную воду проводили в течение 1 минуты, далее с интервалом 1 час проводили измерение спектров спонтанного комбинационного рассеяния света (см. Рис. 7(а)) с помощью компактного спектрометра, описанного в параграфе 2.1, и с помощью метода «взвешивания» оценивали изменение профиля ОН-полосы в спектре. На Рис. 7(б) показана зависимость от времени смещения центра ОН-полосы после возмущения гребным винтом на высоких оборотах относительно невозмущённой воды.



Рис. 7. Спектры спонтанного комбинационного рассеяния света в воде до и после возмущения гребным винтом (а); временная зависимость смещения частоты гравитационного центра ОН-полосы после возмущения воды гребным винтом (б).

Было обнаружено, что возмущение воды гребным винтом на высоких оборотах приводит к смещению частоты гравитационного центра ОН-полосы в спектре спонтанного КР в воде на 2,5–3 см<sup>-1</sup>. Подобное изменение ОН-полосы может быть объяснено тем, что интенсивное перемешивание воды разрушает существующие в воде крупноразмерные льдоподобные кластеры, которые вносят вклад в полосу ОН на частоте ~3200 см<sup>-1</sup> [41–43], и снижение вклада на этой частоте приводит к смещению центра ОН-полосы в высокочастотную область.

В параграфе 3.5 приведены основные результаты главы 3.

Глава 4 посвящена спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР).

Основные результаты главы 4 опубликованы в работах [44-46].

В <u>параграфе 4.1</u> представлены результаты экспериментальных исследований зависимости пороговой энергии ВКР от положения перетяжки фокусированного пучка пикосекундных импульсов накачки относительно границы раздела жидкость/воздух. Для достижения порога ВКР подстраивали энергию лазерных импульсов накачки, и порог ВКР определяли по появлению пятна стоксовой компоненты на экране после кюветы с образцом. Было обнаружено, что при перемещении перетяжки пучка лазерных импульсов длительностью 15 пс из объёма воды через открытую поверхность зависимость пороговой энергии ВКР от расстояния между перетяжкой и поверхностью имеет N-образный вид с падением порога в ~30 раз, когда перетяжка пучка расположена на поверхности воды. Эксперименты с тяжёлой водой (D<sub>2</sub>O) и жидким азотом выявили подобные N-образные зависимости (Рис. 8). В

экспериментах температура образцов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O была комнатной, а температура образца N<sub>2</sub> составляла 77 К (жидкий азот в сосуде Дьюара). Предложено объяснение наблюдаемого явления с привлечением механизма распределённой обратной связи в объёме образца при ВКР-генерации [29].



Рис. 8. Зависимость пороговой энергии вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) от положения перетяжки лазерного пучка вблизи поверхности жидкости

(«0» на оси абсцисс соответствует расположению перетяжки на поверхности жидкости, пунктирная линия; положительная координата соответствует положению перетяжки в воздухе, а отрицательная координата – положению перетяжки в объёме жидкости).

В <u>параграфе 4.2</u> приведены результаты исследования спектрального состава и пространственной структуры пучков ВКР при рассеянии вперёд. При фокусировке пучка пикосекундных импульсов накачки вблизи поверхности воды при минимальном значении порога ВКР на экране после кюветы с образцом наблюдали пятна стоксовой и антистоксовой компонент ВКР сложной структуры: пятно с малой расходимостью в центре, окружённое тёмным и более ярким кольцами (вставки на Рис. 9).



Рис. 9. Спектральный состав и пространственная структура пятна стоксовой (а) и антистоксовой (б) компонент вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) при рассеянии вперёд.

На вставках приведены фотографии пятен стоксовой и антистоксовой компонент ВКР.

Исследование спектрального состава излучения в пятне стоксовой компоненты (Рис. 9(а)) показало, что при фокусировке пучка пикосекундных импульсов накачки вблизи поверхности воды при минимальном значении порога ВКР (перетяжка на поверхности жидкости) происходит одновременная генерация двух первых стоксовых компонент ВКР на частотных сдвигах 3450 см<sup>-1</sup> и 3000 см<sup>-1</sup> (центральное пятно малой расходимости и внешнее яркое кольцо, соответственно) без оптического пробоя. Аналогичное явление было обнаружено для антистоксовой компоненты ВКР (Рис. 9(б)).

В <u>параграфе 4.3</u> предложено объяснение наблюдаемой спектральной и пространственной структуры излучения ВКР при рассеянии вперёд. На основе данных спектральных измерений и геометрии эксперимента были проведены расчёты и предложена схема четырёхволновой параметрической генерации двух первых стоксовых и антистоксовых компонент ВКР (Рис. 10).



Рис. 10. Схема четырёхволновой параметрической генерации двух первых стоксовых и антистоксовых компонент вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) при рассеянии вперёд. В правой части рисунка приведены поперечные сечения пятен ВКР.

Согласно предложенной схеме, условия синхронизма выполняются при взаимодействии двух фотонов накачки (векторы  $\vec{k_0}$  на Рис. 10), фотона стоксовой компоненты на частотном сдвиге 3000 см<sup>-1</sup> (вектор  $\vec{k_c}$  на Рис. 10) и фотона антистоксовой компоненты на частотном сдвиге -3000 см<sup>-1</sup> (вектор  $\vec{k_{ac}}$  на Рис. 10).

В параграфе 4.4 приведены основные результаты главы 4.

## Заключение и основные выводы

1. Впервые статистически обоснована количественная мера деформации ОН-полосы спонтанного КР в воде. Показано, что частота гравитационного центра ОН-полосы является наиболее чувствительной мерой температурной вариации относительного числа водородных связей (деформаций профиля ОН-полосы). Получена максимальная, по сравнению с другими методами, точность дистанционного измерения температуры воды ±0,15 °C по деформации ОН-полосы КР.

2. Впервые показано, что измеренный коэффициент температурного сдвига центра ОН-полосы в воде имеет одинаковую величину для лазерных импульсов длительностью 10 нс и 15 пс (0,87±0,05 см<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>), что позволяет считать его константой.

3. Впервые дистанционно измерен коэффициент (0,12 см<sup>-1</sup>/МПа) сдвига гравитационного центра ОН-полосы, вызванного сжатием-расширением воды в поле ультразвукового импульса с перепадом давления 50 МПа в фокусе пучка. Показана перспективность бесконтактного измерения давления в условиях, когда стандартные гидрофоны могут быть разрушены кавитацией.

4. Обнаружено, что порог ВКР-генерации в воде на основной ТЕМ<sub>00</sub> моде снижается многократно (до 30 раз) при фокусировке пучка пикосекундных лазерных импульсов (527 нм,

15 пс) вблизи границы раздела вода/воздух. Предложен механизм снижения порога при включении поверхности как френелевского зеркала резонатора.

5. Впервые без оптического пробоя обнаружена одновременная генерация двух первых стоксовых и антистоксовых компонент вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) пикосекундных (57 пс) импульсов на ОН-колебаниях со смещением 3000 см<sup>-1</sup> и 3430 см<sup>-1</sup> при фокусировке пучка на поверхность воды. Показано, что генерацию компоненты 3000 см<sup>-1</sup> обеспечивает выполнение условий синхронизма с нулевой расстройкой волновых векторов при неколлинеарном четырёхволновом взаимодействии.

# Список цитируемой литературы

- Ландсберг Г.С., Мандельштам Л.И. Новое явление при рассеянии света // Журнал русского физико-химического общества. Часть физическая, 1928. Т. 60, № 4. С. 535–548.
- 2. Raman C.V. A new radiation // Indian J. Phys., 1928. Vol. 2. P. 387–398.
- Плачек Г. Релеевское рассеяние и Раман-эфект (пер. с нем.) / ред. Розенкевич Л. Харьков: ОНТИ НКТП УССР, 1935. 174 с.
- Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. 576 с.
- Nafie L.A. Theory of Raman scattering // Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line / ed. Lewis I.R., Edwards H.G.M. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. Vol. 28. P. 1–10.
- Ferraro J.R., Nakamoto K., Brown C.W. Introductory Raman Spectroscopy // Boston: Academic Press, 2003. 434 p.
- Hibben J.H. The Raman spectra of water, aqueous solutions and ice // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1937. Vol. 5, № 3. P. 166–172.
- 8. Magat M. Raman spectrum and constitution of water // Ann. Phys., 1936. Vol. 6. P. 108.
- Walrafen G.E. Raman spectral studies of the effects of temperature on water structure // J. Chem. Phys., 1967. Vol. 47, № 1. P. 114–126.
- Wall T.T., Hornig D.F. Raman intensities of HDO and structure in liquid water // J. Chem. Phys., 1965. Vol. 43, № 6. P. 2079–2087.
- Walrafen G.E. et al. Temperature dependence of the low- and high-frequency Raman scattering from liquid water // J. Chem. Phys., 1986. Vol. 85, № 12. P. 6970–6982.
- 12. Oh M.-K. et al. Ultimate sensing resolution of water temperature by remote Raman spectroscopy // Appl. Opt., 2015. Vol. 54, № 10. P. 2639–2646.
- 13. Risović D., Furić K. Comparison of Raman spectroscopic methods for the determination of

supercooled and liquid water temperature // J. Raman Spectrosc., 2005. Vol. 36, № 8. P. 771– 776.

- Artlett C.P., Pask H.M. Optical remote sensing of water temperature using Raman spectroscopy
   // Opt. Express, 2015. Vol. 23, № 25. P. 31844–31856.
- Leonard D.A., Caputo B., Hoge F.E. Remote sensing of subsurface water temperature by Raman scattering // Appl. Opt., 1979. Vol. 18, № 11. P. 1732–1745.
- Bunkin A.F., Voliak K.I. Laser remote sensing of the ocean: methods and applications. Wiley NY, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2001. 244 p.
- Kawamoto T., Ochiai S., Kagi H. Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency // J. Chem. Phys., 2004. Vol. 120, № 13. P. 5867– 5870.
- Pradzynski C.C. et al. A fully size-resolved perspective on the crystallization of water clusters // Science, 2012. Vol. 337, № 6101. P. 1529–1532.
- Davis J.G. et al. Water structural transformation at molecular hydrophobic interfaces // Nature, 2012. Vol. 491, № 7425. P. 582.
- Woodbury E.J., Ng W.K. Ruby laser operation in near IR // Proc. Inst. Radio Eng., 1962. Vol. 50, № 11. P. 2367.
- Луговой В.Н. Введение в теорию вынужденного комбинационного рассеяния. Москва: Наука, 1968. 128 с.
- 22. Bloembergen N., Shen Y.-R. Quantum-theoretical comparison of nonlinear susceptibilities in parametric media, lasers, and Raman lasers // Phys. Rev., 1964. Vol. 133, № 1A. P. A37.
- Shen Y.-R. Stimulated Raman Scattering // Light Scattering in Solids. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1975. P. 275–328.
- Grasyuk A.Z. et al. Laser based on Raman scattering in liquid nitrogen // JETP Lett., 1968. Vol.
  8, № 9. P. 474–478.
- Kunimori H. et al. Centimetre precision eye-safe satellite laser ranging using a Raman-shifted Nd:YAG laser and germanium photon counter // J. Opt. A Pure Appl. Opt., 1999. Vol. 2, № 1. P. 1–4.
- 26. He R. et al. Dual-phase stimulated Raman scattering microscopy for real-time two-color imaging // Optica, 2017. Vol. 4, № 1. P. 44–47.
- Yui H. et al. Generation of laser-induced plasma in supercritical water and vibrational spectroscopic study of accompanying stimulated Raman scattering // Appl. Phys. Lett., 2011. Vol. 99, № 9. P. 1–4.
- 28. Boyd R. Nonlinear Optics. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008. 640 p.

- Ахманов С.А., Ляхов Г.А. Эффекты неоднородности оптической накачки в лазерах и в вынужденном рассеянии. Самовозбуждение за счет распределенной обратной связи // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1974. Т. 66, № 1. С. 96.
- 30. Busing W.R., Hornig D.F. The effect of dissolved KBr, KOH or HCl on the Raman spectrum of water // J. Phys. Chem., 1961. Vol. 65, № 2. P. 284–292.
- Walrafen G.E. Raman spectral studies of water structure // J. Chem. Phys., 1964. Vol. 40, № 11.
   P. 3249–3256.
- 32. Sun Q. The Raman OH stretching bands of liquid water // Vib. Spectrosc., 2009. Vol. 51, № 2.
   P. 213–217.
- 33. Lednev V.N. et al. Quantifying Raman OH-band spectra for remote water temperature measurements // Opt. Lett., 2016. Vol. 41, № 20. P. 4625–4628.
- 34. Pershin S.M. et al. Quantification of distortion of the water OH-band using picosecond Raman spectroscopy // Laser Phys. Lett., 2018. Vol. 15, № 3. 035701 (4 pp).
- 35. Pershin S.M. et al. Fluctuation Anomalies of the Gravitational Center of the Raman Scattering OH Band in Water // Phys. Wave Phenom., 2019. Vol. 27, № 2. P. 135–140.
- 36. Першин С.М. и др. Диагностика локального временного профиля ультразвукового пучка в воде с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2020. Т. 111, № 7–8. С. 464–468.
- Леднёв В.Н. и др. Лидарное зондирование пресноводной акватории с высокой концентрацией фитопланктона // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса, 2016. Т. 13, № 1. С. 119–134.
- 38. Grishin M.Ya. et al. Laser remote sensing of an algal bloom in a freshwater reservoir // Laser
   Phys., 2016. Vol. 26, № 12. 125601 (8 pp).
- Grishin M.Ya. et al. Lidar sensing of ship wakes // Phys. Wave Phenom., 2017. Vol. 25, № 3. P. 225–230.
- 40. Bunkin A.F. et al. Sequence of water thermodynamic singularities in Raman spectra // J. Raman Spectrosc., 2000. Vol. 31, № 8-9. P. 857–861.
- Angell C.A., Franks F. Water: A comprehensive treatise. New York: Springer Science & Business Media, 1975. 839 p.
- 42. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Москва: Изд-во АН СССР, 1957. 185 с.
- 43. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. Москва: Изд-во МГУ, 1974. 168 с.
- 44. Першин С.М. и др. Аномальное снижение порога вынужденного комбинационного рассеяния вблизи поверхности жидкого азота // Письма в Журнал экспериментальной и

теоретической физики, 2019. Т. 109, № 7. С. 447–451.

- 45. Pershin S.M. et al. Asymmetrical-cavity picosecond Raman laser at the water–air interface // Opt. Lett., 2019. Vol. 44, № 20. P. 5045–5048.
- 46. Pershin S.M. et al. Picosecond stimulated Raman scattering at 3000 and 3430 cm<sup>-1</sup> OH vibrations without optical breakdown // Opt. Lett., 2020. Vol. 45, № 19. P. 5624-5627.

## Список публикаций по теме диссертации

В скобках указан квартиль издания согласно базе данных Web of Science Core Collection (при наличии).

1. Lednev V.N., **Grishin M.Ya.**, Pershin S.M. and Bunkin A.F. Quantifying Raman OH-band spectra for remote water temperature measurements // Optics Letters, 2016. V. 41, № 20. P. 4625-4628. (Q1)

2. Grishin M.Ya., Lednev V.N., Pershin S.M., Bunkin A.F., Kobylyanskiy V.V., Ermakov S.A., Kapustin I.A. and Molkov A.A. Laser remote sensing of an algal bloom in a freshwater reservoir // Laser Physics, 2016. V. 26, №12. 125601 (8pp). (Q4)

3. Леднёв В.Н., **Гришин М.Я.**, Першин С.М., Бункин А.Ф., Капустин И.А., Мольков А.А., Ермаков С.А. Лидарное зондирование пресноводной акватории с высокой концентрацией фитопланктона // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса, 2016. Т. 13, №1. С. 119-134.

4. Grishin M.Ya., Lednev V.N., Pershin S.M., Bunkin A.F., Ermakov S.A., Kapustin I.A., Molkov A.A. Lidar sensing of ship wakes // Physics of Wave Phenomena, 2017. V. 25, №3. P. 225-230. (Q4)

5. Першин С.М., Бункин А.Ф., Леднёв В.Н., **Гришин М.Я.** Лазерное дистанционное зондирование водной поверхности // Природа, 2017. №3. С. 84-85.

6. Pershin S.M., **Grishin M.Ya.**, Lednev V.N., Garnov S.V., Bukin V.V., Chizhov P.A., Khodasevich I.A. and Oshurko V.B. Quantification of distortion of the water OH-band using picosecond Raman spectroscopy // Laser Physics Letters, 2018. V. 15, №3. 035701 (4 pp). (Q3)

7. Pershin S.M., **Grishin M.Ya.**, Lednev V.N., Chizhov P.A. and Orlovich V.A. Asymmetricalcavity picosecond Raman laser at the water-air interface // Optics Letters, 2019. V. 44, №20. P. 5045-5048. (Q1)

8. Першин С.М., **Гришин М.Я.**, Леднёв В.Н., Чижов П.А. Аномальное снижение порога ВКР вблизи поверхности жидкого азота // Письма в ЖЭТФ, 2019. Т. 109, № 7. С. 447-451. (Q3)

9. Pershin S.M., **Grishin M.Ya.**, Lednev V.N. and Chizhov P.A. Fluctuation anomalies of the gravitational center of the Raman scattering OH band in water // Physics of Wave Phenomena, 2019. V. 27, №2. P. 135-140. (Q4)

10. Першин С.М., Брысев А.П., **Гришин М.Я.**, Леднёв В.Н., Бункин А.Ф., Клопотов Р.В. Диагностика локального временного профиля ультразвукового пучка в воде с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния // Письма в ЖЭТФ, 2020. Т. 111, №7. С. 464-468. (Q3)

11. Pershin S.M., Vodchits A.I., Khodasevich I.A., **Grishin M.Ya.**, Lednev V.N., Orlovich V.A., Chizhov P.A. Picosecond stimulated Raman scattering at 3000 and 3430 cm-1 OH vibrations without optical breakdown // Optics Letters, 2020. V. 45, №19. P. 5624-5627. (Q1)

12. Pershin S.M., Shashkov E.V., Vorobiev N.S., Nikitin S.P., **Grishin M.Ya.**, Komel'kov A.S. Asymmetric broadening and blue shift of the stimulated Raman scattering spectrum in water under chirped picosecond laser pulse train excitation // Laser Physics Letters, 2020. V. 17, №11. 115403 (6pp). (Q3)

13. Chizhov P.A., **Grishin M.Ya.**, Pershin S.M., Lednev V.N., Ushakov A.A., Bukin V.V. Tunable-shift stimulated Raman scattering in water by chirped 50 fs to 4.5 ps UV-pulses // Optics Letters, 2021. V. 46, №11. P. 2686-2689. (Q1)

# Тезисы докладов на конференциях

1. Гришин М.Я., Леднёв В.Н. Дистанционное лазерное зондирование температуры водных объектов // Ш Конференция молодых ученых Института общей физики РАН, Москва, 28 апреля 2015 (устный).

2. Grishin M.Ya., Lednev V.N., Pershin S.M. Remote water temperature measurements quantifying Raman OH-band spectra // 17th International Conference Laser Optics (LO), St. Petersburg, June 27 – July 1, 2016, p. R7-11, Lasers in Environmental Monitoring (oral).

3. Гришин М.Я., Леднёв В.Н., Першин С.М., Бункин А.Ф. Дистанционное зондирование полей температуры акваторий по деформации ОН-полосы воды в спектре комбинационного рассеяния // 59-я научная конференция МФТИ с международным участием, 2016, 21-26 ноября, Долгопрудный (устный).

4. Grishin M.Ya., Pershin S.M., Lednev V.N., Garnov S.V., Bukin V.V., Chizhov P.A., Khodasevich I.A. Quantifying water OH band temperature distortion by nano/picosecond Raman spectroscopy // 18th International Conference Laser Optics (ICLO), 2018, June 4-8, St. Petersburg (poster).

5. Гришин М.Я. Кратное снижение порога вынужденного комбинационного рассеяния вблизи поверхности жидкости: новый тип ВКР-лазера // XXVI Международная конференция

студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, Физический факультет МГУ, 8-12 апреля 2019 г. (устный).

6. Pershin S.M., **Grishin M.Ya.**, Lednev V.N., Chizhov P.A., Khodasevich I.A. Paradoxical (up to 13) stimulated Raman scattering threshold reduction near the liquid nitrogen interface: new type of Raman lasing // International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2019), Moscow, September 30 – October 4, 2019 (oral).

7. Pershin S.M., Komelkov A.S., Shashkov E.V., Vorobyev N.S., **Grishin M.Ya.**, Davydov M.A., Fedorov A.N. Stimulated Raman scattering spectrum narrowing under picosecond pulse train pumping // International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2019), Moscow, September 30 – October 4, 2019 (oral).

8. Pershin S.M., **Grishin M.Ya.**, Katsnelson B.G., Lednev V.N., Ostrovsky I. Chlorophyll distribution in Lake Kinneret: Fluorescent lidar sensing // Society for Freshwater Science Annual Meeting (SFS 2019), Salt Lake City, Utah, USA, May 19-23, 2019 (poster).

9. Pershin S.M., **Grishin M.Ya.**, Chizhov P.A., Khodasevich I.A., Lednev V.N., Orlovich V.A., Vodchits A.I. Picosecond Raman laser near air-water interface: paradoxical (8-fold) threshold reduction // International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2019), Moscow, September 30 – October 4, 2019 (oral).

10. Pershin S.M., **Grishin M.Ya.**, Chizhov P.A., Orlovich V.A., Khodasevich I.A., Vodchits A.I. New effects in picosecond stimulated Raman scattering near the liquid-air interface // 19th International Conference Laser Optics (ICLO 2020), Saint Petersburg, November 2-6, 2020, ThR8-p08 (poster).

11. Pershin S.M., Shashkov E.V., Vorobiev N.S., **Grishin M.Ya.**, Davydov M.A., Fedorov A.N., Stimulated Raman scattering spectrum narrowing under picosecond pulse train pumping // 19th International Conference Laser Optics (ICLO 2020), Saint Petersburg, November 2-6, 2020, ThR8-p34 (poster).