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

На правах рукописи

Sput

ГРИШИН МИХАИЛ ЯРОСЛАВОВИЧ

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

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук 01.04.21 — Лазерная физика

> Научный руководитель: к.ф.-м.н. Леднёв Василий Николаевич

Москва, 2021

| ОГЛАВЛЕНИЕ |
|--|
| ВВЕДЕНИЕ4 |
| КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ9 |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ18 |
| 1.1 Спонтанное комбинационное рассеяние |
| 1.2 Влияние температуры и давления воды на форму огибающей ОН-полосы |
| 1.2.1 Влияние температуры на форму огибающей ОН-полосы |
| 1.2.2 Лазерное дистанционное зондирование температуры воды |
| 1.2.3 Методы бесконтактного измерения давления в воде |
| 1.3 Лазерная спектроскопия в дистанционном зондировании |
| 1.3.1 Лазерное дистанционное зондирование природных акваторий |
| 1.3.2 Лазерное дистанционное зондирование кавитационных следов малых быстроходных судов 24 |
| 1.4 Вынужденное комбинационное рассеяние |
| 1.4.1 Теория вынужденного комбинационного рассеяния |
| 1.4.2 Пороговая энергия ВКР |
| 1.4.3 Спектральный состав компонент ВКР |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ |
| 2.1. Компактный спектрометр комбинационного рассеяния для исследований воды и |
| АКВАТОРИЙ В УСЛОВИЯХ ЛАБОРАТОРИИ И С ПОДВИЖНЫХ ПЛАТФОРМ |
| 2.1.1. Дифракционный спектрограф и детектор на базе ПЗС-матрицы со стробируемым |
| усилителем яркости |
| 2.1.2. Лазерные источники, использованные в экспериментах по спектроскопии спонтанного и |
| вынужденного комбинационного рассеяния31 |
| 2.2. Установка для спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света при |
| ИЗМЕРЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДЫ, ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФИТОПЛАНКТОНА И ПРИ ЗОНДИРОВАНИИ |
| КАВИТАЦИОННОГО СЛЕДА ГРЕБНОГО ВИНТА |
| 2.3. Установка для спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света в воде |
| |
| ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ АКУСТИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ С СИЛЬНЫМ ПЕРЕПАДОМ ДАВЛЕНИЯ В ФОКУСЕ ПУЧКА 32 |

Оглавление

3.1. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ОН-ПОЛОСЫ В СПЕКТРЕ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОГО ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДЫ 36

| 3.1.1. Лазерное дистанционное измерение температуры воды при зондировании импульсами |
|---|
| наносекундной длительности |
| 3.1.1.1 Метод «двух плеч» |
| 3.1.1.2 Метод аппроксимации огибающей ОН-полосы двумя или несколькими компонентами 38 |
| 3.1.1.3 Метод разностного спектра |
| 3.1.1.4 Метод «взвешивания» огибающей ОН-полосы |
| 3.1.2 Лазерное дистанционное измерение температуры воды при зондировании импульсами |
| пикосекундной длительности |
| 3.2 ЧАСТОТА ГРАВИТАЦИОННОГО ЦЕНТРА ОН-ПОЛОСЫ КАК ПАРАМЕТР ПОРЯДКА |
| 3.3 Спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света в воде при воздействии |
| АКУСТИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ С СИЛЬНЫМ ПЕРЕПАДОМ ДАВЛЕНИЯ |
| 3.4. Лазерное дистанционное зондирование природной акватории в условиях высокой |
| КОНЦЕНТРАЦИИ ФИТОПЛАНКТОНА И ЛАЗЕРНОЕ ДИСТАНЦИОННОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ КАВИТАЦИОННЫХ |
| СЛЕДОВ ГРЕБНОГО ВИНТА |
| 3.4.1 Лазерное дистанционное зондирование природной акватории в условиях высокой |
| концентрации фитопланктона |
| 3.4.2 Лазерное дистанционное зондирование кавитационных следов гребного винта |
| 3.5 Основные результаты Главы 3 |
| ГЛАВА 4 СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫНУЖЛЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ |
| CBETA 61 |
| |
| 4.1 ЗАВИСИМОСТЬ ПОРОГОВОЙ ЭНЕРГИИ ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ОТ |
| ПОЛОЖЕНИЯ ПЕРЕТЯЖКИ ФОКУСИРОВАННОГО ПУЧКА |
| 4.2 СПЕКТР И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ПУЧКОВ ВКР ПРИ РАССЕЯНИИ ВПЕРЁД |
| 4.3 ЧЕТЫРЁХВОЛНОВАЯ ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ДВУХ ПЕРВЫХ СТОКСОВЫХ И АНТИСТОКСОВЫХ |
| компонент ВКР70 |
| 4.4 ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ГЛАВЫ 471 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ |
| БЛАГОЛАРНОСТИ |
| |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ |

Введение

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 [3–11]. 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, с одной стороны, 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⁻¹), соответствующая валентным ОН-колебаниям (ОН-полоса). ОН-полоса была обнаружена в спектре КР воды вскоре после открытия самого явления КР [12, 13], и, несмотря на большое количество работ, посвящённых её изучению, до сих пор нет единой общепринятой теории, объясняющей формирование ОН-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 [14–16], широко применяется для дистанционного измерения температуры воды как в условиях лаборатории [17–19], так и в натурных экспериментах [20, 21].

Кроме того, известно, что ОН-полоса меняет форму при изменении давления в воде, что даёт возможность измерения давления по спектрам КР. Так, авторы работы [22] 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 ОН-колебаний низкочастотного крыла полосы в окрестности сдвига 3200 см⁻¹. Появление «плеча» в спектре на частоте 3200 см⁻¹ также отражает эффект самоорганизации и спонтанного размерного фазового перехода хаос–порядок в комплексы молекул H₂O с льдоподобной структурой при достижении числа молекул в кластерах молекулярных пучков 275 молекул [23]. 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 [24].

Особый интерес для исследования физических свойств воды представляет вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР). Это явление, впервые обнаруженное вскоре после изобретения лазеров в 1960-х гг. [25, 26], получило развитие при создании ВКР-лазеров [27–29], конвертеров частоты [30], в ВКР-микроскопии [31] и при изучении воды в сверхкритическом состоянии [32]. Важная особенность ВКР в том, что нарастание интенсивности ВКР имеет экспоненциальную зависимость от накачки [33], 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 лазерном дистанционном 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 H₂O 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 \pm 0,05 см⁻¹.°C⁻¹), что допускает считать его константой. При этом обнаружено 4-кратное увеличение флуктуаций центра ОН-полосы, а также его синее смещение на ~36 см⁻¹ 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⁻¹/МПа) сдвига ОН-полосы, вызванного сжатием-расширением воды в поле ультразвукового импульса с перепадом давления 50 МПа в фокусе пучка.

5

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⁻¹ и 3450 см⁻¹, 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⁻¹ и 3430 см⁻¹ 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 [33], 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 ТЕМ₀₀ 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⁻¹ в стоксовой и антистоксовой области спектра обеспечивается выполнением условий синхронизма при неколлинеарном взаимодействии пучков накачки и компонент ВКР.

7

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 результатов 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 раздела Введение.

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.

Краткое 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 [34, 35]. Описываются существующие модели, объясняющие структуру и аномально большую (~400 см⁻¹) ширину ОН-полосы [20, 36].

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 рассеянии света (ВКР). Рассмотрена теория этого явления, проведён обзор исследований от первых работ на тему ВКР [25] 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, использованной для спектроскопии спонтанного КР. Спектры спонтанного КР воды получали с помощью компактного спектрометра комбинационного рассеяния, описанного в параграфе 2.1, на основе импульсного твердотельного лазера Nd:YLiF₄ 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).

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 либо вблизи гребного винта, 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, 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. 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. 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 для спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния света воды (ВКР). В установке были использованы

два импульсных твердотельных лазера, генерировавших пикосекундные импульсы (Nd:YLiF₄, $\lambda = 527$ нм, $\tau = 15$ пс, $M^2 = 1,5$, $E \le 5$ мДж, f = 5 Гц и Nd:AUГ, $\lambda = 532$ нм, $\tau = 57$ пс, $M^2 = 1,5$, $E \le 35$ 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 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.

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. 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 H₂O (числа водородных связей в единице объёма [37]). 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

11

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 различаются. 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.

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.

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 с помощью компактного спектрометра, описанного в параграфе 2.1, и с помощью метода «взвешивания» оценивали изменение профиля ОН-полосы в спектре. Было обнаружено, что возмущение воды гребным винтом на высоких оборотах приводит к смещению центра ОН-полосы в спектре спонтанного КР в воде на 2,5-3 см⁻¹. 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⁻¹ [38–40], и снижение вклада на этой частоте приводит к смещению центра ОН-полосы в высокочастотную область.

В <u>параграфе 3.5</u> приведены основные результаты главы 3.

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

В <u>параграфе 4.1</u> представлены результаты экспериментальных исследований по 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 (D₂O) и жидким азотом выявили подобные N-образные зависимости. Предложено объяснение наблюдаемого явления с привлечением механизма распределённой обратной связи в объёме образца при ВКР-генерации [29].

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. Исследование спектрального состава излучения в пятне стоксовой компоненты 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 3430 см⁻¹ и 3000 см⁻¹ (центральное пятно малой расходимости и внешнее яркое кольцо, соответственно) без оптического пробоя. Аналогичное явление было обнаружено для антистоксовой компоненты ВКР.

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 была предложена схема четырёхволновой параметрической генерации двух первых стоксовых и антистоксовых компонент ВКР. Согласно предложенной схеме, условия синхронизма выполняются при взаимодействии двух фотонов накачки, фотона стоксовой компоненты на частотном сдвиге 3000 см⁻¹ и фотона антистоксовой компоненты на частотном сдвиге 3000 см⁻¹.

В <u>параграфе 4.4</u> приведены основные результаты главы 4.

В заключении обсуждаются выводы по результатам диссертации.

13

Основные результаты работы

- 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 ОН-полосы). Получена максимальная, по сравнению с другими методами, точность дистанционного измерения температуры воды ±0,15 °C по деформации ОН-полосы КР.
- 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⁻¹.°C⁻¹), что позволяет считать его константой.
- 3. Впервые дистанционно измерен коэффициент (0,12 см⁻¹/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 ТЕМ₀₀ 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⁻¹ и 3430 см⁻¹ при фокусировке пучка на поверхность воды. Показано, что генерацию компоненты 3000 см⁻¹ обеспечивает выполнение условий синхронизма с нулевой расстройкой волновых векторов при неколлинеарном четырёхволновом взаимодействии.

Список публикаций

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., 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., 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., Oshurko V.B. Quantification of distortion of the water OH-band using picosecond Raman spectroscopy // Laser Physics Letters, 2018. V. 15, №3. 035701 (4pp). (Q3)

7. Pershin S.M., **Grishin M.Ya.**, Lednev V.N., Chizhov P.A., 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., 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., Komel'kov A.S., 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 // 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).

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Спонтанное комбинационное рассеяние

Спонтанное комбинационное рассеяние (КР) – явление неупругого рассеяния света, при котором в спектре рассеянного излучения появляются компоненты, сдвинутые по частоте относительно возбуждающего излучения. Явление КР было открыто в 1920-х гг. практически одновременно Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом в СССР [1] и Ч.В. Раманом в Индии [2] и стало отдельным направлением в оптической спектроскопии с широчайшим спектром применений.

Упрощённо, явление КР состоит в следующем [41]. Представим, что на молекулу падает электромагнитное излучение (свет), электрическое поле в котором описывается выражением

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 t), \tag{1.1}$$

где \vec{E}_0 – амплитуда поля и ω_0 – частота. Падающее излучение будет наводить в молекуле дипольный момент

$$\vec{P} = \alpha(q) \cdot \cos(\omega_0 t), \tag{1.2}$$

где $\alpha(q)$ – поляризуемость, зависящая от обобщённой координаты q. Поляризуемость не является константой, поскольку, в отличие от идеального случая, атомы в молекулах совершают тепловые колебания на характерных для данного вещества частотах. При малой амплитуде синусоидальных колебаний атомов поляризуемость можно разложить как

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot q \cdot \cos(\Omega t + \varphi), \qquad (1.3)$$

где φ – произвольная фаза, а Ω – частота собственных колебаний молекулы.

Подставляя (1.3) в (1.2), после преобразований получим

$$\vec{P} = \alpha(0) \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 t) + 1/2 \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot \vec{E}_0 \cdot \{\cos[(\omega_0 + \Omega)t + \varphi] + \cos[(\omega_0 - \Omega)t - \varphi]\}$$
(1.4)

Наведённый дипольный момент будет определять интенсивность и спектральный состав рассеянного излучения, следовательно, в рассеянном излучении будут присутствовать компоненты как на частоте возбуждающего излучения ω_0 , так и на частотах $\omega_s = \omega_0 - \Omega$ (т.н. стоксова компонента КР) и $\omega_{as} = \omega_0 + \Omega$ (т.н. антистоксова компонента КР). Частота собственных колебаний Ω является уникальной для каждого типа молекул, что даёт возможность исследования молекулярного и фазового состава объектов с помощью спектроскопии КР.

1.2 Влияние температуры и давления воды на форму огибающей ОН-полосы

1.2.1 Влияние температуры на форму огибающей ОН-полосы

Первые сообщения о влиянии температуры на спектр спонтанного комбинационного рассеяния (КР) в воде начали появляться в середине 1960-х гг. [15, 16, 42] и повлекли за собой

многочисленные работы, в которых предпринимались попытки объяснить большую спектральную ширину полосы валентных колебаний О-Н в спектре КР воды, а также объяснить деформацию огибающий при изменении температуры воды.

Во многих работах было отмечено, что при увеличении температуры воды амплитуда низкочастотного крыла ОН-полосы (~3000–3400 см⁻¹) снижается, а амплитуда высокочастотного крыла (~3400–3800 см⁻¹) растёт, и происходит смещение центра полосы в высокочастотную область (Рис. 1, воспроизведено из [43]).



Рис. 1. Деформация огибающей ОН-полосы КР в воде при изменении температуры образца. Рисунок воспроизведён из [43].

Известно, что молекулы воды помимо сил Ван-дер-Ваальса также взаимодействуют посредством водородных связей [44], формируя кластеры разных размеров [36]. Измерения, проведённые с помощью инфракрасной спектроскопии [45–49], показали, что симметричные и антисимметричные валентные колебания О-Н-групп молекул воды, находящихся в составе разноразмерных кластеров, проявляются в спектре спонтанного КР в диапазоне частотных сдвигов 3100–3600 см⁻¹. На основании этих данных принято считать, что широкая полоса в спектрах спонтанного КР объёмных образцов воды является спектральным откликом симметричных и антисимметричных валентных колебаний О-Н-групп молекул воды и состоит из нескольких компонент, испытывающих влияние внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Общая теория, объясняющая формирование и свойства ОН-полосы в спектре спонтанного КР воды, до сих пор находится в стадии интенсивного развития.

1.2.2 Лазерное дистанционное зондирование температуры воды

Несмотря на то, что на сегодняшний день не существует единой общепринятой интерпретации формы ОН-полосы и объяснения её аномально большой ширины, описанная в предыдущем разделе особенность ОН-полосы – зависимость формы огибающей от

температуры воды – нашла широкое практическое применение для лазерного дистанционного измерения температуры водных образцов.

Леонард (D.A. Leonard) и др. [20, 50] впервые продемонстрировали возможность дистанционного измерения температуры поверхностного слоя морской воды в натурных условиях в режиме реального времени с помощью лидара (LIDAR, LIght Detection and Ranging) комбинационного рассеяния. В настоящее время известно несколько методик для дистанционного измерения температуры воды по спектрам спонтанного КР, например, метод «двух плеч» [19, 20, 50], метод аппроксимации ОН-полосы составляющими компонентами [17, 51], метод разностного спектра [18], метод «взвешивания» [52] и метод анализа спектров с помощью искусственных нейронных сетей [53].

Леонард (D.A. Leonard) и др. [20,50] предложили метод «двух плеч» как простой и эффективный способ количественного описания деформаций профиля ОН-полосы. Эта методика основана на сравнении интенсивностей (интегралов спектральной кривой в полосах равной ширины) низкочастотного и высокочастотного крыла ОН-полосы при разных температурах. Типичная точность измерения температуры воды этим методом оценивается как ±1,2 °С. В недавней работе О (М.-К. Оһ) и др. [17] сообщили о достижении более высокой точности ±0,2 °C для высококачественных спектров КР воды. Однако, в своём эксперименте они использовали импульсный лазер и нестробируемый детектор (ПЗС-камеру), что неприменимо для дистанционного зондирования в натурных условиях, особенно в дневное время при наличии солнечной засветки. Систематическое исследование метода «двух плеч» выполнили Артлетт и Паск (С.Р. Artlett, H.M. Pask) [19]. Они продемонстрировали, что для спектров КР с высоким отношением сигнал-шум, полученных с помощью нестробируемого детектора, возможно получить предельную точность ±0,1 °С. Сочетание простоты интерпретации и обработки данных делает метод «двух плеч» весьма популярным в исследованиях фазовых переходов [24, 54-56] или при изучении процессов кипения с формированием одиночных пузырьков [57].

Метод аппроксимации количественно описывает температурную зависимость ОН-полосы с помощью её приближенного представления суммой двух или более гауссовых компонент [20, 36, 58, 59]. Недавно О (М.-К. Оһ) и др. [17] показали, что аппроксимация двумя гауссовыми компонентами является наилучшим выбором для измерения температуры этим методом. Брески (В. Breschi) и др. [51] аппроксимировали ОН-полосу суммой двух гауссовых контуров (высокой и низкой частоты) и затем использовали отношение площадей этих контуров как метрику, зависящую от температуры. В таком подходе среднеквадратичное отклонение вычисленной температуры от измеренной контактным термометром не превышало 0,8 °C. Те же авторы позднее улучшили этот подход [60], введя особую метрику для двух гауссовых контуров (т.н. спектральный маркер): $R = (H_A/W_A)/(H_B/W_B)$, где W – полная ширина соответствующего гауссова контура на полувысоте, и H – его амплитуда. Однако, О (М.-К. Oh) и др. [17] показали, что метод аппроксимации составляющими компонентами менее точен (±0,4 °C), чем метод «двух плеч» (±0,2 °C). Авторы объяснили двукратное снижение точности тем, что при аппроксимации только двумя компонентами результирующий контур недостаточно хорошо повторяет форму экспериментальной кривой, что приводит к погрешностям в определении параметров W и H и ухудшает точность определения температуры.

Метод разностного спектра (Raman Difference Spectroscopy, RDS) для количественного описания температурных деформаций профиля ОН-полосы предложили Рисович и Фурич (D. Risović, K. Furić) [18]. В этом методе из спектров, полученных при вариации температуры образца, вычитают опорный спектр, и размах амплитуды разностного спектра, отнесённый к амплитуде опорного спектра, принимают как метрику, зависящую от температуры. Авторы [18] получили для метода RDS более высокую точность измерения температуры ($\pm 0,4$ °C) в сравнении с методом аппроксимации составляющими компонентами ($\pm 0,7$ °C).

Метод «взвешивания» был предложен в ИОФ РАН в конце 1990-х гг. С.М. Першиным и А.Ф. Бункиным [61] для количественного описания деформаций профиля ОН-полосы спонтанного КР воды, вызванных вариацией температуры образца. Основная идея метода – определение гравитационного центра ОН-полосы с помощью аппроксимации спектральной кривой симметричным контуром (обычно гауссовым). Этот метод является цифровым аналогом подхода, применявшегося для поиска центра масс кривой, полученной на самописце. Для этого данную кривую вырезали по контуру из бумажной ленты и с помощью иглы находили её центр масс, т.е. точку, при вращении вокруг которой фигура находится в положении безразличного равновесия. Абсцисса гравитационного центра ОН-полосы, выраженная в волновых числах, линейно увеличивается с повышением температуры воды, и точность измерения температуры воды методом «взвешивания» была оценена как $\leq \pm 0.5$ °C [61]. Метод «взвешивания» сочетает в себе простоту обработки данных и высокую чувствительность к малейшим деформациям профиля OH-полосы и был успешно применён в разных приложениях, таких как измерение толщины льда и исследование особых точек воды [37, 62].

1.2.3 Методы бесконтактного измерения давления в воде

В экспериментальных исследованиях нелинейных процессов при распространении интенсивных ультразвуковых пучков в жидкостях широко используются методы, основанные на непосредственном измерении характеристик акустического поля, например, с помощью широкополосных мембранных или игольчатых гидрофонов с пьезоактивным PVDF-элементом (PVDF/ПВДФ – поливинилиденфторид). В то же время, существует достаточно много случаев,

когда прямые методы измерений параметров акустического поля в силу тех или иных ограничений оказываются неприменимыми. В таких ситуациях применяются непрямые, например, оптические методы, позволяющие реализовать визуализацию ультразвуковых полей и фронтов [63, 64]. Кроме того, было показано [65], что, используя анализ спектра дифракции Рамана–Ната и последующее решение обратной задачи, можно реконструировать временной профиль и профиль давления ультразвуковой волны. Однако для профиля, искаженного за счет генерации высших гармоник и дифракционных эффектов при распространении в жидкости интенсивного ультразвукового пучка (то есть для т.н. "нелинейного" профиля), решение обратной задачи не всегда однозначно.

Особый интерес здесь представляет физика изменения свойств воды под статическим [22, 66], а также импульсным давлением (~4 МПа) в фокусе ультразвукового пучка [67] умеренной интенсивности. Свойства воды при высоком статическом давлении изучали методами дифракции нейтронов [68] и рентгеновской спектроскопии [69], однако, данные методы требуют сложного оборудования и дают информацию только о молекулярной структуре воды.

Дополнительным источником информации является оптическая спектроскопия. Ранее было установлено, что вариация давления проявляется в несимметричной деформации огибающей ОН-полосы комбинационного рассеяния из-за перестройки структуры водородосвязанных комплексов [70] в воде. Преимуществами спектроскопии КР при исследованиях образцов воды под статическим и переменным давлением являются оборудования, относительная простота возможность дистанционного зондирования и получения дополнительной информации об образце (температура, фаза, концентрация органических и неорганических примесей).

1.3 Лазерная спектроскопия в дистанционном зондировании

1.3.1 Лазерное дистанционное зондирование природных акваторий

Диагностика экологического состояния акваторий является одной из наиболее актуальных гидрологических задач. Значительная антропогенная нагрузка на прибрежные зоны океана, создание больших искусственных водоёмов (водохранилищ) нарушают экологическое равновесие речных бассейнов. Совокупность действия различных факторов сопровождается значительными изменениями флоры и фауны [71–73]. Одной из важнейших проблем крупных пресных водоёмов является значительное (5-100 раз) повышение концентрации фитопланктона в летний период («цветение воды»), что приводит не только к разрушению природных экосистем, но и к ухудшению качества воды. В связи с тем, что пресные водоемы являются резервуарами питьевой воды для крупных городов и промышленных центров, эта проблема имеет большое значение. Для измерения характеристик зон цветения воды и мониторинга экологического состояния акваторий используют различные методы и подходы. Контактные методы диагностики воды позволяют надежно и с высокой точностью измерять её свойства, однако, необходима непрерывная диагностика в различных точках акватории, что может быть выполнено только с помощью дистанционных методов зондирования, таких как спутниковые сканеры цвета [72, 74] и различного рода оптических систем авиационного и судового базирования [21, 75–77], а также активно изучаются возможности использования радиолокаторов СВЧ-диапазона [78].

В числе оптических методов диагностики важное место принадлежит лазерному (лидарному) зондированию [21, 75]. Лидар (от англ. LiDAR – Light Detection And Ranging) – прибор, действующий по принципу радара, с тем отличием, что вместо радиоволны используется излучение лазеров оптического диапазона. Общая схема лидарного зондирования водоёмов состоит в следующем: импульсное (длительностью несколько наносекунд) лазерное излучение направляют через поверхность в глубину зондируемой акватории и принимают излучение, рассеянное назад при взаимодействии с молекулами примесей (например, хлорофилла) или частицами суспензии. Как правило, выбирают длину волны лазерного излучения, расположенную в области прозрачности атмосферы и воды. Лазерное излучение взаимодействует с атомами и молекулами зондируемой среды, что приводит к появлению эхосигналов, которые распространяются, в том числе, и в сторону излучателя. По времени задержки обратного сигнала судят о расстоянии до исследуемого объекта, а по спектру – о его строении и свойствах. Среди физических процессов, формирующих сигнал обратного рассеяния, наибольшую эффективность имеет флуоресценция растворённых органических веществ и хлорофилла «а» фитопланктона [75].

В литературе представлено большое количество теоретических [75, 79, 80] и экспериментальных [20, 81] работ, описывающих лазерное дистанционное зондирование океанских и морских акваторий. В цикле работ группы В.В. Фадеева продемонстрирована принципиальная возможность количественного измерения концентрации водорослей и органических примесей в воде по спектрам лазерного зондирования [82, 83], а также проведены исследования влияния различных параметров на сигнал флуоресценции хлорофилла [84]. Однако, систематические исследования сигнала флуоресценции хлорофилла [84]. Однако, систематические исследования сигнала флуоресценции хлорофилла [84]. Однако, систематические исследования сигнала флуоресценции хлорофилла были проведены только для морских акваторий [84, 85] без одновременных лидарных и контактных измерений концентрации водорослей для проверки корреляции получаемых сигналов. Отметим, что лазерное дистанционное зондирование успешно применяли для оценки видового состава и концентрации водорослей в период бурного «цветения» воды, что связано с изучением антропогенного воздействия и эвтрофикации прибрежных вод [86–88]. Обнаруженное и

описанное в работах [87, 89] существенное расхождение значений концентрации хлорофилла (фитопланктона) по данным спутниковых и лидарных измерений (последние калибруются по данным пробоотбора в реальном времени) указывает на необходимость обязательного подспутникового мониторинга для корректировки результатов орбитального картирования. В то же время, в литературе отсутствуют данные по дистанционному лазерному зондированию пресных водоёмов с высокой концентрацией водорослей («цветение воды»). Заметим, что экспресс-диагностика во время «цветения» представляет большой интерес для оценки качества пресной воды и для оценки влияния этого явления на экологическое равновесие акватории.

1.3.2 Лазерное дистанционное зондирование кавитационных следов малых быстроходных судов

Детектирование корабельных кильватерных следов актуально в различных областях, например, для контроля движения грузовых судов, а также для обеспечения безопасности морских границ. Стандартными методами детектирования кильватерных следов крупных судов являются акустическое зондирование [90, 91], дистанционное зондирование с помощью радаров, спутниковой фотосъёмки [91–93] и гиперспектральных измерений [94, 95], а также анализы проб воды [96]. Важным параметром методов диагностики кильватерного следа является длительность периода, в течение которого можно обнаружить след судна. Для традиционных методов данный параметр составляет от нескольких минут [91, 97] до часов [92] после прохода большого судна (время затухания акустического сигнала или время видимости следа на спутниковом радарном изображении). В то же время, для обнаружения малых быстроходных судов методы радарного и акустического зондирования малопригодны в силу быстрой релаксации измеряемых свойств воды в кильватерных следах лёгких катеров (менее 10 минут [98]). Поэтому, разработка новых дистанционных методов детектирования следов высокоскоростных малых катеров является высоко востребованной.

Как правило, в результате вращения гребного винта корабля в кильватерном следе формируется большое количество пузырьков. Это могут быть как пузырьки воздуха, которые были захвачены при вращении винта, так и кавитационные пузырьки, образовавшиеся в результате вскипания воды на тыльной стороне лопастей винта. Кавитация значительно снижает эффективность работы гребного винта и может приводить к повреждению поверхности винта [99]. Однако, при создании даже самых технически совершенных гребных винтов для быстроходных судов не удается избавиться от кавитации. Требуемая высокая скорость передвижения судна может быть достигнута только при высокой скорости вращения винта, при которой неизбежно возникает кавитация.

В литературе описаны два метода, применяемых для изучения кавитации: акустические измерения и скоростная фотосъёмка [100, 101]. Первый метод основан на измерении звуковых

волн, возникших при схлопывании кавитационных пузырьков, а второй метод использует стробоскопическую подсветку для визуального наблюдения формирующихся пузырьков с высоким временным разрешением. Значительный прогресс в изучении кавитации оптическими методами был достигнут, когда была разработана методика создания кавитационных пузырьков в заданной точке [102, 103]. Это позволило использовать разнообразные оптические методы для изучения формирования, осцилляций и схлопывания кавитационных пузырьков с высоким временным разрешением. Однако, изучение кавитации при вращении гребного винта судна затруднено, т.к. невозможно создать воспроизводимые условия для формирования и эволюции кавитационного пузырька в одной и той же точке пространства. Например, точное место возникновения кавитационного пузырька не может быть предсказано для быстро вращающегося гребного винта, к тому же, винт создает турбулентные потоки сложной формы, которые непредсказуемым образом могут срывать пузыри и смещать их по направлению потока.

В литературе опубликованы работы, описывающие лазерное зондирование искусственно создаваемых газовых пузырьков [104, 105], лабораторные эксперименты с модельными гребными винтами [106, 107] и изучение пузырьковых следов, сгенерированных судном в натурных условиях [108]. В указанных работах изучали формирование кавитационных пузырьков только по сигналу упругого рассеяния, и не было проведено спектральных измерений.

Ранее в нашей лаборатории в натурных экспериментах было продемонстрировано, что лазерное дистанционное зондирование может быть эффективным инструментом для зондирования следа быстроходного катера [109]. С помощью лидара комбинационного рассеяния света было обнаружено снижение амплитуды полосы валентных колебаний ОН в спектре комбинационного рассеяния (КР) воды в кильватерном следе катера. После возмущения воды гребным винтом высокоскоростного катера амплитуда ОН-полосы спектра КР уменьшалась и медленно возвращалась на первоначальный уровень. Так, по отрезку времени 7 минут была сделана оценка времени релаксации, величина которого составила 120 минут. Однако, снижение сигнала упругого рассеяния лазерного излучения можно было наблюдать только в течение первых 30-50 секунд. При этом по данным акустического зондирования удавалось детектировать след катера только в течение первых 1,5-2 минут. Для объяснения длительного (десятки минут) снижения сигнала КР было сделано предположение о наличии в кильватерном следе долгоживущих пузырьков с размерами меньше длины волны зондирующего излучения (527 нм). К сожалению, в рамках натурного эксперимента не удалось отследить длительность периода релаксации сигнала КР после действия гребного винта высокоскоростного катера.

1.4 Вынужденное комбинационное рассеяние

1.4.1 Теория вынужденного комбинационного рассеяния

Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) было открыто Вудбери и Нг (E.J. Woodbury, W.K. Ng) в 1962 г. [25] и более подробно описано Экхардтом (G. Eckhardt) и др. [110]. Впоследствии особенности ВКР были изучены Бломбергеном (N. Bloembergen) [111], Кайзером и Майером (W. Kaiser, M. Maier) [112], Пенцкофером (A. Penzkofer) и др. [113], а также Раймером и Уолмсли (M.G. Raymer, I.A. Walmsley) [114].

Спонтанное КР имеет очень низкое сечение, но если интенсивность волны накачки сильно возрастает, всё больше становится и интенсивность рассеянного стоксова излучения [115]. В таких условиях необходимо учитывать взаимодействие молекул среды одновременно с двумя электромагнитными волнами: лазерной волной накачки на частоте ω_0 и стоксовой волной на частоте

$$\omega_s = \omega_0 - \Omega. \tag{1.5}$$

Данные волны связаны друг с другом молекулярными колебаниями на частоте Ω и обмениваются энергией за счёт параметрического взаимодействия. На молекулы действует поле волны накачки ($\vec{E_0}$) и стоксовой волны ($\vec{E_s}$) с суммарной амплитудой

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 t - k_0 z) + \vec{E}_s \cdot \cos(\omega_s t - k_s z).$$
(1.6)

Потенциальная энергия молекулы в поле световой волны выражается в виде

$$H = -\vec{P}\vec{E} = -\alpha(q) \cdot E^2, \qquad (1.7)$$

и, поскольку поляризуемость зависит от обобщённой координаты $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0\right)$, в поле световой волны на молекулу действует сила

$$F(z,t) = -\frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot E^2(z,t).$$
(1.8)

Уравнение движения для отдельной молекулы можно записать как

$$\ddot{q} + \gamma \dot{q} + \Omega^2 q = \frac{\partial \alpha}{\partial q} E^2 / m, \qquad (1.9)$$

где γ – коэффициент затухания, равный ширине линии спонтанного КР. Перепишем амплитуду поля (1.6) в комплексной форме:

$$E(z,t) = \frac{E_0}{2} \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 z)} + \frac{E_s}{2} \cdot e^{i(\omega_s t - k_s z)} + \kappa.c.$$
(1.10)

Решая уравнение (1.9), положим $q = q_{\Omega}/2e^{i\omega t}$ +к.с.; в резонансном приближении получим

$$(\Omega^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)q_{\Omega}e^{i\omega t} = 1/m\frac{\partial\alpha}{\partial q}E_0E_s^*e^{i[(\omega_0 - \omega_s)t - (k_0 - k_s)z]}.$$
(1.11)

Сравнивая зависящие от времени члены в правой и левой части (1.11), видим, что $\omega = \omega_0 - \omega_s$. Таким образом, молекулярные колебания возбуждаются на разностной частоте

 $\omega_0 - \omega_s$, что приводит к фазированию молекулярных колебаний. Решение (1.11) относительно q_Ω имеет вид

$$q_{\Omega} = \frac{\frac{\partial \alpha}{\partial q} E_0 E_s^* e^{-i(k_0 - k_s)z}}{m(\Omega^2 - (\omega_0 - \omega_s)^2 + i(\omega_0 - \omega_s)\gamma)}.$$
(1.12)

Нелинейная часть поляризации $\vec{P} = N\vec{p}\varepsilon_0$ (где N – число молекул в единице объёма, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума), которая отвечает КР, согласно (1.4) и (1.10) равна

$$P_{nl} = N \frac{\partial \alpha}{\partial q} \varepsilon_0 q \left[\frac{E_0}{2} \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 z)} + \frac{E_s}{2} \cdot e^{i(\omega_s t - k_s z)} + \kappa. c. \right].$$
(1.13)

Эта поляризация, зависящая от z и t, приводит к появлению новых волн на частотах ω_0 и ω_s . Вклад в стоксову волну получается из (1.13) (учитывая $q(z,t) = q_\Omega/2e^{i\omega t} + \text{к.c.})$ имеет вид

$$P_{nl}(\omega_s) = N/4 \frac{\partial \alpha}{\partial q} \varepsilon_0 q_\Omega E_0^* e^{-i(\omega_s t - k_s z)} + \kappa.c.$$
(1.14)

Порождённая молекулярными колебаниями «волна поляризации» распространяется в комбинационно-активной среде параллельно стоксовой волне и усиливает её. Из волнового уравнения в среде с $\mu = 1$ для волн в среде с проводимостью о в одномерной задаче ($\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} = 0$) в приближении $\frac{d^2E}{dz^2} \ll k \frac{dE}{dz}$ с учётом (1.14) получим уравнение для комплексной амплитуды стоксовой волны:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}_{\mathrm{S}}^{*}}{\mathrm{d}\mathbf{z}} = -\frac{\sigma}{2} \sqrt{\frac{\mu_{0}\varepsilon_{0}}{\varepsilon}} \mathbf{E}_{\mathrm{S}}^{*} + \mathrm{i}\frac{\mathrm{k}_{\mathrm{S}}}{4\varepsilon} \mathrm{N}\frac{\partial\alpha}{\partial q} \mathbf{E}_{0}^{*} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathrm{k}_{0}-\mathrm{k}_{\mathrm{S}})\mathbf{z}}.$$
(1.15)

Подставляя (1.12) в (1.15), получим окончательный результат:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{E}_{\mathrm{s}}^{*}}{\mathrm{d}\mathbf{z}} = \left[-\frac{\sigma}{2} \sqrt{\frac{\mu_{0}\varepsilon_{0}}{\varepsilon}} + \frac{\mathbf{k}_{\mathrm{s}} \mathbf{N} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^{2} |\mathbf{E}_{0}|^{2}}{4\mathrm{m}\varepsilon (\Omega^{2} - (\omega_{0} - \omega_{\mathrm{s}})^{2} + \mathbf{i}(\omega_{0} - \omega_{\mathrm{s}})\gamma)} \right] \mathbf{E}_{\mathrm{s}}^{*} = (-\alpha + \zeta) \mathbf{E}_{\mathrm{s}}^{*}.$$
(1.16)

Интегрирование (1.16) даёт

$$E_{s}^{*} = E_{s}^{*}(0)e^{(\zeta - \alpha)z}.$$
(1.17)

Таким образом, вынужденное комбинационное рассеяние имеет пороговый характер: если коэффициент усиления ζ превышает коэффициент поглощения α , стоксова волна усиливается. С учётом (1.17), выражение для интенсивности стоксовой волны можно записать как

$$I_s = I_{s0} e^G$$
, (1.18)

$$G = gI_0L, \qquad (1.19)$$

где I_{s0} – интенсивность квантовых шумов на частоте стоксовой компоненты, g – коэффициент ВКР-усиления, I_0 – интенсивность накачки, L – длина усиления.

1.4.2 Пороговая энергия ВКР

Порогом ВКР в гомогенной среде, согласно литературе [116, 117], считают значение энергии импульса, при котором происходит фазовый переход «хаос-порядок» спонтанных

молекулярных движений (с равновероятным рассеянием в сферу) в когерентное состояние с формированием пучка когерентного излучения стоксовой компоненты (соосно пучку накачки). Согласно [33, 116–119], инкремент нарастания (1.19) в показателе экспоненты (1.18) является произведением ВКР-усиления g (которое пропорционально кубической нелинейности среды $\chi^{(3)}$), интенсивности излучения накачки I_0 и длины усиления L. Заметим, что в случае возбуждения ВКР параллельным пучком лазера длина усиления L равна длине нелинейнооптического образца. В случае фокусированного лазерного пучка накачки за длину усиления ВКР в режиме бегущей волны принято [33, 118–120] считать удвоенную длину Рэлея (конфокальный параметр, расстояние от перетяжки каустики, на котором площадь сечения пучка возрастает в два раза по сравнению с площадью сечения в перетяжке).

При этом экспериментально установлено [33, 119], что порог ВКР (как в режиме бегущей волны [33], так и при размещении среды внутри резонатора лазера [119]) достигается при значениях инкремента $G \approx 25$, и последующее повышение накачки сопровождается экспоненциальным ростом интенсивности стоксовой компоненты в соответствии с условием (1.18). Однако, в некоторых случаях ВКР наблюдалось нарушение соотношения (1.19). Так, например, в жидком азоте [121–123] экспоненциальный рост переходил в аномальный рост амплитуды стоксовой компоненты на 6-7 порядков величины. Позднее С.А. Ахманов и Г.А. Ляхов [124] обосновали механизм скачка развитием ВКР-генерации с распределённой обратной связью. В другом случае [125] авторы зарегистрировали снижение почти на порядок порога ВКР пикосекундных импульсов в воде в порах глобулярных кристаллов типа опал и обосновали наблюдаемое явление увеличением интенсивности локального поля в окрестности наноразмерных глобул.

1.4.3 Спектральный состав компонент ВКР

Известно, что порог ВКР обратно пропорционален ширине линии комбинационного рассеяния исследуемого вещества [126]:

$$g \approx \frac{25}{I_{th}L} \left(1 + 8.2 \frac{\tau_R}{\tau_L} \right),$$
 (1.20)

где $\tau_R = 1/\pi c \Delta v_R$ – время дефазировки, Δv_R – ширина линии исследуемого вещества, τ_L – длительность лазерного импульса накачки. По этой причине при накачке наносекундными импульсами на валентных ОН-колебаниях в воде с шириной полосы ~400 см⁻¹ не удавалось достичь генерации ВКР из-за оптического пробоя. В случаях узкой линии накачки включалась конкуренция между ВКР и вынужденным рассеянием Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ) [127], при котором часть энергии импульса лазера возвращалась назад в виде стоксовой компоненты конкурирующего процесса. Однако, недавно [128] в воде было обнаружено ВКР одновременно с оптическим пробоем, но только при фокусировке пучка лазера на поверхность воды (532 нм, ~8 нс, до 200 мДж).

Возбуждение ВКР при наличии плазмы авторы работы [128] объяснили увеличением коэффициента ВКР-усиления [32] из-за захвата свободных электронов из плазмы оптического пробоя с образованием новых молекулярных комплексов с гидратированным электроном [129]. При этом, в спектре ВКР в направлении вперёд кроме известной стоксовой компоненты со сдвигом ~3400 см⁻¹ была обнаружена новая компонента со сдвигом ~3000 см⁻¹. Обе компоненты (дублет) соответствуют валентным ОН-колебаниям в центре и на низкочастотном крыле огибающей ОН-полосы. Заметим, что порог ВКР в воде в поле пикосекундных импульсов (~30 пс) достигается без оптического пробоя [32] из-за отсутствия конкуренции с ВРМБ. Однако, даже при оптическом пробое в объёме воды [32] компоненты со сдвигом ~3000 см⁻¹ в спектре ВКР пикосекундного импульса не наблюдали.

Глава 2. Экспериментальные установки

2.1. Компактный спектрометр комбинационного рассеяния для исследований воды и акваторий в условиях лаборатории и с подвижных платформ

Для проведения лабораторных и натурных исследований по спектроскопии спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния было создано несколько экспериментальных установок, основой которых стал компактный спектрометр комбинационного рассеяния. Компактный спектрометр включал в себя три основных компонента: дифракционный спектрограф, детектор на базе охлаждаемой ПЗС-матрицы со стробируемым усилителем яркости и набор из трёх импульсных твердотельных лазеров. В нижеследующих разделах приведены подробные описания компонентов компактного спектрометра.

2.1.1. Дифракционный спектрограф и детектор на базе ПЗС-матрицы со стробируемым усилителем яркости

Для разложения излучения в спектр в установке был применён дифракционный спектрометр Oriel MS127i, построенный по схеме Черни-Тернера [130]. Спектрометр оборудован сменными входными щелями и дифракционными решётками, и при ширине входной щели 250 мкм и установленной дифракционной решётке с плотностью штрихов 300 шт/мм спектральное разрешение составило 0,5 нм со спектральным окном регистрации 500-750 нм.

Спектрометр оборудован цифровой камерой Andor iStar с охлаждаемой ПЗС-матрицей и стробируемым усилителем яркости. Основные технические характеристики камеры приведены в Таблице 1.1.

| Размер матрицы, пикс | 1024x256 |
|---|-------------|
| Площадь светочувствительной области пиксела, мкм ² | 26 |
| Минимальная температура охлаждения матрицы, °С | -40 |
| Минимальная длительность строба, нс | 5 |
| Задержка строба относительно входного синхроимпульса | 90 нс – 1 с |
| Шаг изменения задержки строба, нс | 0,25 |
| Максимальный коэффициент усиления яркости | 10^{4} |

Таблица 1.1. Технические характеристики ПЗС-камеры

2.1.2. Лазерные источники, использованные в экспериментах по спектроскопии спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния

В экспериментах по спектроскопии спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния были использованы три импульсных твердотельных лазера с нано- и пикосекундной длительностью импульсов. Технические характеристики лазеров приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2. Технические характеристики использованных в работе импульсных твердотельных лазеров

| Активный элемент | Nd:YLiF ₄ | Nd:YLiF ₄ | Nd:АИГ |
|--|----------------------|----------------------|----------|
| Тип накачки | Диодная | Диодная | Ламповая |
| Длина волны излучения, нм | 527 | 527 | 532 |
| Длительность импульса (на полувысоте) | 10 нс | 15 пс | 57 пс |
| Параметр качества пучка М ² | 1,2 | 1,5 | 1,5 |
| Энергия импульса, мДж | 0,2 | ≤5 | ≤35 |
| Частота повторения импульсов, Гц | 10 | 5 | 15 |

2.2. Установка для спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света при измерении температуры воды, флуоресценции фитопланктона и при зондировании кавитационного следа гребного винта

Спектры спонтанного комбинационного рассеяния света (КР) в воде получали с помощью компактного спектрометра комбинационного рассеяния, описанного в параграфе 2.1. Спектрометр основан на импульсном твердотельном лазере Nd:YLiF₄ с диодной накачкой и акустооптическим модулятором добротности (см. п. 2.1.2) и дифракционном спектрометре, оборудованном ПЗС-камерой с усилителем яркости (см. п. 2.1.1). На Рис. 2 представлены схемы экспериментальных установок, использованных для спектроскопии спонтанного КР.



Рис. 2. Схема экспериментальной установки для спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света (КР).

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:YLiF₄ (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 в воде 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. 2) либо вблизи миниатюрного гребного винта (схема (б) на Рис. 2), 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, закреплённого на борту судна (схема (в) на Рис. 2).

2.3. Установка для спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света в воде при воздействии акустическими полями с сильным перепадом давления в фокусе пучка

Схема установки для спектроскопии спонтанного КР в воде при воздействии акустическими полями с сильным перепадом давления представлена на Рис. 3.



Рис. 3. Схема экспериментальной установки для спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света (КР) в воде при воздействии акустическими полями с сильным перепадом давления.

Сфокусированный ультразвуковой пучок излучался пьезоэлементом, имеющим форму сферического сегмента диаметром 28 мм. Его возбуждение осуществлялось синусоидальными радиоимпульсами с несущей частотой $F = 2 \text{ M}\Gamma\mu$, периодом следования T = 170 мс и длительностью $\tau = 35$ мкс, синтезируемыми цифровым генератором Tektronix AFG 3102. Для излучения интенсивного ультразвукового пучка эти радиоимпульсы последовательно усиливали с помощью трёх усилителей мощности, при этом в качестве оконечного усилителя использовали модель ОМ3500HF производства компании OM-POWER, имеющую выходную мощность до 3,5 кВт. Параметры ультразвукового поля при указанных значениях возбуждения были предварительно измерены с помощью широкополосного (до 30 МГц) звукопрозрачного мембранного PVDF-гидрофона (GEC Marconi) с диаметром пьезоактивной зоны 0,5 мм, закрепленного на цифровой позиционирующей системе Welmex BiSlide. Результаты этих измерений показали, что фокальная перетяжка ультразвукового пучка расположена в области 57-70 мм от излучателя, её диаметр (по уровню 0,7) составляет 2 мм. На Рис. 4 показан временной профиль акустического давления, зарегистрированный гидрофоном на оси сфокусированного ультразвукового пучка в области фокальной перетяжки в точке, отстоящей от излучателя на расстоянии 61 мм, в которой перепад акустического давления *P*_{*p*-*p*} максимален.



Рис. 4. Временной профиль акустического давления, зарегистрированный на оси сфокусированного ультразвукового пучка в области фокальной перетяжки.

Видно, что данный профиль претерпел сильную трансформацию своей начальной синусоидальной формы, обусловленную совместным действием нелинейных и дифракционных эффектов при распространении в воде интенсивного ультразвукового пучка. В частности, хорошо выражен ударный фронт, на котором акустическое давление за достаточно короткий (не превышающий 30 нс) промежуток времени, меняется от фазы разрежения с минимумом

давления, равным -10 МПа, до фазы сжатия с максимумом давления, равным +40 МПа. Таким образом, суммарный перепад акустического давления составляет $P_{p-p} = 50$ МПа.

Для оптического зондирования сфокусированного ультразвукового пучка в воде использовали компактный спектрометр комбинационного рассеяния, описанный в параграфе 2.1.

Корректность диагностики локального временного профиля ультразвуковой волны в геометрии с взаимно перпендикулярными лазерным и ультразвуковым пучками предполагает выполнение следующих двух условий. Во-первых, для хорошего разрешения по времени необходимо, чтобы длительность зондирующего лазерного импульса τ_{las} была много меньше периода ультразвуковой волны T = 500 нс. В данном случае это условие выполняется с большим запасом, т.к. $\tau_{las} = 10$ нс. Во-вторых, для пространственного разрешения необходимо, чтобы диаметр зондирующего лазерного пучка был много меньше длины ультразвуковой волны, равной 747 мкм. Это условие выполнялось с помощью фокусирующей линзы (Рис. 3) с фокусным расстоянием 60 мм, которая обеспечивала каустику лазерного пучка с диаметром перетяжки 80 мкм в фокальной зоне ультразвукового пучка. Отметим, что в этой области ультразвуковой пучок имеет плоский волновой фронт.

2.4. Установка для спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния света в воде

Схема экспериментальной установки для спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в воде приведена на Рис. 5.



Рис. 5. Схема экспериментальной установки для спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР).

В установке были использованы два импульсных твердотельных лазера, генерировавших пикосекундные импульсы (Nd:YLiF₄, $\lambda = 527$ нм, $\tau = 15$ пс, $M^2 = 1.5$, $E \le 5$ мДж, F = 5 Гц и Nd:AUГ, $\lambda = 532$ нм, $\tau = 57$ пс, $M^2 = 1.5$, $E \le 35$ 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. Цилиндрическая кювета диаметром 50 мм и высотой 90 мм была закреплена на подвижном столике с вертикальной микрометрической подачей (максимальное смещение ±20 мм с шагом 0,5 мм). Дно кюветы было изготовлено из оптического стекла-окна высокого качества для пропускания пучка накачки и стоксовой компоненты без искажения. Кювету наполняли дистиллированной водой, открытая поверхность которой была ниже верхнего обреза кюветы на 5–6 мм. При этом каустика пучка находилась в объёме воды на глубине 30 мм, когда кювета находилась в верхнем положении. Поверхность мениска считали плоской на сечении фокусированного пучка. Измерения проводили при комнатной температуре воды без специального термостата для кюветы.

Излучение, прошедшее через кювету, пропускали через светофильтр, чтобы подавить излучение лазера накачки, и на экране 2, расположенном после светофильтра (см. Рис. 5), регистрировали появление пятна стоксовой и антистоксовой компонент ВКР. Для изучения спектров ВКР излучение собирали с помощью волоконного кабеля и направляли в компактный широкополосный спектрометр (S100, Solar LS).

Зависимость порога ВКР от расстояния каустики пучка до поверхности измеряли при перемещении образца вниз без изменения остальной геометрии эксперимента. Точное положение плоского фронта пучка на поверхности жидкого азота (расстояние до фокальной плоскости линзы в воздухе) контролировали на экране с отверстием, установленном после призмы (экран 1 на Рис. 5), по моменту формирования параллельного пучка, отраженного поверхностью, в обратном направлении.

Измерение энергии импульса лазера проводили цифровым пироэлектрическим приёмником (PE50-DIF-C, Ophir Photonics), на который заводили часть пучка от делительной пластинки. Порог ВКР определяли, измеряя энергию лазерного импульса, при которой наблюдали появление пятна стоксовой компоненты по красному пятну на экране 2 после кюветы (см. Рис. 5). В каждом положении кюветы проводили пять последовательных измерений, затем вычисляли среднее значение пороговой энергии импульса и разброс от среднего.

Глава 3. Спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света в воде в условиях лаборатории и натурного эксперимента

Основные результаты Главы 3 опубликованы в работах [52,120,131–134].

3.1. Количественное описание деформации ОН-полосы в спектре спонтанного комбинационного рассеяния света для дистанционного измерения температуры воды

3.1.1. Лазерное дистанционное измерение температуры воды при зондировании импульсами наносекундной длительности

Первые сообщения о влиянии температуры на профиль огибающей ОН-полосы в спектре комбинационного рассеяния света воды появились в середине 1960-х годов [14, 42] и повлекли за собой многочисленные работы по этой тематике, описывающие более точные систематические измерения температурной зависимости ОН-полосы [16, 20]. Было высказано предположение, что ОН-полоса в спектре КР воды – проявление симметричных и антисимметричных валентных колебаний О-Н-групп в молекулах воды, участвующих в разных конфигурациях водородных связей [36].

На основе температурной зависимости ОН-полосы было предложено несколько методов обработки спектров спонтанного КР воды для измерения температуры, которые будут детально рассмотрены ниже. Каждый из методов вводит количественную характеристику деформации ОН-полосы (так называемую метрику), и далее строят зависимость метрики от температуры образца. Полученную кривую температурной зависимости аппроксимируют линейной функцией либо полиномом, и ширина доверительного интервала аппроксимации определяет максимальную точность измерения температуры, обеспечиваемую тем или иным методом. Выбор оптимальной аппроксимирующей функции осуществляют с помощью информационного критерия Акаике [135], который вводит количественный параметр, характеризующий качество аппроксимации.

Для выделения метода обработки спектров КР, наиболее чувствительного к деформациям ОН-полосы, автор данной диссертации получил на экспериментальной установке, описанной в параграфе 2.2 (см. Рис. 2 (а)), набор спектров спонтанного КР в образце бидистиллированной воды при температуре образца от 4 до 82 °C. Для получения спектров обратного рассеяния был использован лазер, генерирующий импульсы с длительностью 10 нс и энергией 0,2 мДж/импульс (см. Таблицу 1.2).
3.1.1.1 Метод «двух плеч»

Простейшим методом количественного описания деформаций ОН-полосы в спектре КР воды является метод «двух плеч», впервые предложенный в работах [20, 50]. Метод заключается в следующем:

- На огибающей ОН-полосы определяют изобестическую точку [136, 137] (точку, для которой амплитуда спектральной кривой постоянна при вариации температуры образца);
- 2. Вычисляют интегралы интенсивности (площадь под спектральной кривой) из двух полос шириной 300 см⁻¹ справа и слева от изобестической точки;
- 3. Вводят метрику отношение вычисленных интегралов;
- 4. Строят температурную зависимость метрики и аппроксимируют её линейной функцией.

Рис. 6 иллюстрирует принцип метода «двух плеч» и результаты применения данного метода к набору экспериментальных данных, полученных автором диссертации.



Рис. 6. (а) Иллюстрация принципа метода «двух плеч»; (б) результаты применения метода: круги – экспериментальные точки, красная линия – аппроксимирующая кривая (линейная функция), синие линии – границы доверительного интервала.

Как видно из Рис. 6 (б), оптимальной аппроксимирующей кривой температурной зависимости метрики метода «двух плеч» является прямая. Здесь и далее определим точность измерения температуры как ширину доверительного интервала аппроксимации на уровне вероятности 95%. Точность измерения температуры методом «двух плеч» составила ±0,61 °C.

3.1.1.2 Метод аппроксимации огибающей ОН-полосы двумя или несколькими компонентами

На настоящий момент нет единой общепринятой теории, которая объясняет происхождение ОН-полосы в спектре КР воды, однако, наиболее распространённым является мнение, что ОН-полоса формируется спектральным откликом молекул воды, участвующих в разных конфигурациях водородных связей. Выделяют до 5 типов молекул H₂O по количеству сформированных водородных связей [36]. Каждый такой тип характеризуется определённым значением частоты собственных валентных О-Н-колебаний, лежащей внутри частотного диапазона ОН-полосы, поэтому логично представить ОН-полосу как суперпозицию нескольких спектральных полос, соответствующих разным вышеперечисленным типам молекул воды.

С практической точки зрения данный подход реализуют аппроксимацией огибающей ОН-полосы суммой нескольких гауссовых контуров. Этот метод широко распространён в литературе, огибающую ОН-полосы аппроксимируют разным количеством компонент, от двух [14, 138, 139] до пяти [36, 140, 141]. Большее количество компонент обеспечивает лучшее качество аппроксимации, но решение задачи с большим числом параметров неустойчиво, что сильно снижает точность аппроксимации и требует существенных вычислительных ресурсов, а в некоторых случаях итерационный процесс не сходится. Также, при использовании трёх и более компонент становится затруднительным однозначно ввести метрику для измерения температуры, поэтому в большинстве работ используют аппроксимацию двумя гауссовыми компонентами. В качестве метрики используют отношение амплитуд компонент, отнесённых к их полуширинам: $r = \left(\frac{A}{w_1}\right) / \left(\frac{B}{w_2}\right)$ (см. иллюстрацию на Рис. 7 (а)).



Рис. 7. (а) Иллюстрация метода аппроксимации огибающей ОН-полосы двумя гауссовыми компонентами; (б) результаты применения метода: круги – экспериментальные точки, красная линия – аппроксимирующая кривая (линейная функция), синие линии – границы доверительного интервала.

Наилучшей аппроксимацией метрики данного метода является линейная функция, а точность измерения температуры методом аппроксимации двумя компонентами составила ±0,50 °C.

3.1.1.3 Метод разностного спектра

Метод разностного спектра применяют для анализа химического состава веществ [142, 143], а также при дистанционном измерении температуры воды с помощью спектроскопии КР [16, 18, 144]. Алгоритм метода состоит в следующем:

- 1. Регистрируют опорный спектр при известной температуре, амплитуду полосы валентных колебаний ОН в опорном спектре принимают равной *I*₀;
- 2. Далее регистрируют спектры при изменении температуры и вычитают из них опорный спектр, получая разностный сигнал с размахом амплитуды *I_d*;
- 3. Для каждого значения температуры вычисляют отношение I_d/I_0 ;
- 4. Строят температурную зависимость полученного отношения, аппроксимируют её несколькими модельными зависимостями (как правило, линейной и полиномиальной

2-3 степени) и с помощью информационного критерия Акаике выбирают наилучшую аппроксимацию.



Рис. 8 иллюстрирует применение метода разностного спектра.

Рис. 8. (а) Иллюстрация метода разностного спектра; (б) результаты применения метода: круги – экспериментальные точки, красная линия – аппроксимирующая кривая (полином 3-й степени), синие линии – границы доверительного интервала.

Наилучшей аппроксимацией метрики данного метода является полином 3-й степени, а точность измерения температуры методом разностного спектра составила $\pm 0,64$ °C.

3.1.1.4 Метод «взвешивания» огибающей ОН-полосы

Данный метод, предложенный в лаборатории лазерной спектроскопии НЦВИ ИОФ РАН [145], заключается в поиске частоты гравитационного центра спектральной кривой с помощью заданной формы огибающей. Метод является цифровым аналогом подхода, применявшегося для поиска центра масс кривой, полученной на самописце. Для этого данную кривую вырезали по контуру из бумажной ленты и с помощью иглы находили её центр масс, т.е. точку, при вращении вокруг которой фигура находится в положении «безразличного равновесия». В предложенном методе «взвешивания» подбирают форму линии, которая обладает зеркальной симметрией и максимально точно соответствует форме изучаемой экспериментальной кривой.

Далее проводят нелинейную аппроксимацию и определяют частоту гравитационного центра кривой.

В данной работе для аппроксимации полосы ОН в методе «взвешивания» были выбран гауссов профиль, часто применяющийся в спектроскопии:

$$y = H \cdot \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_c)^2}{w^2}\right),\tag{3.1}$$

где *v* – частота, *H*, *v*_c и *w* – соответственно амплитуда, центр и ширина на полувысоте гауссовой кривой. Алгоритм метода «взвешивания» состоит в следующем:

- 1. Полосу валентных колебаний OH в спектре комбинационного рассеяния аппроксимируют выбранным профилем;
- 2. Строят температурную зависимость частоты гравитационного центра аппроксимирующей кривой *v_c*;
- Полученную зависимость аппроксимируют несколькими модельными зависимостями (как правило, линейной и полиномиальной 2–3 степени) и с помощью информационного критерия Акаике выбирают наилучший результат.

Рис. 9 иллюстрирует применение метода «взвешивания».



Рис. 9. (а) Иллюстрация метода «взвешивания»; (б) результаты применения метода: круги – экспериментальные точки, красная линия – аппроксимирующая кривая (квадратичная функция), синие линии – границы доверительного интервала.

Как видно из Рис. 9 (б), оптимальной аппроксимирующей кривой для температурной зависимости частоты гравитационного центра ОН-полосы является линейная функция. Точность измерения температуры методом «взвешивания» составила ±0,15 °C. Следовательно, данный метод обеспечивает наилучшую точность дистанционного измерения температуры воды по спектрам спонтанного КР и является наиболее чувствительным к изменениям профиля ОН-полосы.

3.1.2 Лазерное дистанционное измерение температуры воды при зондировании импульсами пикосекундной длительности

Как было показано выше, температурная деформация ОН-полосы КР наносекундных (~10 нс) импульсов может быть количественно охарактеризована по смещению частоты гравитационного центра OH-полосы с константой ~0,9 см^{-1.} °C⁻¹. Принимая во внимание конечное время переключения водородной связи («перескок» протона) ~1 пс [146], следует КР признать спектральный отклик квазистационарным при зондировании воды наносекундными (~10 нс) импульсами из-за большого числа структурных перестановок (~10 000). Естественно предположить, что сокращение длительности импульса (времени интегрирования) до ~10 пс будет сопровождаться нестационарным спектром КР с увеличением флуктуаций огибающей ОН-полосы. Рассмотренные выше факты позволяют допустить, что нестационарность спектра будет проявляться в смещении гравитационного центра ОН-полосы в сторону высокочастотного крыла из-за его обогащения компонентами малоразмерных кластеров, как при нагревании воды [52, 61], одновременно с обеднением вклада компонент крупноразмерных кластеров в области 3200 см⁻¹. Однако, неясно, насколько сильно будет деформироваться ОН-полоса и как изменится коэффициент температурного смещения частоты гравитационного центра ОН-полосы при зондировании пикосекундными импульсами по сравнению с импульсами наносекундной длительности.

Для проверки указанных выше предположений был проведён эксперимент по лазерному дистанционному измерению температуры воды на установке, описанной в параграфе 2.2, с использованием лазера, генерирующего импульсы длительностью 15 пс и регулируемой энергией до 5 мДж/импульс. При измерениях была установлена энергия лазерных импульсов 0,1 мДж, чтобы избежать развития вынужденного комбинационного рассеяния.

В эксперименте был получен набор спектров спонтанного КР бидистиллированной воды при вариации температуры образца от 18 до 85 °C. Далее экспериментальные данные были обработаны с помощью метода «взвешивания» (см. подраздел 3.1.1.4). На Рис. 10 представлено сравнение температурных зависимостей гравитационного центра ОН-полосы для зондирования лазерными импульсами длительностью 15 пс и 10 нс.



Рис. 10. Сравнение температурных зависимостей гравитационного центра ОН-полосы для зондирования температуры воды лазерными импульсами длительностью 15 пс (круги, синий цвет) и 10 нс (квадраты, красный цвет). Для случая зондирования импульсами длительностью 10 нс (квадраты, красный цвет) разброс экспериментальных данных не превышает размер символа на графике. Сплошные линии показывают линейные аппроксимации экспериментальных данных.

Из Рис. 10 видно, что гравитационный центр ОН-полосы при зондировании 15-пс импульсами смещается на ~36 см⁻¹ в сторону высокочастотного крыла. Заметим, что характер температурного смещения центра ОН-полосы остался прежним с средним значением константы сдвига ~0,9 см⁻¹.°C⁻¹, что важно для практического применения при дистанционном зондировании. Такой скачок соответствовал бы положению центра ОН-полосы при зондировании наносекундными импульсами воды, нагретой на 36 °C.

В нашем случае, несмотря на 15-20 переключений водородной связи за импульс длительностью 15 пс, который ограничивает время наблюдения флуктуационных перестроек структурных комплексов, только часть льдоподобных структур успела сформироваться (снижение вклада компоненты 3200 см⁻¹). Отсюда следует оценка снизу минимального интервала (>15 пс) формирования льдоподобных В структур воде. Выявленная нестационарность КР подтверждается увеличением флуктуаций центра относительно среднего положения (см. круги на Рис. 10). Причём, амплитуда отклонений от среднего заметно превышает подобную величину для наносекундных импульсов (см. квадраты на Рис. 10). Для выявления деталей флуктуаций гравитационного центра ОН-полосы КР в воде за время одной выборки (100 спектров) при фиксированной температуре 30 °C данные представлены на Рис. 11 для пико- (круги, Рис. 11 (а)) и наносекундных импульсов (квадраты, Рис. 11 (б)). Статистическая обработка данных даёт аномально большую величину среднеквадратичного отклонения (разброса) $\sigma = \pm 58 \text{ см}^{-1}$, что также указывает на нестационарность спектрального

отклика КР при зондировании воды пикосекундными импульсами. Так, например, эта величина для наносекундных импульсов в 4 раза меньше и составляет ±14 см⁻¹ (Рис. 11 (б)).



Рис. 11. Флуктуации гравитационного центра ОН-полосы КР в воде при температуре 30 °С в выборке из 100 спектров: (а) при зондировании 15-пс импульсами, (б) при зондировании 10-нс импульсами. Сплошная линия показывает среднее значение.

3.2 Частота гравитационного центра ОН-полосы как параметр порядка

Поскольку ОН-полоса в спектре спонтанного КР воды сформирована спектральными откликами молекул H₂O, участвующих в разных конфигурациях водородных связей [36], форма огибающей ОН-полосы определяется количеством молекул в той или иной конфигурации. Следовательно, структурные перестройки комплексов молекул H₂O (а именно, формирование или разрушение кластеров молекул, объединённых водородными связями) приводят к изменению формы огибающей ОН-полосы.

А.Ф. Бункин, Г.А. Ляхов и др. [37] рассмотрели огибающую ОН-полосы как функцию распределения О-Н осцилляторов двух видов: свободных молекул H_2O и молекул, «нагруженных» водородными связями. В предположении, что данные типы осцилляторов имеют гауссовы распределения с центральными частотами v_f и v_b и ширинами на полувысоте d_f и d_b , соответственно, суммарная функция распределения имеет вид

$$\varphi(\nu) = \frac{1-c}{\sqrt{\pi}d_f} \exp\left[-\frac{(\nu-\nu_f)^2}{d_f^2}\right] + \frac{c}{\sqrt{\pi}d_b} \exp\left[-\frac{(\nu-\nu_b)^2}{d_b^2}\right] c \text{ нормировкой } \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\nu) d\nu = 1, \quad (3.2)$$

где *v* – частота и *c* – относительное число (концентрация) «нагруженных» водородными связями О-Н осцилляторов.

Как было показано выше, метод «взвешивания» для определения частоты гравитационного центра ОН-полосы является наиболее чувствительным к малым деформациям полосы, то есть, частота гравитационного центра ОН-полосы является чувствительным индикатором структурных перестроек комплексов молекул H₂O. В методе «взвешивания» для

аппроксимации ОН-полосы в [37] применяют гауссов контур с центральной частотой v_e и шириной на полувысоте d_e :

$$\varphi_{\rm e}(\nu) = \frac{1}{\sqrt{\pi}d_{\rm e}} \exp\left[-\frac{(\nu-\nu_{\rm e})^2}{d_{\rm e}^2}\right] {\rm c}$$
 нормировкой $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{\rm e}(\nu) d\nu = 1.$ (3.3)

С другой стороны, энтропия состояния, описываемого функцией распределения $\varphi(\nu)$, может быть записана [147] как

$$S = -\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\nu) \ln[\varphi(\nu)] d\nu.$$
(3.4)

Авторы [37] решили задачу аппроксимации и получили выражение для энтропии

$$S \approx \ln(d_e) + \ln(\sqrt{\pi e}) + O(\delta^2, \mu^4, \delta\mu^2), \qquad (3.5)$$

где $\delta = (d_b - d_f)/d_f$ и $\mu = (\nu_b - \nu_f)/\nu_f$ – малые параметры.

Как следует из (3.5), энтропия вещества образца связана с параметрами гауссова контура, описывающего ОН-полосу КР в воде. Также, ранее С.М. Першин и А.Ф. Бункин показали экспериментально [148], что изменение частоты гравитационного центра ОН-полосы пропорционально изменению энтропии вещества образца: на Рис. 12, воспроизведённом из [148], показаны температурные зависимости конфигурационной энергии и положения гравитационного центра ОН-полосы воды.



Рис. 12. Зависимости от температуры конфигурационной энергии льда и воды (сплошная линия) и положения гравитационного центра ОН-полосы воды (круги). Рисунок воспроизведён из [148].

В условиях химического равновесия конфигурационная энергия связана с энтропией соотношением [147]

$$\Delta S = \Delta H/T. \tag{3.6}$$

Следовательно, совокупность указанных выше фактов даёт основание считать частоту гравитационного центра ОН-полосы параметром порядка.

3.3 Спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света в воде при воздействии акустическими полями с сильным перепадом давления

Спектроскопия спонтанного КР является мощным неинвазивным инструментом для исследования процессов, протекающих в оптически прозрачных средах, и, как было показано выше, исследователю доступен метод количественного описания деформаций ОН-полосы воды – метод «взвешивания», чувствительный к малым изменениям формы огибающей ОН-полосы. Ранее с помощью метода «взвешивания» было установлено [67], что вариация давления в воде проявляется в несимметричной деформации огибающей ОН-полосы КР из-за перестройки структуры водородосвязанных комплексов в воде. Оставалось неясным, будет ли деформация огибающей ОН-полосы однозначно обратимой и линейной при вариации давления амплитудой до нескольких десятков мегапаскалей в фокусе ультразвукового (УЗ) пучка высокой интенсивности.

Распространение высокоинтенсивного ультразвукового пучка в воде сопровождается модуляцией её показателя преломления в соответствии с пространственно-временным профилем давления ультразвукового поля, которое в данном случае характеризуется большими градиентами в области ударных фронтов. Лазерный пучок, диаметр которого много меньше длины ультразвуковой волны, падая под углом 90° на фокальную зону акустического пучка с большими градиентами показателя преломления, испытывает эффекты рефракции и рассеяния. Рассеянное назад излучение собирали линзой и направляли на входную щель спектрометра. Начальный момент излучения лазерного импульса, который задавали во втором канале цифрового генератора AFG3102 (см. описание установки в параграфе 2.3), был равен времени задержки ($T_{delav0} = 41$ мкс), необходимой для того, чтобы ультразвуковой импульс достиг своей фокальной зоны. Далее задержку между импульсами ультразвука и лазера относительно ее начального значения последовательно увеличивали с шагом 50 нс. Для каждого значения времени задержки осуществляли регистрацию пяти спектров, каждый из которых получался накоплением по 50 лазерным импульсам, что в дальнейшем использовали при вычислении погрешности оптических измерений. Обработка и анализ спектров полосы валентных ОНколебаний молекул воды состояла в аппроксимации их гауссовым профилем (см. Рис. 13, линия) с последующим вычислением центра ОН-полосы в соответствии с процедурой «взвешивания», подробно описанной разделе 3.1.1.4.



Рис. 13. OH-полоса валентных колебаний молекул воды в спектре спонтанного комбинационного рассеяния света (круги) и её аппроксимация гауссовой кривой (линия).

Далее рассчитывали разброс значений в каждой точке измерений и строили зависимость положения центра ОН-полосы от величины задержки между ультразвуковым и лазерным импульсами. Полученную зависимость графически сопоставляли с локальным временным профилем ультразвукового пучка, непосредственно измеренным PVDF-гидрофоном в точке лазерного зондирования.

Следует отметить, что в этой серии экспериментов увеличение числа точек в оптических данных было ограничено сравнительно небольшим промежутком времени, в течение которого температуру воды можно было считать неизменной. При его превышении становился существенным дрейф фазы частотного наполнения ультразвукового импульса в точке измерений, вызванный изменением температуры воды, что нарушало корректность используемой методики измерений.

Для демонстрации результатов дистанционного лазерного зондирования локального профиля ультразвукового пучка был выбран временной промежуток, несколько превышающий один период профиля (см. Рис. 4). На Рис. 14 представлены результаты измерений положения центра ОН-полосы КР молекул воды (круги) в зависимости от величины задержки T_{delay} , на которые для большей наглядности сопоставления полученных результатов наложена часть временного профиля ультразвукового пучка, представленная на Рис. 4 и непосредственно зарегистрированная РVDF-гидрофоном в точке лазерного зондирования. На Рис. 14 также показано положение центра ОН-полосы в отсутствие ультразвука (квадраты). Рис. 14 демонстрирует, что в пределах погрешности измерений временная последовательность

вызванных ультразвуком смещений центра ОН-полосы воспроизводит временной профиль: фронт и спад, полученный в той же точке с помощью PVDF-гидрофона.



Рис. 14. Результаты лазерного зондирования (шкала справа): красные кружки – центр ОН-полосы КР в зависимости от задержки между импульсами лазера и ультразвука, зелёные квадраты – центр ОН полосы КР в отсутствие ультразвука. По левой шкале: чёрная сплошная линия – волновой профиль, непосредственно зарегистрированный PVDF-гидрофоном в точке лазерного зондирования.

Результаты, представленные на Рис. 14, дают оценку перестройки структурных комплексов воды по сдвигу центра ОН полосы КР в воде с чувствительностью ~0,12 см⁻¹/МПа при вариации давления ~50 МПа в фокусе УЗ пучка. Полученная зависимость допускает оценку профиля давления в фокусе пучка при отсутствии гидрофона. При этом существенно, что перестройка структуры комплексов в воде (деформация огибающей ОН-полосы молекул воды) остаётся однозначно обратимой и линейной, как на фронте сжатия импульса (~30 нс), так и в фазе растяжения. Обнаруженная стабильность воды в восстановлении упругих свойств при периодической динамической нагрузке давлением в локальном объёме даёт основание для перспективного использования предложенного подхода в измерении профиля более высокого давления в фокусе интенсивных УЗ пучков вплоть до критического состояния воды – кавитационного разрыва, когда существует реальная опасность повреждения гидрофона ударной волной.

Заметим, что значения вариации давления ~50 МПа превышают те, что используются для гипертермической ультразвуковой деструкции раковых опухолей [149] и уже одного порядка с теми, что имеют место в современных промышленных литотриптерах, с помощью которых успешно дробят камни в организме человека [150].

3.4. Лазерное дистанционное зондирование природной акватории в условиях высокой концентрации фитопланктона и лазерное дистанционное зондирование кавитационных следов гребного винта

3.4.1 Лазерное дистанционное зондирование природной акватории в условиях высокой концентрации фитопланктона

Натурный эксперимент был проведён на Горьковском водохранилище (Нижегородская область, Россия). Данный водоём был выбран в связи с тем, что в июле-августе в его акватории интенсивно развиваются большие скопления водорослей, при этом концентрация водорослей увеличивается в десятки-сотни раз (до 50–100 тыс. клеток/мл и более) по сравнению с весенним периодом, что представляет особый интерес для подспутниковых исследований методами лазерного дистанционного зондирования. Оборудование было установлено на судне – плавучей лаборатории «Геофизик», разработанном и построенном в отделе радиофизических методов в гидрофизике Института прикладной физики РАН (ИПФ РАН). Во время эксперимента при передвижении судна по южной части водохранилища исследование поверхностного слоя воды проводили с помощью компактного спектрометра комбинационного рассеяния (см. описание в параграфе 2.2) и STD-зонда (Salinity, Turbidity, Depth – солёность, мутность, глубина; YSI Inc., 6600 v2). Маршрут судна, наложенный на карту местности, приведён на Рис. 15.



Рис. 15. Маршрут следования судна. На вставке слева вверху представлена карта водохранилища. 1 – сканирование приповерхностного слоя с низкой концентрацией водорослей, 2 – начало сканирования поверхностного слоя воды вдоль трассы судна, 3 – окончание сканирования.

Зондирование поверхностного слоя воды проводили по схеме, приведённой на Рис. 2 (в). Компактный спектрометр был установлен в ходовой рубке судна, направление лазерного луча на исследуемую область и сбор рассеянного назад сигнала осуществляли поворотным алюминиевым зеркалом, закрепленным на борту судна (Рис. 16 (а), (б)). Длина оптического пути от спектрометра до поверхности воды составила 2,4 м.



Рис. 16. (а) – фотография плавучей лаборатории «Геофизик», (б) – фотография экспериментальной установки в рубке судна.

Примеры характерных спектров для верхнего слоя воды Горьковского водохранилища с различными концентрациями водорослей приведены на Рис. 17.



Рис. 17. Характерные спектры обратного рассеяния приповерхностного слоя воды Горьковского водохранилища: (а) – высокая концентрация водорослей (220 тыс. клеток/мл); (б) – концентрации 200, 43, 20 и 4,3 тыс. клеток/мл.

Спектр состоит из нескольких компонент (см. Рис. 17 (а)): линия упругого рассеяния (0 см⁻¹), полосы, соответствующие флуоресценции растворённого органического вещества (РОВ, 1500–2000 см⁻¹, соответствует длинам волн ~580–620 нм при длине волны возбуждения 527 нм), комбинационному рассеянию света на валентных колебаниях ОН-групп молекул воды (3000-4000 см⁻¹, соответствует 640–700 нм) и флуоресценции хлорофилла фитопланктона и водорослей (4000-4500 см⁻¹, соответствует ~680–780 нм).

В ходе эксперимента было проведено картирование сигналов вдоль трассы следования судна и сравнение результатов с данными STD-зонда. Для этого в автоматическом режиме регистрировали спектры обратного рассеяния из столба воды глубиной 0,8 м; частота работы лазера составила 12 Гц, спектр суммировали по 100 импульсам, т.е. одно измерение занимало около 8 секунд. STD-зонд (YSI Inc., 6600 v2) был расположен на глубине 30 см под

поверхностью воды и позволял измерять в автоматическом режиме температуру, солёность и мутность воды, а также концентрацию водорослей.

На Рис. 18 представлены наиболее характерные спектры вдоль движения судна: водная поверхность в центральной части водохранилища (чёрная линия, номер 4 на Рис. 18), поверхность воды с плёнкой природного происхождения (т.н. биогенные плёнки, красная линия, номер 3 на Рис. 18), кильватерный след прошедшей мимо баржи (синяя линия, номер 2 на Рис. 18), массивное скопление водорослей на поверхности воды вблизи порта (зелёная линия, номер 1 на Рис. 18).



Рис. 18. Характерные спектры приповерхностного слоя воды вдоль трассы судна.

В спектрах поверхности с биогенной плёнкой полоса флуоресценции растворённого органического вещества (РОВ) имеет меньшую интенсивность по сравнению со спектрами на свободной поверхности воды, что обусловлено ухудшением проникновения лазерного излучения в глубокие слои воды из-за повышения отражения при наличии плёнки на поверхности: одновременно с падением интенсивности полосы РОВ в биогенной плёнке пропорционально возрастает интенсивность линии упругого рассеяния.

Следует отметить, что спектры кильватерного следа баржи сильно отличаются от спектров невозмущённой поверхности воды. Уменьшение концентрации водорослей и, соответственно, снижение интенсивности полос флуоресценции в области кильватерного следа связано с интенсивным турбулентным перемешиванием и выносом менее прогретой жидкости в следе средними циркуляционными течениями [151, 152].

При движении судна в закрытом заливе шлюза в условиях очень слабого поверхностного волнения была обнаружена высокая концентрация водорослей (100–150 тыс. клеток/мл),

водоросли в значительной степени концентрировались в тонком слое (1-5 мм толщиной) вблизи поверхности воды.

Спектры массивного скопления водорослей существенно отличаются от спектров свободной поверхности воды, при этом в спектре появляется очень интенсивная компонента в области 4500–5500 см⁻¹, соответствующая флуоресценции хлорофилла «а» водорослей [77]. Различия формы спектральной линии для свободной водной поверхности и массивного скопления водорослей могут быть объяснены тем, что в застойной области воды меняется видовой состав водорослей, и помимо флуоресцирующего пигмента хлорофилла «а» проявляется вклад флуоресценции хлорофиллов «b» и «с» (в более длинноволновой области), а также т.н. фикоэритринов [21].

Поскольку толстый слой водорослей в заливе шлюза водохранилища не позволял лазерному излучению проникать вглубь, сравнение данных лазерного зондирования с данными STD-зонда было проведено только до входа в область с толстым слоем водорослей.

В спектре лидарного зондирования наблюдали сильное наложение сигналов флуоресценции, поэтому полученные экспериментальные данные лазерного зондирования обрабатывали следующим образом: спектральную кривую аппроксимировали суммой трёх гауссовых контуров (Рис. 19).



Рис. 19. Спектральная кривая (чёрная линия) и аппроксимирующие гауссовы компоненты. Коричневая линия соответствует флуоресценции РОВ, синяя – комбинационному рассеянию на валентных колебаниях ОН-групп молекул воды, зелёная – флуоресценции хлорофилла водорослей.

Затем строили зависимость сигнала флуоресценции хлорофилла (площадь соответствующей компоненты, см. Рис. 19) от расстояния, пройденного по водоёму, зависимость сигнала упругого рассеяния, который определяли как интеграл линии с вычетом фона, а также зависимость температуры поверхностного слоя воды (которая была измерена с

помощью определения частоты гравитационного центра ОН-полосы методом «взвешивания», см. раздел 3.1.1.4). Полученные сигналы лазерного зондирования были сравнены с соответствующими данными контактных измерений STD-зондом, и результаты сравнения приведены на Рис. 20.





Как видно из Рис. 20 (а)–(б), наблюдается корреляция между сигналом упругого рассеяния и мутностью воды (STD-зонд) вдоль трассы движения судна. Видны области с высокой вариацией мутности воды в центральной части водохранилища, что может быть связано с повышением концентрации водорослей. В случае лазерного зондирования (сигнал упругого рассеяния) вариация изменений мутности значительно снижена, что может быть связано с уменьшением эффективности упругого рассеяния на клетках водорослей вследствие поглощения лазерного излучения. Также следует отметить, что поверхностное волнение приводит к повышению флуктуации сигнала упругого рассеяния, и становится сложнее определить изменение мутности воды по данным лидарного зондирования.

Одной из наиболее важных задач для лазерного дистанционного зондирования поверхности пресного водоёма в летний период является картирование концентрации фитопланктона. Для оценки возможностей компактного спектрометра и его калибровки при измерении концентрации водорослей были получены профили сигнала флуоресценции и данных STD-зонда с калиброванным флуоресцентным датчиком. Прямое сравнение сигналов на Рис. 20 (в)–(г) свидетельствует о хорошей корреляции двух сигналов, однако в случае STD-зонда происходит «сглаживание» вариации сигналов. Это может быть вызвано большим периодом (1 раз в 60 с) автоматической очистки выходного окошка флуориметра.

Также, как можно видеть из Рис. 20 (д)–(е), температура поверхностного слоя воды в водоёме, измеренная с помощью лазерного дистанционного зондирования, хорошо коррелирует с данными STD-зонда. На протяжении первых 300 м маршрута температура, измеренная с помощью лазерного зондирования, на 0,5 °C ниже. Это может быть объяснено ошибкой, возникающей в результате спектрального наложения OH-полосы КР воды и полосы флуоресценции хлорофилла водорослей.

3.4.2 Лазерное дистанционное зондирование кавитационных следов гребного винта

Алгоритм экспериментов по лазерному дистанционному зондированию кавитационных следов гребного винта состоял в следующем: сначала проводили три измерения, регистрируя спектры комбинационного рассеяния невозмущённой воды, при каждом измерении регистрировали по 10 спектров с суммированием по 1000 лазерных импульсов, что занимало 13 минут; затем в течение 1 минуты проводили возмущение воды гребным винтом на оборотах 20 000 об/мин; далее проводили измерение спектров с интервалом 1 час для наблюдения релаксации возмущения. При каждом измерении также регистрировали температуру образца с помощью ртутного термометра с ценой деления 0,1 °C.

На Рис. 21 показаны спектры, зарегистрированные для невозмущённой воды (сплошная линия) и для воды сразу после возмущения винтом (штрихпунктирная линия).



Рис. 21. Примеры спектров КР воды до возмущения гребным винтом (сплошная линия) и после возмущения (штрихпунктирная линия).

Спектр состоит из нескольких компонент: линии лазерного излучения (0 см⁻¹), рассеянию; соответствующей комбинационному соответствующей упругому полосы, рассеянию (КР) на деформационных (~1590 см⁻¹) и составных (~2300 см⁻¹) колебаниях О-Н-групп в молекулах воды, и полосы, соответствующей комбинационному рассеянию на валентных колебаниях ОН в молекулах воды (2700–3700 см⁻¹). Сигналы упругого рассеяния и КР вычисляли как интегралы соответствующей полосы с вычетом фона. Из Рис. 21 видно, что после возмущения амплитуда линии упругого рассеяния возрастает, а амплитуда полосы валентных колебаний ОН падает. Это может быть объяснено появлением в воде при возмущении большого количества пузырьков, рассеивающих лазерное излучение и дающих вклад в упругое рассеяние, что снижает число фотонов, достигающих лазерной перетяжки, и, следовательно, уменьшает количество фотонов КР, рассеянных на колебаниях молекул воды. Более того, пузырьки вытесняют воду, уменьшая сигнал КР, т.к. он пропорционален количеству молекул в объёме перетяжки пучка внутри образца. Временная эволюция сигналов упругого рассеяния и КР показана на Рис. 22.



Рис. 22. Временные зависимости сигналов упругого рассеяния (треугольники) и КР (круги).

Увеличение сигнала упругого рассеяния указывает на появление в среде рассеивающих центров; вместе с тем, падение сигнала КР может быть объяснено не только наличием в возмущённой воде пузырьков газа, уменьшающих количество рассеивающих молекул, но также и тем, что значительная часть энергии лазерного импульса рассеивается упруго, не доходя до области, из которой линза собирает рассеянный свет (т.е. до перетяжки линзы). Поскольку амплитуда ОН-полосы КР зависит от энергии излучения накачки, уменьшение энергии накачки за счёт упругого рассеяния на случайно распределённых в образце пузырьках и оптических неоднородностях приведёт к случайным изменениям амплитуды ОН-полосы и, как следствие, неоднозначности определения интеграла полосы. Таким образом, это является недостатком использования интеграла ОН-полосы в качестве сигнала.

Указанным недостатком не обладает дополнительная характеристика спектра КР воды – частота гравитационного центра ОН-полосы, данная величина обладает высокой чувствительностью к малым изменениям профиля полосы, поскольку все точки спектральной кривой оказывают влияние на результат аппроксимации [26].

Для обработки результатов экспериментов по возмущению воды винтом был использован метод «взвешивания» (см. раздел 3.1.1.4). На Рис. 23 приведены временные зависимости положения центра ОН-полосы, первая кривая (квадраты) показывает результаты обработки зарегистрированных спектров, вторая кривая (круги) показывает температурное изменение центра на основе показаний термометра (температурный эффект). Кривая, построенная по результатам обработки спектров, включает в себя эффект как от нагрева при трении винта о воду, так и от возмущения воды гребным винтом на высоких оборотах (общий

эффект), которое сопровождается перестройкой структуры молекулярных комплексов (см. параграф 3.2).



Рис. 23. Временная зависимость частоты гравитационного центра ОН-полосы при возмущении гребным винтом: суммарный эффект (квадраты) и температурный эффект (круги)

Отсюда, для получения временной зависимости смещения частоты гравитационного центра ОН-полосы, обусловленного только эффектом от возмущения, из кривой общего эффекта на Рис. 23 вычтем кривую температурного эффекта. На Рис. 24 представлен результат обработки измерений и вычитания температурного эффекта для двух случаев: возмущение образца гребным винтом на минимальных оборотах (1500 об/мин) и максимальных (20 000 об/мин).



Рис. 24. Временная зависимость смещения частоты гравитационного центра OH-полосы при возмущении винтом на минимальных (круги) и максимальных оборотах (квадраты).

Из Рис. 24 видно, что при возмущении на малых оборотах винта (1500 об/мин) эффекта не наблюдаем, но при возмущении воды на максимальных оборотах (20 000 об/мин) смещение центра полосы OH составляет 2,5–3 см⁻¹. Поскольку температурная зависимость частоты гравитационного центра OH-полосы близка к линейной с угловым коэффициентом порядка 1 (см. раздел 3.1.1.4, Рис. 9 (б)), можно утверждать, что эффект от возмущения воды гребным винтом на 20 000 об/мин соответствует эффекту от нагрева воды на 2-3°С. Для объяснения этого явления было сделано предположение: известно, что в воде даже при комнатной температуре присутствуют льдоподобные каркасы молекул H₂O, объединённых водородными связями [38–40]. Эти кластеры вносят вклад в полосу валентных колебаний OH на частоте ~3200 см⁻¹. Было предположено, что интенсивное возмущение воды винтом разрушает льдоподобные кластеры, что и влияет на форму OH-полосы и, соответственно, положение её гравитационного центра.

3.5 Основные результаты Главы 3

В работе проведено сравнение разных методов количественного описания деформаций ОН-полосы в спектре спонтанного комбинационного рассеяния света в воде, вызванных вариацией температуры образца. Рассмотрены методы: «двух плеч», аппроксимации ОН-полосы составляющими компонентами, разностного спектра, «взвешивания». Показано, что метод «взвешивания» обеспечивает наилучшую точность дистанционного измерения температуры водных образцов по спектрам спонтанного КР, поскольку метрика метода – частота гравитационного центра ОН-полосы – чувствительна даже к малым изменениям формы огибающей ОН-полосы. Показано, что частота гравитационного центра ОН-полосы может быть принята в качестве параметра порядка структурных переходов молекул H₂O.

Проведено сравнение лазерного дистанционного измерения температуры воды при зондировании пикосекундными и наносекундными лазерными импульсами. Обнаружена деформация профиля ОН-полосы валентных колебаний в спектре спонтанного комбинационного рассеяния света при зондировании импульсами длительностью 15 пс в воде. Деформацию профиля OH-полосы, описываемую сдвигом на ~36 см⁻¹ её гравитационного центра, вычисленного методом «взвешивания», предложено рассматривать как количественную меру нестационарности процесса комбинационного рассеяния в воде. Впервые измерен коэффициент 0,87±0,05 см^{-1.} °C⁻¹ температурного смещения гравитационного центра ОН-полосы КР импульсов длительностью 15 пс в воде в диапазоне изменения температуры от 18 до 85 °С. Постоянство данного коэффициента при изменении длительности зондирующего импульса на три порядка подтверждает фундаментальный результат структурных перестроек комплексов молекул Н₂О.

Впервые с помощью спектроскопии спонтанного КР был реконструирован временной профиль давления в фокусе интенсивного ультразвукового пучка в воде с перепадом давления 50 МПа на фронте сжатия длительностью ~30 нс и фазы растяжения ~500 нс. Параметром измерения профиля импульса давления использовали смещение гравитационного центра ОН-полосы в спектре КР воды из-за увеличения вклада низкочастотного крыла в деформацию огибающей полосы. Полученные результаты могут служить основой нового метода дистанционного измерения профиля перепада давления и мониторинга локальных динамических процессов сжатия-растяжения в воде при высоких значениях вплоть до критического состояния – кавитационного разрыва, когда использование гидрофона может привести к его разрушению.

Проведено лазерное дистанционное зондирование пресноводной акватории с высокой концентрацией водорослей в летний период. Компактный спектрометр комбинационного рассеяния позволяет регистрировать данные о мутности поверхностного слоя воды и о концентрации водорослей. Оценка мутности воды по данным лазерного зондирования не может быть выполнена с достаточной точностью, что связано с поглощением лазерного излучения хлорофиллом в водорослях в период «цветения воды». В то же время показано достаточно хорошее совпадение результатов лазерного зондирования по концентрации водорослей и данных STD-зонда. Обнаружено влияние высокой концентрации фитопланктона на точность определения температуры воды по форме OH-полосы в спектре комбинационного рассеяния, что связано со спектральным наложением флуоресценции. Полученное совпадение данных лазерного дистанционного зондирования и анализа воды в режиме контактных измерений (STD-анализатора) демонстрирует перспективы применения компактных лазерных систем, установленных на беспилотных авианосителях, для калибровки космических снимков.

Были получены спектры комбинационного рассеяния дистиллированной воды при возмущении гребным винтом на оборотах 1500 об/мин и 20 000 об/мин, а также в течение 5 часов после возмущения. После возмущения обнаружено возрастание интеграла линии упругого рассеяния и падение интеграла полосы валентных колебаний ОН, а также смещение частоты гравитационного центра полосы ОН в высокочастотную область на 2,5–3 см⁻¹. Установлено, что описанные эффекты сохраняются в течение всего времени наблюдений (5 часов).

60

Глава 4. Спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния света

Основные результаты Главы 4 опубликованы в работах [153-156].

В экспериментах по лазерному дистанционному измерению температуры воды по спектрам спонтанного КР при зондировании пикосекундными лазерными импульсами неожиданно низким оказался порог вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР), что мешало работать с измерением температурной зависимости частоты гравитационного центра ОН-полосы. Также, при регулировке энергии импульсов и прохождении перетяжки фокусированного лазерного пучка через поверхность раздела воздух/вода на экране после кюветы с образцом были обнаружены пятна излучения, прошедшего через образец, которые имели необычную пространственную форму и спектральный состав. Было принято решение исследовать подробно процесс ВКР вблизи поверхности жидкости, а также изучить влияние таких факторов, как положение перетяжки фокусированного лазерного пучка, энергия зондирующего лазерного импульса, вид жидкости.

4.1 Зависимость пороговой энергии вынужденного комбинационного рассеяния от положения перетяжки фокусированного пучка

Порогом ВКР в режиме бегущей волны в среде считают значение энергии импульса, при котором формируется направленный пучок стоксовой компоненты с частотой $\omega_s = \omega_0 - \Omega$, которая меньше частоты накачки ω_0 на величину собственных колебаний Ω изучаемого перехода в среде. Интенсивность стоксовой компоненты I_s после превышения порога ВКР увеличивается по экспоненциальному закону с повышением накачки *I*:

$$I_s = I_0 \cdot exp(g \cdot I \cdot L), \tag{4.1}$$

где I_0 – интенсивность квантовых шумов на частоте стоксовой компоненты, g – коэффициент ВКР-усиления (который пропорционален кубической нелинейности среды $\chi^{(3)}$), L – длина усиления. При этом за длину усиления ВКР в случае фокусированных пучков накачки принимают удвоенную длину Рэлея $2L_R$ (конфокальный параметр, удвоенное расстояние от перетяжки каустики до сечения пучка, на котором площадь возрастает в два раза по сравнению с площадью сечения ($\pi \cdot w_0^2$)/2 в перетяжке с радиусом w_0):

$$L = 2L_R = 2 \cdot (\pi \cdot w_0^2) / \lambda, \tag{4.2}$$

где *λ* – длина волны накачки.

Следует заметить, что порог ВКР достигается при значениях инкремента $G = g \cdot l \cdot L \approx 25$, и затем выход стоксовой компоненты нарастает по экспоненте согласно уравнению (4.1).

Была проведена серия экспериментов, в которых в качестве образца использовали бидистиллированную воду (H₂O), тяжёлую воду (D₂O) и жидкий азот (N₂), а источником возбуждения был импульсный твердотельный лазер с диодной накачкой, генерирующий импульсы длительностью 15 пс и энергией до 5 мДж/импульс на длине волны 527 нм (см. Таблицу 1.2). Последовательность действий в экспериментах была следующей:

- Перетяжку фокусированного лазерного пучка помещали в объём исследуемой жидкости;
- 2. Подстраивали энергию лазерного излучения в импульсе так, чтобы начиналось развитие ВКР (пороговая энергия);
- Перемещали кювету с образцом (сосуд Дьюара в случае жидкого азота) на микрометрической подвижке с шагом 0,5 мм таким образом, чтобы перетяжка лазерного пучка двигалась из объёма образца в воздух;
- 4. Снова подстраивали энергию импульса и фиксировали порог ВКР;
- Повторяли шаги 2–4 до тех пор, пока перетяжка не окажется в воздухе в ~5 мм над поверхностью жидкости.

Далее строили зависимости пороговой энергии ВКР от расстояния между перетяжкой лазерного пучка и поверхностью образца. Указанные зависимости для H_2O , D_2O и жидкого N_2 приведены на Рис. 25 (a), (б) и (в), соответственно.



Рис. 25. Зависимость пороговой энергии вынужденного комбинационного рассеяния света 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).

Из Рис. 25 видно, что для всех трёх жидкостей зависимости порога ВКР имеют сходный вид N-образной кривой с четырьмя характерными областями, которые отмечены символами A, B, C, D на Puc. 25 (a): порог ВКР практически не меняется, когда каустика пучка находилась в объёме воды (область A); затем, при очередном смещении кюветы вниз, когда перетяжка каустики пучка приближается к поверхности, начинается повышение порога ВКР (область B); Как следует из соотношения (4.1), это повышение порога ВКР обусловлено только уменьшением длины усиления L при постоянном значении коэффициента усиления g (свойств воды) из-за того, что часть каустики пучка начинает пересекать поверхность и выходить из объёма, как показано на Рис. 26 (B).



Рис. 26. Иллюстрация взаимного расположения перетяжки лазерного пучка и поверхности жидкости в экспериментах по вынужденному комбинационному рассеянию.

Далее, порог ВКР продолжает повышаться и достигает максимума, что соответствует сохранению равенства инкремента $G = g \cdot l \cdot L \approx 25$ постоянной величине при сокращении длины усиления L. Затем следует резкое (почти в 30 раз в случае H₂O) снижение порога ВКР до минимального значения, несмотря на одновременное сокращение длины усиления (область С на Рис. 25(а)). При этом только половина каустики пучка (длина Рэлея, L_R , (4.2)) осталась под поверхностью (Рис. 26 (С)). Таким образом, обнаружен парадокс: мы наблюдаем компоненту ВКР при многократном снижении инкремента нарастания в уравнении ВКР (4.1) вблизи поверхности. При последующем перемещении второй половины каустики пучка из объёма воды (область D на Рис. 25(а), Рис. 26 (D)) порог ВКР линейно возрастает.

Выявленное подобие зависимостей пороговой энергии ВКР для трёх разных жидкостей указывает на фундаментальную природу механизма парадоксального снижения порога ВКР пикосекундных импульсов фокусированных пучков при одновременном сокращении длины усиления – перемещении перетяжки пучка через границу раздела жидкость-воздух. Особое внимание следует обратить на тот факт, что минимальный порог ВКР достигается при совпадении плоского фронта перетяжки пучка накачки с плоскостью поверхности жидкости. Высокое оптическое качество поверхности с френелевским коэффициентом отражения (~2%) обеспечивает включение зеркала обратной связи как сосредоточенного элемента оптического резонатора ВКР-лазера. С другой стороны резонатора (в объёме жидкости) всегда присутствует распределённая обратная связь из-за рассеяния на оптических неоднородностях [124], эффективность которой на несколько порядков ниже коэффициента отражения Френеля на границе раздела вода-воздух, что обеспечивает генерацию на нескольких проходах внутри резонатора за счёт экспоненциального усиления (4.1).

64

4.2 Спектр и пространственная структура пучков ВКР при рассеянии вперёд

Если предложенная модель снижения порога ВКР в параграфе 4.1 верна, тогда включение плоского зеркала резонатора ВКР-лазера должно проявляться в формировании узконаправленного пучка стоксовой компоненты на основной ТЕМ₀₀ моде с минимальными внутрирезонаторными потерями. Действительно, при перемещении кюветы в область минимального порога ВКР (точка «С» на Рис. 25 (а) и Рис. 26 (С)) было обнаружено уменьшение расходимости пучка стоксовой компоненты (как показано на Рис. 27).



Рис. 27. Фотографии сечения пучков на экране после кюветы в области минимального порога ВКР: (a) – накачка; (б) – стоксова компонента при ~5% превышении энергии накачки над порогом ВКР.

Из Рис. 27 (б) видно, что пучок стоксовой компоненты имеет нетривиальную модовую структуру: приосевой пучок малого диаметра и высокой интенсивности, тёмное кольцо и внешнее кольцо меньшей интенсивности. Так, расходимость на низшей, основной моде TEM_{00} , на порядок меньше, чем у накачки, поскольку она формируется на плоской поверхности зеркала резонатора с диаметром перетяжки пучка (d~100 мкм). Тогда при дифракционной расходимости $\lambda/d \approx 0,005$ рад диаметр пятна должен составлять ~2–3 мм, что совпадает с расходимостью стоксовой компоненты на Рис. 27 (б) (см. масштабную метку 1 см).

Развитие самофокусировки при ~5% превышении энергии накачки над порогом ВКР (ситуация, показанная на Рис. 27) исключено, поскольку при мощности накачки на порядок выше (точка «В» на Рис. 25 (а) и Рис. 26 (В)) не было обнаружено подобного уменьшения расходимости пучка ни накачки, ни стоксовой компоненты.

С другой стороны, тёмное кольцо вокруг основной осевой моды может быть объяснено развитием параметрических процессов генерации излучения антистоксовой компоненты по образующей поверхности в форме конуса. Следует заметить, что ранее при изучении ВКР наносекундных импульсов второй гармоники неодимового лазера впервые в коллимированном

пучке в жидком азоте Б.В. Жданов и др. [157] наблюдали кольцевые сечения стоксовых и антистоксовых компонент ВКР и подробно изучили механизм неколлинеарного взаимодействия компонент ВКР в пространстве волновых векторов. Авторы впервые, насколько нам известно, обоснование наблюдаемых особенностей предложили механизмом четырёхфотонного параметрического взаимодействия [158–160]. Здесь существенным является одновременное выполнение требований сохранения энергии квантов и импульса в условиях синхронизма с нулевой расстройкой волновых векторов. Заметим, что расчёты, строго соответствующие выполнению законов сохранения (см. выше), позволили авторам [157] продемонстрировать яркий прикладной аспект ВКР и внести поправку в дисперсионную кривую показателя преломления жидкого азота в длинноволновом диапазоне (600-800 нм). Актуально, что генерация конической эмиссии компонент ВКР наносекундных импульсов в объёме жидкого азота является наглядной иллюстрацией нелинейно-оптических процессов и была использована, в частности, при создании образовательных лабораторных практикумов для студентов [161].

Распределение интенсивности на Рис. 27 (б) с осевым пятном стоксовой компоненты, окружённым кольцами сходной интенсивности, указывает на параметрический процесс с соблюдением условий синхронизма для фотонов, распространяющихся под определёнными углами к оси пучка накачки (по аналогии с работой [157]). Данная гипотеза требует проверки выполнения законов сохранения энергии и импульса. Для определения энергии фотонов и расчёта геометрии взаимодействия необходимо изучение спектра излучения, рассеянного вперёд, при выполнении условий синхронизма (закон сохранения импульса) с нулевой расстройкой волновых векторов в схеме четырёхфотонного взаимодействия.

Измерение спектров рассеянного вперёд излучения провели в дополнительных экспериментах по схеме, описанной в параграфе 2.4, с использованием импульсного твердотельного лазера с ламповой накачкой, генерирующего импульсы длительностью 57 пс и энергией до 32 мДж/импульс на длине волны 532 нм.

Поскольку механизм парадоксального снижения порога ВКР 15-пикосекундных импульсов у поверхности воды при перемещении перетяжки пучка был до конца не ясен, увеличение длительности импульса в 4 раза могло проявиться в изменении обнаруженной ранее N-образной зависимости порога от расстояния до поверхности. Для корректного сравнения эксперимент проводили по прежнему протоколу и в прежней схеме измерений. На Рис. 28 показаны измеренная зависимость порога ВКР при перемещении перетяжки пучка из объёма воды через поверхность (ромбы) и зависимость, полученная ранее с импульсами 15 пс (круги).



Рис. 28. N-образная зависимость порога ВКР от перемещения одинаковой каустики пучка из объёма воды через поверхность: длительность импульса (а) 15 пс и (б) 57 пс. Штрихпунктирная линия показывает положение поверхности воды.

Из Рис. 28 видно, что полученная зависимость порога ВКР подобна прежней и имеет характерные особенности при приближении к поверхности воды, которые были выявлены ранее: увеличение порога (до ~2,5 мДж) и парадоксальное снижение (более, чем на порядок, до ~0,18 мДж). Обнаруженное совпадение подтверждает фундаментальную природу наблюдаемого явления. Заметим, что четырёхкратное увеличение длительности импульса до ~60 пс проявилось только в 1,5-кратном увеличении минимального значения энергии порога ВКР (вместо ожидаемого пропорционального) до ~180 мкДж по сравнению с ~115 мкДж при длительности импульса 15 пс. Принимая во внимание, что в данном эксперименте и в предыдущем использовались одинаковые фокусирующие линзы и одинаковый диаметр лазерного пучка, падающего на линзу, следует заключить, что радиус перетяжки (w₀) и длина Рэлея L_R (половина длины каустики, см. (4.2)) также были равными в обоих случаях. Тогда получаем, что пороговая интенсивность I_{th} пучка накачки на поверхности воды в плоскости перетяжки в данном эксперименте (~60 пс и энергия порога 180 мкДж) почти в 3 раза меньше, чем в предыдущем эксперименте. Отсюда следует, что для сохранения постоянной величины инкремента ВКР G = 25 остаётся допустить увеличение числа проходов при фиксированной длине усиления либо филаментацию с оптическим пробоем [162, 163], которая отсутствовала при накачке на порядок выше (~2 мДж).

Спектральные характеристики ВКР в области минимального порога были проанализированы в попутном с накачкой направлении. Отметим, что отсутствие после кюветы с водой линзы для фокусировки излучения стоксовых компонент на торец оптического волоконного кабеля и последующей доставки излучения ВКР к спектрометру позволило нам визуально наблюдать на экране (как и ранее) генерацию неколлинеарной кольцевой стоксовой компоненты (с вершиной конуса в области перетяжки пучка накачки на поверхности воды) одновременно с осевой стоксовой компонентой малой расходимости. Генерацию внешнего кольца наблюдали только при фокусировке пучка накачки на поверхность воды в области многократного снижения порога ВКР.

На Рис. 29 показаны фотографии кольцевой структуры стоксовой компоненты из текущего эксперимента (а), а также антистоксовой (б) компоненты ВКР на экране (после кюветы установили соответственно светофильтры КС11 или СС4). Сбор излучения компонент ВКР (Рис. 30) проводили перемещением торца оптического кабеля (см. Рис. 29 (б)) по диаметру пятна на экране, используя соответствующие светофильтры после кюветы.



Рис. 29. Кольцевая структура пучка излучения ВКР после фильтра КС11: фотографии (а) пучка стоксовой компоненты, (б) пучка антистоксовой компоненты ВКР (в правой части (б) виден торец волокна, идущего к спектрометру). Сечения пучков (а) и (б) приведены в одинаковом масштабе.



Рис. 30. Спектры стоксовой (а) и антистоксовой (б) компонент ВКР 57-пс импульсов со смещением ~3000 см⁻¹ в кольце и ~3430 см⁻¹ на оси пучка накачки при фокусировке на поверхность воды.

Как видно из Рис. 30, спектр содержит одновременно полосы ВКР на валентных OH-колебаниях ~3000 см⁻¹ и ~3430 см⁻¹ из OH-полосы воды как в стоксовой (Рис. 30 (а)), так и в антистоксовой (Рис. 30 (б)) областях. Причём, излучение ВКР компонент разделено не только по частотам, но и пространственно. Ранее, излучение ВКР со сдвигом 3000 см⁻¹ наблюдали при фокусировке 8-нс лазерных импульсов на поверхности воды при оптическом пробое [128] и при фокусировке 30-пс импульсов в объёме воды с формированием филаментов [164, 165]. Так, в приосевом пучке в основном сосредоточено излучение с известным сдвигом 3430 и -3430 см⁻¹ (стоксова и антистоксова область, 655 нм и 450 нм соответственно) и в меньшей степени со сдвигом 3000 см⁻¹ (стоксова и антистоксова область, 633 нм и 465 нм соответственно). Во внутреннем кольце малого диаметра (тёмное кольцо на Рис. 29 (а)) сосредоточено излучение только антистоксовой компоненты (465 нм) со сдвигом -3000 см⁻¹. Напротив, во внешнем кольце большого диаметра (Рис. 29 (а)) сосредоточено в основном излучение новой стоксовой компоненты со сдвигом 3000 см⁻¹ (633 нм), а также незначительный (~15%) вклад излучения известной стоксовой компоненты со сдвигом 3430 см⁻¹ (655 нм).

В нашем случае генерация компоненты ВКР в воде со сдвигом 3000 см⁻¹ в области минимального порога (~180 мкДж) при фокусировке пучка накачки на поверхность без оптического пробоя не может быть результатом присутствия свободных электронов, которые инжектируются плазмой оптического пробоя, как предполагается в работах [128, 164, 165]. Если бы в наших условиях происходил лазерный пробой, то мы бы наблюдали непрерывный спектр (подобно работе [32]), который обусловлен тормозным излучением электронов, однако мы не регистрировали этого в спектре ни при максимальной накачке (~2500 мкДж), ни, тем более, при минимальной (~180 мкДж). Отсюда следует, что, кроме гипотезы скачка нелинейной восприимчивости и коэффициента g в инкременте ВКР-усиления [32, 128, 129] ($G = g \cdot l \cdot L$) при образовании гидратированных электронов и льдоподобных молекулярных комплексов за несколько пикосекунд, есть другие физические процессы, обеспечивающие развитие ВКР на ОН-колебаниях ~3000 см⁻¹. Рассмотрим их ниже.

Отметим, что эти низкочастотные (~3000 см⁻¹) колебания всегда присутствуют в огибающей ОН полосы воды спонтанного КР с меньшей (~14%) спектральной плотностью, чем в центре полосы (~3400 см⁻¹). Далее, расщепление ОН-полосы спонтанного КР в воде на низкои высокочастотную части проявляется в осцилляциях гравитационного центра полосы ОН [166]. Кроме того, ОН-колебания на частотах 3000–3100 см⁻¹ являются характеристическими для молекулярных кластеров размером от 7 до 10 молекул H₂O в пучках [45], в которых было обнаружено спонтанное упорядочивание в льдоподобные структуры [23]. Известно [167], что такие структуры всегда формируют слой толщиной 100–200 мкм на границе вода-воздух. Несомненно, что этот фактор селективно обеспечивает преимущество начальных условий (*I*₀) для экспоненциального развития ВКР у поверхности воды на низких частотах ОН-колебаний.

4.3 Четырёхволновая параметрическая генерация двух первых стоксовых и антистоксовых компонент ВКР

Из Рис. 27 и Рис. 29 видно, что характерной особенностью кольцевой структуры как при ВКР 15 пс (Рис. 27 (б)), так и при ВКР импульса 57 пс (Рис. 29 (а)) является отсутствие излучения на частоте стоксовой компоненты в виде тёмного кольца между внешним кольцом и осевым пучком малой расходимости. Такая отчётливая перемежаемость в угловом распределении интенсивности с тёмным кольцом поглощения является ключевым признаком параметрического механизма одновременной генерации стоксовой (Рис. 29 (а)) и антистоксовой (Рис. 29 (б)) компоненты ВКР при четырёхволновом неколлинеарном взаимодействии. Эти парные стоксовы и антистоксовы фотоны называют «бифотонами» [168], чтобы не путать с осевыми компонентами ВКР при каскадной генерации. Как было установлено ранее в пионерских экспериментах по ВКР в жидком азоте [157], при коллимированном пучке накачки тёмное кольцо поглощения на пятне стоксовой компоненты указывает на выполнение условий синхронизма – неколлинеарного направления волновых векторов (закон сохранения импульса):

$$\vec{k}_0 + \vec{k}_0 = \vec{k}_s + \vec{k}_{as},\tag{4.3}$$

где $k_0 = n_0 / \lambda_0$, $k_s = n_s / \lambda_s$ и $k_{as} = n_{as} / \lambda_{as}$ – волновые векторы накачки, первой стоксовой и антистоксовой компонент с частотными сдвигами 3000 см⁻¹ и -3000 см⁻¹, соответственно, n_0 , n_s , n_{as} – показатели преломления среды на соответствующей длине волны. На Рис. 31 показано графическое решение уравнения (4.3) и приведены сечения изображений колец стоксовой и антистоксовой компонент ВКР (Рис. 29 (а) и (б), соответственно).



Рис. 31. Графическое решение векторного уравнения (4.3) с сечениями изображения колец компонент ВКР.

В нашем случае угол $\alpha_{exp} \approx (10\backslash180) = 3.2^{\circ}$ между векторами \vec{k}_0 и \vec{k}_s определили из размеров внешнего кольца (радиус r = 9–10 мм) на экране (см. Рис. 27 (б) и Рис. 29 (а)). Кольцо антистоксовой компоненты соответствовало размерам с радиусом r = 6–9 мм (Рис. 29 (б)). Отметим, что измеренное распределение интенсивности излучения в представлении волновых векторов убедительно показывает, что волновые векторы компонент ВКР со сдвигом 3000 см⁻¹ хорошо соответствуют геометрии синхронизма (4.3) четырёхволнового неколлинеарного взаимодействия для параметрической генерации «бифотонов» [168].

4.4 Основные результаты Главы 4

Впервые обнаружено парадоксальное (в 20-30 раз) снижение порога вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) 15-пс лазерных импульсов в воде, тяжёлой воде и жидком азоте при перемещении каустики фокусированного пучка накачки из объёма через свободную поверхность. Минимальный порог и дифракционная расходимость пучка ВКР были достигнуты при двукратном сокращении длины усиления, когда рэлеевская длина каустики пучка накачки находилась в воздухе, а фокальная плоскость – на поверхности жидкости. Обнаруженная аномалия испытывает характерную N-образную зависимость порога от перемещения. Выявленная N-образная зависимость и снижение порога ВКР более чем на порядок в полярных жидкостях с водородными связями (H₂O и D₂O) указывает на фундаментальную закономерность и на новое физическое явление – развитие вынужденного комбинационного рассеяния импульсов лазерного излучения в жидкостях при фокусировке пучков накачки вблизи поверхности по специфическому механизму генерации. Фактически, выявлен новый тип ВКР-лазера с включением несимметричного резонатора: плоское зеркало-поверхность и распределённая обратная связь на короткой длине, длине Рэлея, фокусированного пучка накачки. Несомненно, что подобные ВКР-лазеры на различных конденсированных средах будут востребованы для конверторов частоты лазера.

Впервые, насколько нам известно, при фокусировке пучка пикосекундных (15 или 57 пс) импульсов на поверхность воды обнаружено ВКР одновременно на колебаниях ~3430 см⁻¹ и ~3000 см⁻¹ ОН-полосы воды в виде соответственно осевого и конического пучков стоксовой и антистоксовой компонент. Генерация компонент наблюдалась без оптического пробоя у поверхности в области с обнаруженным ранее многократным (до 30 раз) снижением порога ВКР и отсутствовала при фокусировке в объём воды. Предложено объяснение возбуждения внеосевых (конических) компонент на колебаниях ~3000 см⁻¹ в отсутствии оптического пробоя выполнением условия синхронизма, рассчитанного для неколлинеарного четырёхволнового параметрического взаимодействия, без привлечения гипотезы гидратированных электронов, но

с участием спонтанных колебаний (стартовых шумов) на частотах характеристических резонансов в окрестности 3000 см⁻¹ большеразмерных комплексов молекул H₂O.
Заключение

Диссертационная работа посвящена изучению процессов спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния света (КР) в образцах воды под воздействием температурных и ультразвуковых полей (вариация температуры и давления, облучение акустическими импульсами), а также при лазерном дистанционном зондировании природных акваторий.

Основные результаты работы:

- 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.
- 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^{-1.}°C⁻¹), что позволяет считать его константой.
- 3. Впервые дистанционно измерен коэффициент (0,12 см⁻¹/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 ТЕМ₀₀ 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⁻¹ и 3430 см⁻¹ при фокусировке пучка на поверхность воды. Показано, что генерацию компоненты 3000 см⁻¹ обеспечивает выполнение условий синхронизма с нулевой расстройкой волновых векторов при неколлинеарном четырёхволновом взаимодействии.

Благодарности

В заключение, хотелось бы выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю к.ф.-м.н. Леднёву Василию Николаевичу за обучение, мотивацию, терпение и неоценимую помощь на протяжении всей работы. Выражаю благодарность главному научному сотруднику лаборатории лазерной спектроскопии НЦВИ ИОФ РАН д.ф.-м.н. Першину Сергею Михайловичу за ценные советы, полезную критику и обсуждения. Благодарю весь коллектив лаборатории за своевременную техническую помощь, дружескую атмосферу и моральную поддержку.

Выражаю благодарность коллегам из лаборатории лазерной спектроскопии отдела колебаний ИОФ РАН: ведущему научному сотруднику к.ф.-м.н. Букину Владимиру Валентиновичу и старшему научному сотруднику к.ф.-м.н. Чижову Павлу Алексеевичу за предоставленный пикосекундный лазер и неоценимую помощь в проведении экспериментов и в работе над публикациями.

Также выражаю благодарность за плодотворное сотрудничество коллегам из Института физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси в г. Минске: академику НАН Беларуси д.ф.-м.н. Орловичу Валентину Антоновичу, к.ф.-м.н. Ходасевич Инне Андреевне, к.ф.-м.н. Водчицу Александру Ивановичу.

Список литературы

- 1. 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.
- 4. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Т. 1, 2. Москва: ГИТТЛ, 1949. Т.1, 600 с.; Т.2, 440 с.
- Кольрауш К., Батуев М.И., Маянц Л.С. Спектры комбинационного рассеяния: Пер. с нем. Москва: Изд-во иностранной литературы, 1952. 468 с.
- Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. 576 с.
- 7. Long D.A. Raman Spectroscopy. New York and London: McGraw-Hill, 1977. 276 p.
- Diem M. Introduction to modern vibrational spectroscopy. New York: Wiley, 1993. Vol. 1. 285
 p.
- 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.
- McCreery R.L. Raman spectroscopy for chemical analysis. New York: John Wiley & Sons, 2005. Vol. 225.
- 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.
- 13. 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.
- 17. Oh M.-K. et al. Ultimate sensing resolution of water temperature by remote Raman spectroscopy // Appl. Opt. 2015. Vol. 54, № 10. P. 2639–2646.
- 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.
- 20. 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.
- 22. 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.
- 24. 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.
- 26. Луговой В.Н. Введение в теорию вынужденного комбинационного рассеяния. Москва: Наука, 1968. 128 с.
- 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.
- 29. 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.
- 31. He R. et al. Dual-phase stimulated Raman scattering microscopy for real-time two-color imaging // Optica. 2017. Vol. 4, № 1. P. 44–47.
- 32. 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.
- 33. Boyd R. Nonlinear Optics. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008. 640 p.
- 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.
- 35. Walrafen G.E. Raman spectral studies of water structure // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, № 11.

P. 3249–3256.

- 36. Sun Q. The Raman OH stretching bands of liquid water // Vib. Spectrosc. 2009. Vol. 51, № 2.
 P. 213–217.
- 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.
- Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Москва: Изд-во АН СССР, 1957. 185 с.
- 40. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. Москва: Изд-во МГУ, 1974. 168 с.
- 41. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию света 70 лет // Успехи физических наук. 1998. Т. 168, № 12. С. 1341–1360.
- 42. Walrafen G.E. Raman spectral studies of the effects of electrolytes on water // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36. P. 1035–1042.
- Hare D.E., Sorensen C.M. Raman spectroscopic study of bulk water supercooled to -33 °C // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93, № 1. P. 25–33.
- 44. Stillinger F.H. Water revisited // Science. 1980. Vol. 209, № 4455. P. 451–457.
- 45. Buck U., Huisken F. Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters // Chem. Rev. 2000. Vol. 100, № 11. P. 3863–3890.
- Huang Z.S., Miller R.E. High-resolution near-infrared spectroscopy of water dimer // J. Chem.
 Phys. 1989. Vol. 91, № 11. P. 6613–6631.
- 47. Bouteiller Y., Perchard J.P. The vibrational spectrum of (H2O) 2: comparison between anharmonic ab initio calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm-1 // Chem. Phys. 2004. Vol. 305, № 1–3. P. 1–12.
- 48. Fröchtenicht R. et al. Vibrational spectroscopy of small water complexes embedded in large liquid helium clusters // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 105, № 15. P. 6128–6140.
- 49. Diken E.G., Robertson W.H., Johnson M.A. The vibrational spectrum of the neutral (H2O) 6 precursor to the "magic"(H2O) 6-cluster anion by argon-mediated, population-modulated electron attachment spectroscopy // J. Phys. Chem. A. 2004. Vol. 108, № 1. P. 64–68.
- 50. Chang C.H., Young L.A., Leonard D.A. Remote measurement of fluid temperature by Raman scattered radiation: pat. US3986775A USA. USA, 1976. P. 8.
- Breschi B. et al. Measurement of water column temperature by Raman scattering // EARSeL Adv. Remote Sens. 1992. Vol. 1. P. 131.
- 52. Lednev V.N. et al. Quantifying Raman OH-band spectra for remote water temperature measurements // Opt. Lett. 2016. Vol. 41, № 20. P. 4625–4628.

- Dolenko T.A. et al. Valence band of liquid water Raman scattering: some peculiarities and applications in the diagnostics of water media // J. Raman Spectrosc. 2000. Vol. 31, № 8-9. P. 863–870.
- Duričković I. et al. Water-ice phase transition probed by Raman spectroscopy // J. Raman Spectrosc. 2011. Vol. 42, № 6. P. 1408–1412.
- Suzuki H. et al. Raman spectroscopy of optically levitated supercooled water droplet // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136, № 23. P. 234508.
- Xue X., He Z.-Z., Liu J. Detection of water-ice phase transition based on Raman spectrum // J. Raman Spectrosc. 2013. Vol. 44, № 7. P. 1045–1048.
- 57. Knauer O.S. et al. Simultaneous determination of the composition and temperature gradients in the vicinity of boiling bubbles in liquid binary mixtures using one-dimensional Raman measurements // J. Raman Spectrosc. 2011. Vol. 42, № 2. P. 195–200.
- Hu Q. et al. An extensive study on Raman spectra of water from 253 to 753K at 30MPa: A new insight into structure of water // J. Mol. Spectrosc. 2013. Vol. 292. P. 23–27.
- 59. Murphy F.W., Bernstein J.H. Raman spectra and an assignment of the vibrational stretching region of water // J. Phys. Chem. 1972. Vol. 76. P. 1147–1152.
- 60. Raimondi V., Cecchi G. Lidar Field Experiment for Monitoring Sea Water Column Temperature // EARSEL Adv. Remote Sens. 1995. Vol. 3. P. 84–89.
- Pershin S.M., Bunkin A.F. "A jump" in the position and width of the Raman band envelope of OH valence vibrations upon phase transitions of the first and second kinds in water // Opt. Spectrosc. 1998. Vol. 85, № 2. P. 190–193.
- 62. Pershin S.M. et al. Ice thickness measurements by Raman scattering // Opt. Lett. 2014. Vol. 39, № 9. P. 2573–2575.
- 63. Брысев А.П., Крутянский Л.М., Преображенский В.Л. Обращение волнового фронта ультразвуковых пучков // Успехи физических наук. 1998. Т. 168, № 8. С. 877–890.
- 64. Шутилов В.А. Оптическое исследование формы ультразвуковой волны большой амплитуды в жидкости // Акуст. журн. 1959. Т. 5, № 2. С. 231–240.
- Brysev A.P. et al. Nonlinear propagation of a quasi-plane conjugate ultrasonic beam // Acoust.
 Phys. 1998. Vol. 44, № 6. P. 641–650.
- Bunkin A.F. et al. Raman spectroscopy of stretching vibrations in liquid water at pressures up to 270 bar // Phys. Wave Phenom. 2004. Vol. 12, № 4. P. 180.
- Brysev A.P. et al. Spectroscopy of spontaneous Raman scattering of a liquid-water local structure in the field of an intense ultrasound pulse // Opt. Spectrosc. 2002. Vol. 93, № 2. P. 282–285.
- 68. Strässle T. et al. Structure of dense liquid water by neutron scattering to 6.5 GPa and 670 K //

Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96, № 6. P. 1–4.

- 69. Wernet P. et al. The Structure of the First Coordination Shell in Liquid Water // Science. 2004.
 Vol. 304, № 5673. P. 995–999.
- 70. Соколов Н.Д. Водородная связь / ред. Соколов Н.Д. Москва: Наука, 1981. 63-88 с.
- Hallegraeff G.M. A review of harmful algal blooms and their apparent global increase // Phycologia. 1993. Vol. 32, № 2. P. 79–99.
- Richardson L. Remote sensing of algal bloom dynamics // Bioscience. 1996. Vol. 46, № 7. P. 492–501.
- 73. Anderson D.M., Cembella A.D., Hallegraeff G.M. Progress in Understanding Harmful Algal Blooms: Paradigm Shifts and New Technologies for Research, Monitoring, and Management // Ann. Rev. Mar. Sci. 2012. Vol. 4, № 1. P. 143–176.
- Лаврова О.Ю. и др. Комплексный спутниковый мониторинг морей России. Москва: ИКИ РАН, 2011. 470 с.
- Measures R.M. Laser remote sensing: fundamentals and applications. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1984. 500 p.
- 76. Brown C.E., Fingas M.F. Review of the development of laser fluorosensors for oil spill application // Mar. Pollut. Bull. 2003. Vol. 47, № 9. P. 477–484.
- Bunkin A.F. et al. Remote sensing of seawater and drifting ice in Svalbard fjords by compact Raman lidar // Appl. Opt. 2012. Vol. 51, № 22. P. 5477–5485.
- 78. Ермаков С.А. и др. О возможностях радиолокационной диагностики зон эвтрофирования водоёмов // Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана. 2013. Т. 49, № 3. С. 336–343.
- 79. Dolin L.S., Luchinin A.G. Water-scattered signal to compensate for the rough sea surface effect on bottom lidar imaging // Appl. Opt. 2008. Vol. 47, № 36. P. 6871–6878.
- Luchinin A.G. Light pulse propagation along the path atmosphere-rough surface-sea water // Appl. Opt. 2010. Vol. 49, № 27. P. 5059–5066.
- 81. Becucci M. et al. Raman spectroscopy for water temperature sensing // Laser Phys. 1999. Vol.
 9, № 1. P. 422–425.
- 82. Dolenko T.A. et al. Fluorescence diagnostics of oil pollution in coastal marine waters by use of artificial neural networks // Appl. Opt. 2002. Vol. 41, № 24. P. 5155–5166.
- 83. Fadeev V. V et al. Some peculiarities of fluorescence diagnostics of phytoplankton in coastal waters of the Black Sea // Proceedings of EARSeL-SIG-Workshop LIDAR. Dresden, 2000. Vol. 1, № 1. P. 205–213.
- 84. Fadeev V. V. et al. On the potentiality of using the fluorescence of humic substances for the determination of hydrological structures in coastal sea waters and in inland water basins //

Oceanology. 2012. Vol. 52, № 4. P. 566–575.

- Chekalyuk A.M. et al. Lidar mapping of phytoplankton and organic matter distributions in the Baltic Sea // Laser Spectroscopy of Biomolecules: 4th International Conference on Laser Applications in Life Sciences. 1993. P. 401–405.
- 86. Babichenko S. et al. Phytoplankton pigments and dissolved organic matter distribution in the Gulf of Riga // J. Mar. Syst. 1999. Vol. 23, № 1–3. P. 69–82.
- 87. Barbini R. et al. Differential lidar fluorosensor system used for phytoplankton bloom and seawater quality monitoring in Antarctica // Int. J. Remote Sens. 2001. Vol. 22, № 2. P. 369–384.
- Seppälä J. et al. Ship-of-opportunity based phycocyanin fluorescence monitoring of the filamentous cyanobacteria bloom dynamics in the Baltic Sea // Estuar. Coast. Shelf Sci. 2007. Vol. 73, № 3–4. P. 489–500.
- Barbini R. et al. Lidar fluorosensor calibration of the SeaWiFS chlorophyll algorithm in the Ross Sea // Int. J. Remote Sens. 2003. Vol. 24, № 16. P. 3205–3218.
- 90. Ermakov S.A., Kapustin I.A. Experimental study of turbulent-wake expansion from a surface ship // Izv. Atmos. Ocean. Phys. 2010. Vol. 46, № 4. P. 524–529.
- 91. Soloviev A. et al. Sonar measurements in ship wakes simultaneous with TerraSAR-X overpasses // IEEE Trans. Geosci. Remote Sens. 2010. Vol. 48, № 2. P. 841–851.
- 92. Reed A.M., Milgram J.H. Ship wakes and their radar images // Annu. Rev. Fluid Mech. 2002.
 Vol. 34, № 1. P. 469–502.
- Greidanus H. Satellite imaging for maritime surveillance of the European seas // Remote Sensing of the European Seas. 2008. P. 343–358.
- 94. Wright R. et al. The spectral reflectance of ship wakes between 400 and 900 nanometers // International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS). 2012. P. 4186–4189.
- Zhang X. et al. Optical influence of ship wakes // Appl. Opt. 2004. Vol. 43, № 15. P. 3122– 3132.
- 96. Руденко Г.И. Способ обнаружения прохода судна: Патент РФ №2407037. Россия, 2010.
- 97. Trevorrow M. V, Vagle S., Farmer D.M. Acoustical measurements of microbubbles within ship wakes // J. Acoust. Soc. Am. 1994. Vol. 95, № 4. P. 1922–1930.
- 98. Sutin A. et al. Acoustic measurements of bubbles in the wake of ship models // Proceedings of the 3rd International Conference on Underwater Acoustic Measurements: Technologies and Results, Napflion, Crete. 2009. P. 767–772.
- 99. Carlton J.S. Marine propellers and propulsion, 2 edn, 2007. Elsevier, Oxford, 2007.
- Pardeep K., Saini R.P. Study of cavitation in hydro turbines A review // Renew. Sustain. Energy. 2009. P. 374–383.

- 101. Kuiper G. Cavitation research and ship propeller design // Appl. Sci. Res. 1997. Vol. 58, № 1–4.
 P. 33–50.
- 102. Akhatov I. et al. Collapse and rebound of a laser-induced cavitation bubble // Phys. Fluids.
 2001. Vol. 13, № 10. P. 2805–2819.
- 103. Brennen C.E. Cavitation and bubble dynamics. Cambridge University Press, 1995. 254 p.
- 104. Li W. et al. Influence of characteristics of micro-bubble clouds on backscatter lidar signal // Opt. Express. 2009. Vol. 17, № 20. P. 17772–17783.
- 105. Wang H. et al. Research on polarization of water and bubble scattering echo // Proc. SPIE.
 2011. Vol. 8192. P. 81920M-81920M 8.
- Su L. et al. Simple lidar detecting wake profiles // J. Opt. A Pure Appl. Opt. 2007. Vol. 9, № 10.
 P. 842.
- 107. Zhu D. et al. Research on ship wake detection mechanism based on optical backscattering effect // SPIE Proceeding. 2010. Vol. 7656. P. 765678.
- 108. Wang H., Wang Y., Chen S. Influence of wake bubbles on optical impulse scattering echo // Opt. Laser Technol. 2012. Vol. 44, № 6. P. 1743–1746.
- Bunkin A.F. et al. Ship wake detection by Raman lidar // Appl. Opt. 2011. Vol. 50. P. A86– A89.
- 110. Eckhardt G. et al. The stimulated Raman effect // Phys. Rev. Lett. 1962. Vol. 9. P. 455–457.
- 111. Bloembergen N. The stimulated Raman effect // Am. J. Phys. 1967. Vol. 35, № 11. P. 989–1023.
- 112. Kaiser W., Maier M. Stimulated Rayleigh, Brillouin and Raman spectroscopy // Laser Handbook, vol. 2 / ed. Arecchi F.T., Schulz-Dubois E.O. North-Holland, Amsterdam, 1972. P. 1077.
- Penzkofer A., Laubereau A., Kaiser W. High intensity Raman interactions // Prog. Quantum Electron. 1979. Vol. 6, № 2. P. 55–140.
- Raymer M.G., Walmsley I.A. The Quantum Coherence Properties of Stimulated Raman Scattering // Progress in Optics / ed. Wolf E. North-Holland, Amsterdam: Elsevier, 1990. Vol. 28. P. 181–270.
- 115. Демтрёдер В. Лазерная спектроскопия / ред. Собельман И.И. Москва: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985. 608 с.
- 116. Ахманов С.А., Хохлов Р.В. Проблемы нелинейной оптики (электромагнитные волны в нелинейных диспергирующих средах). Москва: АН СССР, институт научной информации, 1964. 298 с.
- 117. Платоненко В.Т., Хохлов Р.В. Взаимодействие между волнами в вынужденном комбинационном рассеянии // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1964.

T. 46. C. 2126–2131.

- Грасюк А.З. и др. Лазер на комбинационном рассеянии в жидком азоте // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т. 8, № 9. С. 474–478.
- Smetanin S.N. et al. Parametric second Stokes Raman laser output pulse shortening to 300 ps due to depletion of pumping of intracavity Raman conversion // Appl. Phys. B. 2016. Vol. 122, N

 № 10. P. 260.
- 120. Pershin S.M. et al. Quantification of distortion of the water OH-band using picosecond Raman spectroscopy // Laser Phys. Lett. 2018. Vol. 15, № 3. P. 35701.
- 121. Grun J.B., McQuillan A.K., Stoicheff B.P. Intensity and gain measurements on the stimulated Raman emission in liquid O2 and N2 // Phys. Rev. 1969. Vol. 180, № 1. P. 61.
- 122. Кудрявцева А.Д., Соколовская А.И., Сущинский М.М. Вынужденное комбинационное рассеяние и самофокусировка света в жидком азоте // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1970. Т. 59. С. 1556–1561.
- 123. Ахманов С.А. и др. Эффективное вынужденное рассеяние в ультрафиолетовой области спектра и дисперсия усиления в диапазоне 1.06-0.26 мкм // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15, № 5. С. 266–269.
- 124. 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.
- 125. Gorelik V.S. et al. A method for reducing the stimulated Raman scattering threshold in liquids embedded into photonic crystals // J. Russ. Laser Res. 2013. Vol. 34, № 1. P. 50–58.
- 126. Сметанин С.Н. Определение порога вынужденного комбинационного рассеяния при произвольной длительности импульса накачки // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121, № 3. С. 430–440.
- Bai Z. et al. Stimulated Brillouin scattering materials, experimental design and applications: A review // Opt. Mater. (Amst). 2018. Vol. 75. P. 626–645.
- 128. Men Z. et al. Hydrated-electron resonance enhancement O–H stretching vibration of water hexamer at air–water interface // Opt. Lett. 2015. Vol. 40, № 7. P. 1434.
- 129. Yui H., Kato H., Someya Y. Characteristic wavenumber shifts of the stimulated Raman scattering from interfacial water molecules induced by laser-induced plasma generation at airwater and water-silver interfaces // J. Raman Spectrosc. 2008. Vol. 39, № 11. P. 1688–1693.
- Czerny M., Turner A.F. Über den astigmatismus bei spiegelspektrometern // Zeitschrift für Phys. 1930. Vol. 61, № 11–12. P. 792–797.
- 131. 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.

- 132. 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.
- 133. 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.
- 134. Grishin M.Ya. et al. Lidar sensing of ship wakes // Phys. Wave Phenom. 2017. Vol. 25, № 3. P. 225–230.
- 135. Akaike H. A new look at the statistical model identification // IEEE Trans. Automat. Contr. 1974. Vol. 19, № 6. P. 716–723.
- Walrafen G.E., Hokmabadi M.S., Yang W.H. Raman isosbestic points from liquid water // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85, № 12. P. 6964–6969.
- 137. Whiteman D.N. et al. Measurement of an isosbestic point in the Raman spectrum of liquid water by use of a backscattering geometry // Appl. Opt. 1999. Vol. 38, № 12. P. 2614–2615.
- Becucci M. et al. Accuracy of remote sensing of water temperature by Raman spectroscopy // Appl. Opt. 1999. Vol. 38, № 6. P. 928–931.
- 139. Klima T.C., Braeuer A.S. Raman Thermometry in Water, Ethanol, and Ethanol/Nitrogen Mixtures from Ambient to Critical Conditions // Anal. Chem. 2019. Vol. 91, № 1. P. 1043– 1048.
- 140. Carey D.M., Korenowski G.M. Measurement of the Raman spectrum of liquid water // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108, № 7. P. 2669–2675.
- Furić K., Ciglenečki I., Ćosović B. Raman spectroscopic study of sodium chloride water solutions // J. Mol. Struct. 2000. Vol. 550. P. 225–234.
- Laane J. Raman difference spectroscopy // Vibrational spectra and structure / ed. Durig J. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 405.
- 143. Kiefer W. Raman Difference Spectroscopy with the Rotating Cell // Appl. Spectrosc. 1973. Vol. 27, № 4. P. 253–257.
- 144. Pereira Neto A.M., Sala O. The effect of temperature and LiClO4 in the water structure: a Raman spectroscopy study // Brazilian J. Phys. 2004. Vol. 34, № 1. P. 137–141.
- 145. Першин С.М., Бункин А.Ф. "Скачок" центра и ширины огибающей спектральной полосы КР валентных колебаний О-Н при фазовых переходах первого и второго рода в воде // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. С. 209–212.
- 146. Chaplin M. Water structure and science [Electronic resource] // Water Structure and Science.2020. URL: http://www1.lsbu.ac.uk/water/.
- 147. Ландау Л.Д., Питаевский Л.П., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Москва: Наука,

1976. 586 c.

- 148. Pershin S.M., Bunkin A.F. Direct Observation of the Configurational Energy Evolution and Anomalies Near Some Temperature Points in Water // Phys. Vib. 1999. Vol. 7, № 4. P. 217– 220.
- Mittelstein D.R. et al. Selective ablation of cancer cells with low intensity pulsed ultrasound // Appl. Phys. Lett. 2020. Vol. 116, № 1. P. 13701.
- 150. Maxwell A.D. et al. Fragmentation of urinary calculi in vitro by burst wave lithotripsy // J. Urol.
 2015. Vol. 193, № 1. P. 338–344.
- Ermakov S., Kapustin I., Lazareva T. Ship wake signatures in radar/optical images of the sea surface: observations and physical mechanisms // SPIE Remote Sensing. 2014. P. 92400N-92400N – 6.
- 152. Митягина М.И., Лаврова О.Ю. Особенности проявления на спутниковых радиолокационных изображениях корабельных следов в областях интенсивного цветения фитопланктона // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2014. Т. 11, № 3. С. 73–87.
- 153. 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.
- 154. Pershin S.M. et al. Asymmetrical-cavity picosecond Raman laser at the water–air interface // Opt. Lett. 2019. Vol. 44, № 20. P. 5045–5048.
- 155. Pershin S.M. et al. Picosecond stimulated Raman scattering at 3000 and 3430 cm-1 OH vibrations without optical breakdown // Opt. Lett. 2020. Vol. 45, № 19. P. 5624–5627.
- 156. Pershin S.M. et al. Asymmetric broadening and blue shift of the stimulated Raman scattering spectrum in water under chirped picosecond laser pulse train excitation // Laser Phys. Lett. 2020. Vol. 17, № 11. 115403.
- 157. Жданов Б.В., Кулюк Л.Л., Першин С.М. Экспериментальное исследование механизмов параметрической генерации компонент ВКР // Квантовая электроника. 1976. Т. 3, № 5. С. 1027–1034.
- 158. Garmire E., Pandarese F., Townes C.H. Coherently driven molecular vibrations and light modulation // Phys. Rev. Lett. 1963. Vol. 11, № 4. P. 160.
- 159. Chiao R., Stoicheff B.P. Angular dependence of maser-stimulated Raman radiation in calcite // Phys. Rev. Lett. 1964. Vol. 12, № 11. P. 290.
- 160. McQuillan A.K., Clements W.R.L., Stoicheff B.P. Stimulated Raman emission in diamond: Spectrum, gain, and angular distribution of intensity // Phys. Rev. A. 1970. Vol. 1, № 3. P. 628.
- 161. Sands B.L. et al. Raman scattering spectroscopy of liquid nitrogen molecules: An advanced

undergraduate physics laboratory experiment // Am. J. Phys. 2007. Vol. 75, № 6. P. 488–495.

- 162. Hafizi B. et al. Stimulated Raman and Brillouin scattering, nonlinear focusing, thermal blooming, and optical breakdown of a laser beam propagating in water // JOSA B. 2016. Vol. 33, № 10. P. 2062–2072.
- 163. Liu W. et al. Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H2O // Appl.
 Phys. B. 2003. Vol. 76, № 3. P. 215–229.
- 164. Rakesh Kumar V., Prem Kiran P. Onset of ice VII phase of liquid water: role of filamentation in stimulated Raman scattering // Opt. Lett. 2015. Vol. 40, № 12. P. 2802.
- 165. Rakesh Kumar V., Prem Kiran P. Transformation of liquid water to ice VII during propagation of picosecond laser pulses: effects of wavelength and polarization // J. Opt. Soc. Am. B. 2016. Vol. 33, № 6. P. 1157.
- Pershin S.M. Harmonic oscillations of the concentration of H-bonds in liquid water // Laser
 Phys. 2006. Vol. 16, № 8. P. 1184–1190.
- 167. Pollack G.H. The fourth phase of water: beyond solid, liquid, and vapor. Seattle: Ebner and Sons Publishers, 2013. 357 p.
- 168. Горелик В.С. и др. Параметрическое вынужденное комбинационное рассеяние света в кристаллах нитрата бария // Квантовая электроника. 2019. Т. 49, № 3. С. 231–236.