

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н. Э. БАУМАНА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

У Мэньюань

**Взаимодействие электромагнитного излучения с суспензиями нано- и
субмикронных частиц – фундаментальные и прикладные аспекты**

Специальности: 1.3.8. Физика конденсированного состояния
1.3.6. Оптика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

У Мэньюань

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Чернега Н. В.

Москва — 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Нелинейно-оптические эффекты, возникающие в процессе взаимодействия электромагнитного излучения с конденсированными средами (обзор литературы)	11
1.1. Спонтанное и вынужденное комбинационное рассеяние	12
1.2. Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна	20
1.3. Низкочастотное комбинационное рассеяние света.....	29
1.4. Модуляция добротности и синхронизация мод	37
1.4.1. Модуляция добротности	37
1.4.2. Синхронизация мод	40
1.5. Внутррезонаторное вынужденное рассеяние	45
Выводы по Главе 1	50
Глава 2. Образцы для исследований	52
2.1. Полистирол	52
2.2. Диоксид кремния.....	53
2.3. Золото и алмаз	56
Выводы по Главе 2	56
Глава 3. Вынужденные рассеяния света в суспензиях нано- и субмикронных частиц.....	58
3.1. Схема экспериментальной установки для наблюдения направленного вперёд и назад вынужденного рассеяния света.....	59
3.2. Вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна	61
3.3. Обратная связь	67

	Стр.
3.4. Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние	74
Выводы по Главе 3	77
Глава 4. Внутррезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние как метод исследования субмикронных и наноразмерных частиц.....	79
4.1. Схемы экспериментальных установок для возбуждения и регистрации внутррезонаторного вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния	79
4.2. Внутррезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние	82
4.3. Зависимость сдвига вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния от размера частиц	85
Выводы по главе 4	88
Глава 5. Внутррезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние как новый метод модуляции добротности и синхронизации мод.....	89
5.1. Модуляция добротности	89
5.2. Управление характеристиками излучения на основе модуляции добротности	94
5.3. Улучшение пространственной структуры и обращение волнового фронта	99
5.4. Синхронизация мод.....	101
Выводы по Главе 5	104
Общие выводы и заключение	105
Список литературы	106

Введение

Актуальность темы исследования. Под действием электромагнитного излучения большой интенсивности в конденсированных средах могут происходить процессы, приводящие к изменению их свойств. Результат взаимодействия может носить статический или динамический характер. В первом случае трансформация характеристик среды сохраняется после прекращения воздействия на систему, а во втором случае изменение существует только в процессе действия излучения. Вторичное излучение, включая вынужденные рассеяния (ВР) различного типа, возникающие в системе, несет в себе информацию об этих изменениях. Под вторичным излучением, возникающим в веществе под действием мощного лазерного излучения, в первую очередь подразумеваются вынужденные рассеяния света различного типа в жидкостях и твердых телах: вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) (фотон-оптические фононы), вынужденное рассеяние Манделъштама-Бриллюэна (ВРМБ) (фотон-акустические фононы) и вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние (ВНКР) (фотон-локальные акустические колебания нанообъекта). Возникновение акустических волн в жидкости, изменения кристаллической решетки в кристаллах, колебания молекул, механические колебания наноразмерных частиц в наноматериалах, являющиеся результатом фотон-фононного взаимодействия, существенно изменяют спектральные, временные и пространственные характеристики вторичного излучения.

Его анализ позволяет получить информацию о состоянии системы в реальном масштабе времени и реализовать направленное изменение её параметров. Исследования этих процессов являются весьма актуальными, так как помимо получения фундаментальной информации о характеристиках среды, трансформируемых в процессе её взаимодействия с излучением, результаты работы являются востребованными для реализации целого ряда практических

приложений. Одним из наиболее важных практических приложений является создание динамических структур в гетерогенных средах с целью управления параметрами когерентного излучения. Этот процесс, как правило, реализуется с использованием вынужденных рассеяний света.

Использование рассеяния света для преобразования электромагнитного излучения создает новые возможности управления лазерным излучением, что весьма существенно для большого количества практических приложений в научных исследованиях, в промышленности, медицине, а также в повседневной жизни.

Лазеры на основе вынужденного комбинационного рассеяния позволяют генерировать мощные импульсы различной длины волны. Получение высококачественного пространственного распределения наносекундных импульсов было достигнуто с помощью вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна в режиме обращения волнового фронта. Реализация модуляции добротности с помощью ВРМБ, позволяет выбирать режимы и оптимизировать работу лазера путем управления временными характеристиками лазерного излучения. Кроме того, ВНКР открывает возможность создания источника направленного лазерного излучения с высокой эффективностью преобразования и обладающего заданным спектральным распределением. В неоднородных средах, таких как суспензии нано- и субмикронных частиц, фотон-фононные взаимодействия отличаются от аналогичных процессов в сплошных средах. Это связано как с появлением пространственного ограничения в нано- и субмикронных системах, обусловленного размерами частиц, так и с созданием обратной связи. Понимание и оптимизация фотон-фононных взаимодействий в неоднородных средах могут привести к разработке новых методов и технологий, улучшающих характеристики оптических сигналов, что имеет большое значение для различных областей науки и техники.

Степень разработанности темы диссертации. В литературном обзоре приведено подробное описание нелинейно-оптических эффектов, возникающих в

процессе взаимодействия электромагнитного излучения с конденсированными средами. Экспериментальные исследования, проведенные в диссертационной работе, посвящены изучению процессов, происходящих в суспензиях наноразмерных частиц под действием лазерного излучения. Возникающие в суспензии акустические волны и локализованные акустические колебания наночастиц приводят к возбуждению ВРМБ и ВНКР. Теоретически показана и экспериментально подтверждена возможность управления характеристиками лазерного излучения с помощью этих эффектов. Все поставленные в работе задачи успешно выполнены, поставленная цель достигнута.

Цель работы. Главной целью диссертационной работы является исследование физики процессов, происходящих в неоднородных средах под действием мощного лазерного излучения оптического диапазона, и определение влияния этих процессов на характеристики вторичного излучения, возникающего в этих системах.

В соответствии с заявленной целью были поставлены и решены следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование процессов генерации гиперзвукового возбуждения в суспензиях nano- и субмикронных частиц различной физической природы, формирование когерентного акустического возбуждения среды, приводящего к возникновению вынужденных рассеяний света (ВНКР и ВРМБ).

2. Экспериментальное исследование внутрирезонаторного ВНКР в суспензиях различных nano- и субмикронных частиц и сопоставление полученных результатов с ВНКР вне лазерного резонатора.

3. Исследования влияния характеристик неоднородной среды (физическая природа, размер, форма, концентрация частиц) на параметры рассеянного излучения в процессах вынужденных рассеяний.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны монодисперсные водные суспензии nano- и субмикронных частиц полистирола, аморфного кварца, алмаза, золота и серебра.

Научная новизна диссертации.

1. Впервые систематически исследовано внутрирезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света в водных суспензиях различных наночастиц.

2. Впервые экспериментально продемонстрирована возможность создания когерентного акустического возбуждения систем нано- и субмикронных частиц, позволяющего реализовать режим модуляции добротности с получением импульсов в диапазоне от десятков наносекунд до микросекунд при внутрирезонаторном ВНКР.

3. Впервые экспериментально реализован режим синхронизации мод при внутрирезонаторном ВНКР в водной суспензии наночастиц.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется следующим:

1. Разработаны физические основы процесса формирования когерентного акустического возбуждения гетерогенной системы и продемонстрирована возможность практического применения этого эффекта для управления спектральными и временными характеристиками электромагнитного излучения в широком спектральном диапазоне при модуляции добротности с улучшением качества пространственного распределения пучка.

2. Экспериментально показана возможность управления спектральными и временными характеристиками лазерного излучения в широком диапазоне с использованием метода синхронизации мод при внутрирезонаторном низкочастотном комбинационном рассеянии света.

Методология и методы исследования.

В качестве методологической основы использовано фотон-фононное взаимодействие в водных суспензиях монодисперсных нано- и субмикронных частиц. Для исследования особенностей фотон-фононного взаимодействия использовались методы спектроскопии вынужденного низкочастотного

комбинационного рассеяния и вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна, а также современные методы физики конденсированного состояния.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В водной суспензии субмикронных частиц диоксида кремния при воздействии импульсного лазерного излучения оптического диапазона формируется тепловая решетка, обеспечивающая обратную связь и, как следствие, вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна в направлениях вперед и назад с коэффициентом преобразования выше 10%.

2. Использование неоднородных сред для реализации внутрирезонаторного вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния в качестве модуляторов добротности в твердотельном лазере на рубине позволяет направленно менять длительность импульсов излучения в диапазоне от нескольких десятков наносекунд до микросекунд с существенным улучшением качества пространственного распределения пучка.

3. Внутрирезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние в суспензии субмикронных частиц позволяет реализовать режим синхронизации мод.

Достоверность полученных результатов обеспечена надёжностью применявшихся экспериментальных и теоретических методов, совпадением результатов аналитических расчётов с экспериментальными данными, а также апробацией работы в научных статьях и докладах на всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (БПИО-2021), Москва, Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, 2021.

2. International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2021), Moscow, Lebedev Physical Institute, 2021.

3. VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (ЛаПлаз-2021), Москва, НИЯУ МИФИ, 2021.

4. XI Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике», Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2021.

5. V Всероссийская конференция «Физика водных растворов», Москва, Президиум Российской академии наук, 2022.

6. 20th International Conference Laser Optics (ICLO 2022), Saint-Petersburg, Фонд содействия лазерной физике, 2022.

7. ICPPP21 International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Bled (Slovenia), University of Nova Gorica, 2022.

8. The International Conference on Advanced Materials Science and Engineering 2022 (AMSE2022), Osaka (Japan), 2022.

9. XII Международная конференция «Фотоника и информационная оптика», Москва, НИЯУ МИФИ, 2023.

10. IX Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (ЛаПлаз-2023), Москва, НИЯУ МИФИ, 2023.

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus, 7 работ в сборниках трудов международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертации оригинальные результаты получены автором самостоятельно или при его участии. Автор работы принимал непосредственное участие на всех этапах исследования: в постановке цели и задач, при разработке оптимальных методов решения, в анализе полученных экспериментальных результатов, при написании статей и представлении результатов работы на всероссийских и международных конференциях. Наряду со своим научным руководителем автор принимал активное участие в анализе

полученных экспериментальных результатов и написании научных статей по теме диссертации.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и заключения и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 119 страниц, в том числе 40 рисунков и 3 таблицы. Библиография содержит 154 наименований.

Глава 1. Нелинейно-оптические эффекты, возникающие в процессе взаимодействия электромагнитного излучения с конденсированными средами (обзор литературы)

Лазерные технологии играют важнейшую роль в современных инженерных приложениях [1, 2]. Для оптимальной работы лазерных систем в различных областях необходимо управлять характеристиками лазерного излучения. Выполнение регулировки длительности импульса, спектральной ширины линии, мощности, пространственной структуры и других параметров [3] лазерного импульса позволяет точно настроить характеристики лазера в соответствии с конкретными задачами. Существенным моментом является также повышение стабильности и надежности лазерной системы для обеспечения её эффективной работы в течение продолжительных периодов непрерывной эксплуатации.

Остановимся на использовании процессов ВР света для управления параметрами лазерного излучения, а именно на их использовании для модуляции добротности и синхронизации мод лазерных систем. Существует достаточно много способов модуляции добротности и синхронизации мод, позволяющих получать лазерные импульсы наносекундного (в случае реализации режима модуляции добротности) и пикосекундного (в случае реализации режима синхронизации мод) диапазонов длительности [4, 5]. Используя внутрирезонаторное вынужденное рассеяние света, можно не только реализовать генерацию излучения соответствующего диапазона длительности, но и управлять его пространственной и спектральной структурой.

Физика процесса ВР определяет процесс управления параметрами лазерного излучения. Два очень важных типа неупругого рассеяния — это комбинационное рассеяние (КР) [6] и рассеяние Мандельштама-Бриллюэна (РМБ) [7]. Их можно рассматривать как взаимодействие фотонов с оптическими и акустическими фононами соответственно. Фотоны — это безмассовые фундаментальные частицы,

кванты электромагнитного излучения [8]. Фононы — это квазичастицы, которые обычно используются для описания колебаний атомов, молекул или наночастиц в конденсированной материи [9]. Таким образом, фотон-фононное взаимодействие можно считать взаимодействием электромагнитных волн с колебаниями в среде. Помимо процессов ВРМБ и ВКР, являющихся проявлением такого типа взаимодействия, существует ещё один тип рассеяния, обусловленный взаимодействием электромагнитного излучения с собственными акустическими колебаниями пространственно ограниченных тел нано- и субмикронного масштаба [10].

В этом разделе представлен анализ литературы, посвященной типичным фотон-фононным взаимодействиям, а также методам модуляции добротности и синхронизации мод.

1.1. Спонтанное и вынужденное комбинационное рассеяние

Рассеяние света делится на упругое (рэлеевское) и неупругое (нерэлеевское) рассеяние [8], в зависимости от того, изменяется частота рассеянной электромагнитной волны или нет. Если рассеянный свет имеет ту же частоту, что и падающий свет, например, рэлеевское рассеяние и рассеяние Ми, то такой процесс называется упругим рассеянием, и его интенсивность обратно пропорциональна четвертой степени длины волны [11]. Изменение частоты рассеянного света говорит о неупругом характере взаимодействия. Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна [12], возникающее в результате взаимодействия света с распространяющимися акустическими волнами, имеет малый сдвиг частоты (около $0,1 \text{ см}^{-1}$). Комбинационное рассеяние [13], возникающее в результате взаимодействия света с внутренними колебаниями молекул или оптическими модами в кристаллах, характеризуется значительно большим сдвигом частоты (в диапазоне от 50 до нескольких тысяч обратных сантиметров). Как видно из Рисунка 1.1, центральная линия соответствует процессу упругого рассеяния падающих

фотонов (рэлеевское рассеяние), т. е. без изменения частоты. Остальные компоненты спектра обусловлены процессами неупругого рассеяния Манделъштама-Бриллюэна и комбинационного рассеяния. В 1928 году советские физики Л. И. Манделъштам и Г. С. Ландсберг [14] впервые наблюдали новые линии в спектре света, рассеянного на кристаллах кварца, которые являлись комбинационным рассеянием света — неупругим рассеянием света молекулярными колебаниями. На неделю позже, индийские физики Ч. В. Раман и К. С. Кришнан [15] выполняли аналогичные эксперименты по изучению рассеяния света в жидкостях, используя солнечный луч в качестве источника возбуждающего излучения.

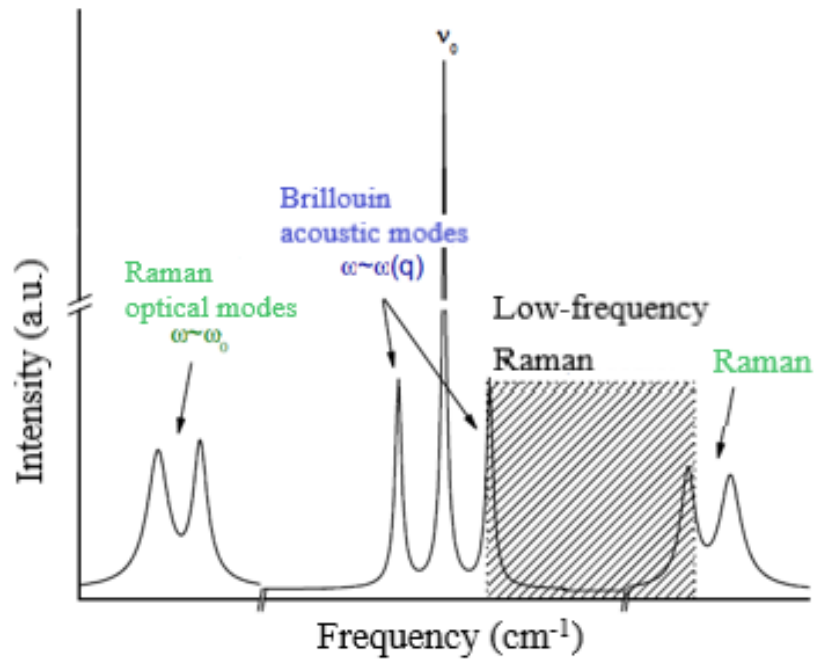


Рисунок 1.1. Спектр упругого и неупругого рассеянного света [16]

Рассмотрим кратко физический механизм КР. Согласно классической электромагнитной теории, при взаимодействии световой волны с молекулой генерируется индуцированный электрический дипольный момент \vec{P} :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_k t) \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{\cos[2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_k)t]\}, \quad (1.1) \end{aligned}$$

где α — поляризуемость молекулы, E_0 — амплитуда монохроматического светового поля, q_0 — амплитуда колебаний, ϑ_0 — частота монохроматического света, ϑ_k — частота нормальных колебаний молекулы.

Эта формула показывает, что индуцированный дипольный момент P молекулы является источником излучения на трех частотах. Первый член описывает осциллирующий диполь, частота излучения которого ϑ_0 , что соответствует рэлеевскому рассеянию. Второй и третий член относятся к комбинационному рассеянию с частотами $\vartheta_0 - \vartheta_k$ и $\vartheta_0 + \vartheta_k$, соответствующим стоксовой и антистоксовой линиям комбинационного рассеяния. Для излучения колеблющихся диполей классическая теория электромагнитного поля показывает, что пик комбинационного рассеяния имеет лоренцеву форму.

Приведенная выше классическая теория успешно объясняет комбинационное рассеяние молекулярных колебаний, но имеет недостатки, так как из второго и третьего членов этого выражения видно, что интенсивности стоксовой и антистоксовой линий должны быть равны, но эксперименты показали, что этот вывод неверен. Экспериментальные результаты показывают, что антистоксовы линии на порядки слабее стоксовых линий. Объяснить это можно только описав комбинационное рассеяние с точки зрения квантовой механики. В классической теории рассеиватели, такие как электроны, атомы, молекулы, и элементарные возбуждения, такие как фононы, моделируются как классические диполи, а процесс рассеяния света представляет собой процесс изменения электрического дипольного момента. В отличие от этого, квантовая модель рассматривает всю рассеивающую систему как состоящую из квантованных частиц или квазичастиц, а процесс рассеяния рассматривает как процесс генерации и аннигиляции падающих фотонов, частиц-мишеней и рассеянных фотонов при взаимодействии между фотонами и частицами-мишенями.

Диаграмма уровней энергии, описывающая процесс комбинационного рассеяния света, показана на Рисунке 1.2. Согласно квантовой теории, излучение с частотой ν_0 представляет собой поток фотонов с энергией $h\nu_0$, (h — постоянная

Планка), взаимодействие которого с молекулой приводит к упругим и неупругим взаимодействиям. При упругом взаимодействии фотон меняет свое направление, не меняя при этом частоты, т.е. между молекулами и фотонами не происходит обмена энергией. Процесс увеличения энергии рассеянным фотоном соответствует антистоксовому комбинационному рассеянию с возрастающей частотой, а процесс потери энергии фотоном соответствует стоксову комбинационному рассеянию с уменьшающейся частотой.

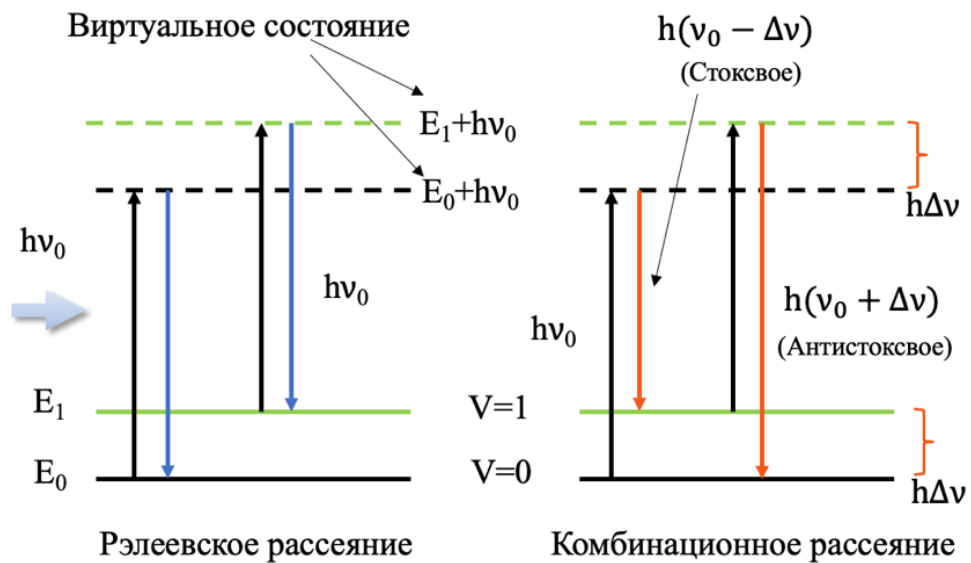


Рисунок 1.2. Диаграмма уровней комбинационного рассеяния света

Молекула в основном состоянии $E_{\nu=0}$ возбуждается падающим фотоном $h\nu_0$ и переходит в возбужденное виртуальное состояние. Поскольку это возбужденное виртуальное состояние является нестабильным энергетическим уровнем (которого в действительности не существует), молекула немедленно переходит в основное состояние $E_{\nu=0}$. Этот процесс соответствует упругому столкновению, приводящему к рэлеевскому рассеянию с частотой излучения $h\nu_0$. Молекулы в состоянии $E_{\nu=0}$ также могут переходить в возбужденное состояние $E_{\nu=1}$. Этот процесс соответствует неупругому столкновению, при этом частота перехода равна $h(\nu_0 - \nu)$, и часть энергии фотона передается молекуле, что и является причиной возникновения стоксовой линии комбинационного рассеяния. Молекула, которая возбуждается падающим фотоном и переходит в возбужденное виртуальное

состояние, также сразу переходит в возбужденное состояние $E_{v=1}$, поскольку возбужденное виртуальное состояние неустойчиво. Этот процесс соответствует упругому столкновению, а частота перехода равна $h\nu_0$, что является причиной появления линии рэлеевского рассеяния. Молекулы в виртуальном состоянии также могут переходить в основное состояние $E_{v=0}$, что соответствует неупругим столкновениям. Фотон получает часть своей энергии от колебаний молекулы, а частота перехода равна $h(\nu_0-\nu)$, что соответствует антистоксовой линии комбинационного рассеяния. Из Рисунка 1.2 видно, что разность энергий стоксовой и антистоксовой линий и линии Рэля составляет $h(\nu_0-\nu)-h\nu_0=-h\nu$ и $h(\nu_0+\nu)-h\nu_0=h\nu$. Они равны по значению и противоположны по знаку, то есть спектральные линии КР симметрично расположены по обе стороны от линии Рэля. В то же время видно, что $h\nu=E_{v=1}-E_{v=0}$, что совпадает с разницей уровней энергии инфракрасного спектра поглощения. И комбинационное рассеяние, и инфракрасное поглощение возникают из-за колебания и вращения молекул, но механизмы этих явлений принципиально различаются. В инфракрасной спектроскопии исследуются спектры, возникающие при поглощении молекулами излучения источника инфракрасного света, а в рамановской спектроскопии исследуются спектры, создаваемые рассеянием монохроматического света молекулами. Линия Стокса соответствует молекуле в основном состоянии, которая возбуждается падающим светом, переходит в виртуальное состояние и затем в возбужденное, а антистоксова линия соответствует молекуле в возбужденном состоянии. Падающий свет переводит её в виртуальное состояние, а затем при переходе в основное состояние происходит испускание фотона. По закону Больцмана количество молекул в основном состоянии больше, чем количество молекул в возбужденном состоянии, следовательно, стоксово рассеяние намного сильнее, чем антистоксово рассеяние.

Для стоксова и антистоксова рассеяния сдвиг частоты определяется законами сохранения энергии $h\omega$ и импульса hK :

$$\begin{aligned}\omega_L &= \omega_S + \omega_Q, K_0 = K' + K_S \quad (\text{Стоксово рассеяние}) \\ \omega_L &= \omega_{as} - \omega_Q, K_0 = K' - K_{as} \quad (\text{Антистоксово рассеяние}),\end{aligned} \quad (1.2)$$

где $\omega_Q, \omega_L, \omega_S, \omega_{as}$ — угловые частоты, а K_0, K', K_S, K_{as} — волновые вектора падающего фотона, рассеянного фотона и фонона соответственно.

На Рисунке 1.3 показано графическое представление уравнений (1.2). Дисперсионное соотношение, которое связывает волновые векторы с частотами, определяет частотный сдвиг, согласованный с импульсом, характеризующий рассеяние в заданном направлении θ .

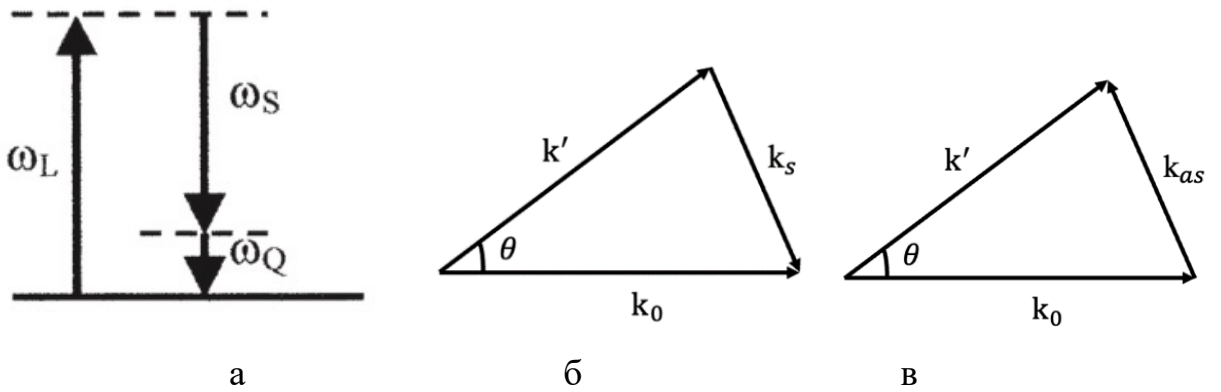


Рисунок 1.3. Схема взаимодействия, показывающая взаимосвязь между частотами (а) и волновыми векторами стоксова (б) и антистоксова (в) рассеяния

Комбинационное рассеяние второго порядка относится к комбинационному рассеянию, в котором происходят два процесса рассеяния и обычно участвуют два фонона. В таком случае происходит одновременное рождение пары фононов (оптических или акустических). При этом законы сохранения принимают вид:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega' + \hbar\Omega_1 + \hbar\Omega_2; \hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2; \vec{k}_1 \approx -\vec{k}_2. \quad (1.3)$$

Как правило, интенсивность КР второго порядка довольно слабая, на 1–2 порядка меньше, чем при КР первого порядка. Комбинационное рассеяние света второго порядка отличается от первого порядка. В принципе, в процессах КР второго порядка принимают участие фононы со всей зоны Бриллюэна, причем спектр рассеяния является непрерывным спектром, а его пик соответствует к аномалии плотности состояний [17, 18].

Частотное уширение рассеянного излучения происходит из-за конечного времени жизни возбуждения τ_Q . Для экспоненциально затухающего возбуждения

вещества форма линии является лоренцевской с полной шириной на половине максимальной интенсивности, $\Delta\nu$ определяемой выражением:

$$\Delta\nu = \frac{\Gamma_Q}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau_Q}, \quad (1.4)$$

где Γ_Q — ширина линии, равная обратной величине времени жизни возбуждения.

Сечение рассеяния на стерадиан определяется из следующего соотношения

$$\frac{dP_S}{dz} = P_L \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega, \quad (1.5)$$

где P_S и P_L — мощности рассеянного и падающего света соответственно, а $\Delta\Omega$ — телесный угол. Сечение рассеяния $(d\sigma/d\Omega)$ является мерой силы рассеяния в среде и может быть выведено из измерений абсолютной мощности рассеянного излучения.

Для каждого вида спонтанного рассеяния существует соответствующий вид вынужденного рассеяния. Вынужденные рассеяния наблюдаются при больших энергиях возбуждения, чем спонтанные и могут рассматриваться как нелинейно-оптические эффекты третьего порядка. В 1962 году вынужденное комбинационное рассеяние света при исследовании нитробензола в качестве модулятора добротности рубинового лазера впервые наблюдал Вудбери [19] при исследовании режимов работы рубинового лазера с нитробензольной ячейкой в качестве модулятора добротности. Позже Экхард и др. [20] поняли, что сдвиг частоты этого инфракрасного излучения по отношению к лазеру соответствует частоте самой сильной комбинационной моды колебаний нитробензола. Вскоре многочисленные исследования подтвердили это. В 1963 году Терхьюн сфокусировал луч рубинового лазера с модуляцией добротности в кювету с нитробензолом и наблюдал не только линии стоксова комбинационного рассеяния первого порядка, но также стоксовы и антистоксовы линии высших порядков.

С момента первого открытия эффекта вынужденного комбинационного рассеяния исследователи провели большое количество экспериментов по ВКР на комбинационно активных средах, таких как твердые тела, жидкости и газы. В 1967 году впервые наблюдали интенсивные спектры вынужденного комбинационного

рассеяния в кристаллических порошках [21]. Эксперименты по наблюдению ВКР в воде [22, 23] привлекли большое внимание и широко обсуждались. Первые исследования ВКР в кислороде были проведены Лемпертом и др. с использованием Nd:YAG лазера (532 нм, ширина спектра $\sim 1 \text{ см}^{-1}$) [24]. В 1977 году Амманн и др. получили эффективность преобразования 77,6% основной частоты 1,06 мкм в первую стоксову компоненту 1,18 мкм [25].

Большой вклад в исследования ВКР внес М.М.Сущинский с сотрудниками [26]. Ими был выполнен обширный цикл исследований энергетических, временных и пространственных характеристик ВКР в зависимости от условий возбуждения (энергии накачки, температуры вещества, геометрии возбуждения).

Для получения эффективного ВКР необходим низкий порог и высокая эффективность преобразования, что определяется коэффициентом усиления комбинационной среды. Выражение для коэффициента комбинационного усиления в случае стационарного вынужденного комбинационного рассеяния света дается следующим образом:

$$g_S = \frac{\lambda_P \lambda_S^2 N}{h c \pi n_S^2 \Delta \Omega_R} \frac{d_\sigma}{d_\Omega}, \quad (1.6)$$

где N — число рассеивающих частиц, $\lambda_{P,S}$ — длины волн света накачки и стоксова света соответственно, n_S — показатель преломления комбинационной среды, соответствующий длине волны λ_S , а $\frac{d_\sigma}{d_\Omega}$ — сечение комбинационного рассеяния.

Определив $(\frac{d_\sigma}{d_\Omega})(\Delta \Omega_R)^{-1}$ как сечение комбинационного рассеяния, макроскопически определяющее его спектр, можно видеть, что коэффициент усиления g_S связан с пиковым значением спектра спонтанного комбинационного рассеяния. Коэффициент усиления среды может быть получен путем измерения спектра спонтанного комбинационного рассеяния среды или путем определения отношения коэффициентов усиления в стационарном состоянии при различных сдвигах частоты [27]. Как видно из уравнений, комбинационная среда с большим коэффициентом усиления должна иметь узкую ширину линии усиления и большое сечение комбинационного рассеяния.

Для стационарного вынужденного комбинационного рассеяния выражение для интенсивности стоксовой компоненты первого порядка имеет следующий вид:

$$I_S(l) = i_s(0) \exp(g_S I_L l), \quad (1.7)$$

среди них I_L — интенсивность света накачки, l — длина комбинационной среды, I_S — интенсивность стоксова света.

С момента появления лазеров спектроскопия комбинационного рассеяния становится исключительно важным инструментом для решения практических задач в широком диапазоне научных и инженерных дисциплин, в том числе для исследования и определения характеристик наноматериалов [28, 29], в биоэкологическом детектировании и анализе различных биомедицинских материалов [30, 31].

1.2. Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна

Явление рассеяния Мандельштама-Бриллюэна возникает при взаимодействии света с распространяющейся акустической волной (акустическими фононами) [32]. В 1912 – 1922 гг. Бриллюэн рассчитал спектр рассеяния света с флуктуациями акустической плотности и теоретически предсказал этот эффект, а в 1930 г. Э. Гросс впервые наблюдал это явление в жидкостях.

Используя классическую теорию электромагнитного поля, согласно уравнениям Максвелла, можно получить выражение для дифференциального сечения РМБ:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{2} \frac{k'^4 V^2}{16\pi^2 \varepsilon'^2} |\delta\varepsilon|^2 (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{2} \sigma(0^\circ) (1 + \cos^2 \theta), \quad (1.8)$$

где $\sigma(0^\circ)$ — дифференциальное сечение рассеяния при угле рассеяния $\theta=0^\circ$. k' — волновой вектор рассеянного света, диэлектрическая проницаемость среды равна $\varepsilon'=\varepsilon+\delta\varepsilon$, ε — диэлектрическая проницаемость при отсутствии флуктуаций, $\delta\varepsilon$ — флуктуация диэлектрической проницаемости, обусловленная акустическими

колебаниями, $\delta\varepsilon \ll \varepsilon$, V — элемент пространства рассеяния, θ — угол между волновым вектором рассеянного света \vec{k}' и волновым вектором падающего света.

Уравнение (1.8) определяет сечение РМБ подобно тому, как формула сечения томсоновского рассеяния определяет сечение рассеяния свободных электронов). Классическая формула дифференциального сечения Томсона соответствует реальной ситуации только тогда, когда частота электромагнитной волны не слишком велика. При увеличении $h\omega$ рассеянная волна распространяется в основном вперед, а рассеяние назад ослабевает. Классическая теория электромагнитного поля этого не объясняет, поскольку, когда $h\omega$ увеличивается, квантовые эффекты становятся значительными, и классическая теория электромагнитного поля больше не может использоваться для описания светового поля. Это можно объяснить только с помощью квантовой электродинамики.

Предположим, что угловые частоты стоксова и антистоксова света равны ω_s и ω_{as} соответственно, а соответствующие волновые векторы равны \vec{k}_s и \vec{k}_{as} соответственно. Поскольку процесс РМБ подчиняется закону сохранения энергии и импульса, то имеем:

$$\begin{aligned} \omega_s &= \omega_0 - \Omega, & \vec{k}_s &= \vec{k} - \vec{q} \\ \omega_{as} &= \omega_0 + \Omega, & \vec{k}_{as} &= \vec{k} + \vec{q}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Для иллюстрации соотношения импульсов падающего, стоксова и антистоксова излучения на Рисунке 1.4 приведены векторные диаграммы.

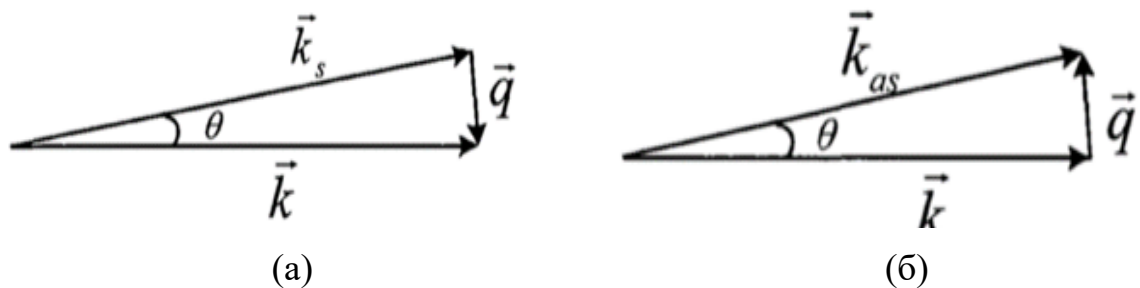


Рисунок 1.4. Связь между падающим и рассеянным светом и вектором акустической волны (а) стоксово рассеяние Манделъштама-Бриллюэна; (б) антистоксово рассеяние Манделъштама-Бриллюэна

Поскольку энергия и импульс поля акустической волны малы по сравнению с полем падающего света, т. е. $\Omega \ll \omega$, $|\vec{q}| \ll |\vec{k}|$, то можно приближенно считать, что угловая частота и волновой вектор приблизительно равны для стоксовой и антистоксовой волн и для падающей волны, то есть $\omega_s \approx \omega_{as} \approx \omega$, $|\vec{k}_s| \approx |\vec{k}_{as}| \approx |\vec{k}|$, и из Рисунка 1.4 можно получить: $|\vec{q}| = 2|\vec{k}| \sin \frac{\theta}{2}$. Согласно соотношению между угловой частотой и волновым вектором

$$\omega_B = 2n\omega \frac{V_a}{c} \sin \frac{\theta}{2} . \quad (1.10)$$

Приведенная выше формула показывает, что частотный сдвиг РМБ связан с углом рассеяния. Когда рассеяние происходит в прямом направлении ($\theta=0$), почти не возникает рассеяния Мандельштама-Бриллюэна; когда рассеяние происходит в обратном направлении ($\theta=\pi$), наблюдается:

$$v_B = \frac{2nV_a}{\lambda_0} = \frac{2nv_0V_a}{c} . \quad (1.11)$$

Типичные сдвиги РМБ находятся в диапазоне $v_B \approx 0,3 - 6$ ГГц ($0,1-2$ см⁻¹) для $\theta=180^\circ$. Сечение рассеяния РМБ обычно мало и имеет значение $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \approx 10^{-6}$ см⁻¹ стер⁻¹.

Время жизни акустических фононов τ_B определяется механизмами вязкого демпфирования:

$$\tau_B = \frac{\rho_0}{\eta K_B^2} = \frac{\rho_0}{4\eta\omega_L^2(N/C)^2 \sin^2(\theta/2)} , \quad (1.12)$$

где ρ_0 — плотность среды, η — вязкость, K_B — волновой вектор Мандельштама-Бриллюэна акустической волны.

Как и в любом макроскопическом полевом взаимодействии, мы также можем представить процессы РМБ в терминах генерации и аннигиляции квазичастиц, в данном случае фотонов и фононов. При стоксовом переходе рассеяния Мандельштама-Бриллюэна высокочастотный фотон преобразуется в более низкочастотный фотон Стокса, в процессе чего образуется фонон. Этот переход может быть как стимулированным, так и происходить спонтанно — в случае спонтанного излучения это относится к излучению, возникающему из-за

существования тепловых фононов. Переход Стокса чаще всего используется в экспериментах по обратному рассеянию Бриллюэна. Также возможны антистоксовы переходы, при которых низкочастотный фотон (обычно накачки) преобразуется в более высокочастотный (антистоксов), поглощая при этом фонон. Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна вызвано взаимодействием между акустическими фононами и возбуждающим светом, в то время как комбинационное рассеяние, возникает в результате взаимодействия света с оптическими фононами.

Сдвиг частоты КР обычно составляет порядка 1000 см^{-1} , тогда как сдвиг, вызванный РМБ, значительно меньше и составляет порядка $0,1 \text{ см}^{-1}$. Очень небольшой частотный сдвиг РМБ дает возможность обратно-рассеянному импульсу подвергаться повторному усилению в лазерной системе, поскольку ширина полосы усиления практически всех сред намного больше сдвига РМБ.

Когда интенсивность света накачки относительно мала, интенсивность рассеяния Мандельштама-Бриллюэна линейно связана с интенсивностью света накачки; но когда интенсивность света накачки превышает определенный порог, интенсивность рассеяния Мандельштама-Бриллюэна будет резко возрастать, т. е. происходит вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна.

По сравнению со спонтанным рассеянием Мандельштама-Бриллюэна, вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна имеет некоторые отличительные характеристики. Во-первых, вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна имеет очевидный порог. Вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна можно наблюдать только тогда, когда интенсивность падающего света превышает порог ВРМБ ($\sim 100 \text{ мВт/см}^2$), тогда как спонтанное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна в любом случае существует. Во-вторых, для генерации ВРМБ требуется падающий лазерный свет с высокой монохроматичностью, а спектр рассеяния имеет очевидный эффект сжатия ширины линии. В-третьих, ВРМБ имеет очевидную направленность. После того как падающий лазерный свет достигает порога возбуждения, расходимость ВРМБ-

луча становится меньше и приближается к расходимости падающего лазерного излучения.

Отметим, что существенное влияние на характеристики ВРМБ оказывает степень однородности активной среды. Если рассматривать зависимость характеристик ВРМБ от степени однородности системы, например, суспензии в которой растворитель является ВРМБ-активной жидкостью, то открывается возможность управления энергетическими параметрами ВРМБ путем изменения параметров суспензии. Например, как было показано [33], увеличение концентрации частиц в суспензии приводит к возрастанию порога ВРМБ и при определенном значении концентрации ВРМБ перестает возбуждаться.

Обращение волнового фронта (ОВФ) — явление формирования обращённого пучка волн в нелинейной оптике, его также называют оптическим фазовым сопряжением. В процессе РМБ стоксово рассеяние спонтанно генерируется из шума и индуцирует сигнал обратного рассеяния ОВФ.

Было показано, что нелинейное оптическое фазовое сопряжение обладает уникальной способностью восстанавливать световой луч, искаженный абберациями, в его исходное неискаженное состояние в режиме реального времени. Важной особенностью процесса ОВФ является создание волны, амплитуда оптического поля которой пропорциональна комплексно-сопряженному входному полю.

Это поведение можно описать, рассматривая входную волну с оптическим полем $\vec{E}(\vec{r}, t)$, представленным в виде:

$$E(r, t) = \frac{1}{2} [E(r) \exp(i(\omega t - k \cdot r) + c)], \quad (1.13)$$

или альтернативно:

$$E(r, t) = \frac{1}{2} [|E(r)| \exp(i(\omega t - k \cdot r + \phi(r)) + c)], \quad (1.14)$$

где $E(r) = |E(r)| \exp(i\phi(r))$ — комплексная медленно меняющаяся амплитуда электрического поля, $\phi(r)$ — фаза волны, ω и k — угловая частота и волновой вектор соответственно. Для плоской волны (с плоскими волновыми фронтами) $\phi(r)$ является константой.

Ключевое значение метода фазового сопряжения заключается в его способности корректировать фазовые aberrации, с которыми сталкивается падающий луч, путем двойного прохождения фазовых неоднородностей, при этом восстанавливаются исходные характеристики волны. Нелинейное оптическое устройство, которое производит отражение с фазовым сопряжением, известно как зеркало с фазовым сопряжением. Этот процесс коррекции изображен на Рисунке 1.5.

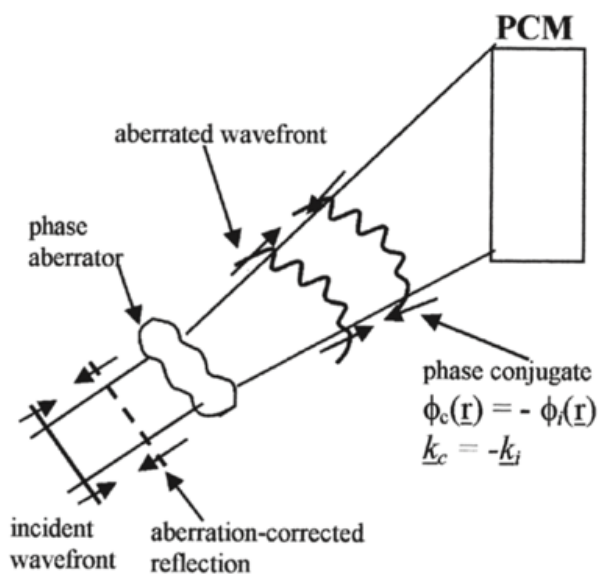


Рисунок 1.5. Абберационно-корректирующая способность ОВФ

Наиболее часто используемыми методами достижения ОВФ являются четырехволновое смешение, ВРМБ (см. Рисунок 1.6), вынужденное комбинационное рассеяние и фотонное эхо. Среди технических средств для достижения ОВФ, фазово-сопряженное зеркало, основанное на принципе рассеяния Манделъштама-Бриллюэна, является наиболее простым и эффективным способом значительного улучшения качества лазерного луча и сжатия импульса.

Эффект обращения волнового фронта при ВРМБ был впервые обнаружен Зельдовичем и др. [34], и с тех пор многие авторы реализовывали обращение волнового фронта во многих средах, таких как газ, жидкость и плазма. Этот эффект был теоретически более полно обсужден Хеллвартом [35]. Показано, что при помещении ВРМБ-среды в резонатор лазера высокая плотность мощности

излучения внутри резонатора и многократное прохождение излучения через среду позволяют эффективно снижать пороговую величину эффекта ВРМБ. Вынужденное рассеяние Манделъштама-Бриллюэна предполагает нелинейное формирование «зеркала» акустической волны за счет интенсивного входного луча. Максимальное нелинейное взаимодействие возникает, когда отраженный луч является фазово-сопряженным входному лучу. ВРМБ является примером процесса самообращения в том смысле, что для получения фазового сопряжения не требуются другие входные лучи или внешние элементы управления. В то же время при использовании в качестве среды красителя с пассивной модуляцией добротности получается хороший эффект обращения волнового фронта, эффективно снижается пороговая величина эффекта ВРМБ, при этом увеличивается выходная мощность лазера и значительно улучшается качество выходного луча.

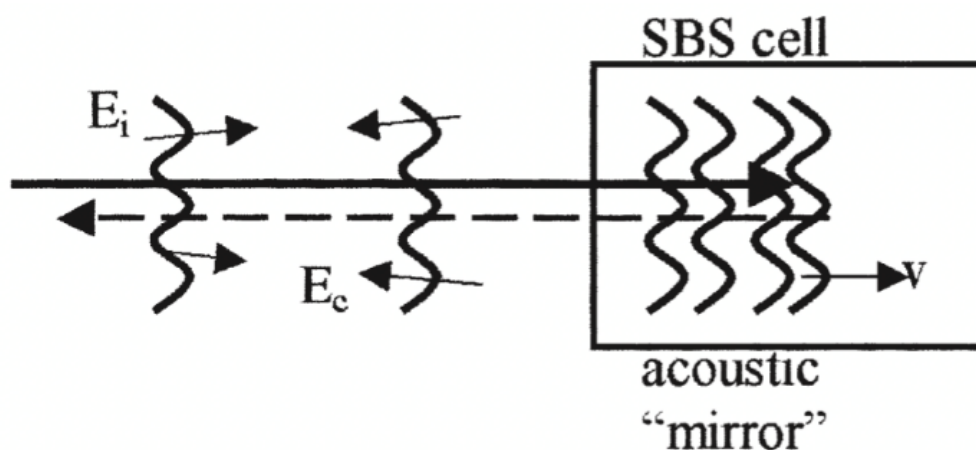


Рисунок 1.6. Обращение волнового фронта, вызванное вынужденным рассеянием Манделъштама-Бриллюэна

Методы обращения волнового фронта предназначены для пространственно-временной обработки фазовой информации световой волны, так что фаза обращенной световой волны является комплексно-сопряженной исходной световой волны.

Физический механизм ОВФ можно кратко описать следующим образом. В процессе ВРМБ, когда интенсивность падающей волны накачки превышает

пороговое значение, рассеянная световая волна и стимулированная звуковая волна производятся одновременно. Поскольку стимулированная звуковая волна распространяется в том же направлении, что и падающая волна, её можно рассматривать как движущееся зеркало. В условиях максимального усиления по Бриллюэну падающая волна с искаженным волновым фронтом порождает акустическую волну с таким же искаженным волновым фронтом, поэтому это зеркало можно рассматривать как деформируемое зеркало, поверхность которого совпадает с волновым фронтом рассеянной волны, и поэтому отраженная волна является сопряженной по фазе с падающей волной.

Сопряжение фаз с помощью ВРМБ часто может работать тем лучше, чем больше фазовые искажения. Зельдович и др. [36] были первыми, кто предложил объяснение этого явления и теорию, получившую дальнейшее развитие благодаря Сидоровичу [37] и Яриву [38].

Рассмотрим ВРМБ в волноводной структуре. Излучение лазера запускается в волновод, и мы предполагаем отсутствие насыщения при ВРМБ-взаимодействии (приближение малого сигнала). Стоксово рассеяние начинается от спонтанного источника, занимающего весь диапазон разрешенных мод направляющей структуры. Компонент с фазовым сопряжением этого источника имеет одно уникальное модальное распределение с интенсивностью I_{PC} , а несопряженный компонент имеет интенсивность I_{NPC} с интенсивностью, в N раз превышающей обращенную фазу (предположим, что в световоде N эффективных мод). В фазово-сопряженном распределении наблюдается удвоенный коэффициент усиления по сравнению с распределениями некоррелированных мод, а результирующая усиленная рассеянная интенсивность ВРМБ по длине направляющей (1) определяется выражением

$$I_S = I_{PC} \exp(2g_V I_L l) + I_{NPC} \exp(g_V I_L l). \quad (1.15)$$

Отметим, что повышенный коэффициент усиления приводит к ОВФ. Можно описать этот эффект количественно, определив долю фазового сопряжения (H) для

фазово-сопряженных и нефазово-сопряженных вкладов интенсивности на выходе I'_{PC} и I'_{NPC} как

$$H = \frac{I'_{PC}}{I'_{PC} + I'_{NPC}} = \frac{I_{PC} \exp(2g_B I_L l)}{I_{PC} \exp(2g_B I_L l) + I_{NPC} \exp(g_B I_L l)}. \quad (1.16)$$

По мере увеличения коэффициента усиления $g_B I_L l$ значение H приближается к единице. Для высокой точности обращения волнового фронта $H \approx 1$ можно использовать выражение

$$H = 1 - \frac{I_{NPC}}{I_{PC}} \exp(-g_B I_L l). \quad (1.17)$$

В световоде площадью A количество стоксовых мод (N), усиливающихся в эффективном угловом распределении θ , приблизительно равно

$$N = A \frac{\theta^2}{\lambda^2} \approx \frac{I_{NPC}}{I_{PC}}. \quad (1.18)$$

Для типичного экспериментального случая ВРМБ: диаметр световода $d=2$ мм, $\lambda=500$ нм, $A/\lambda^2 \approx 10$. Для достижения точности $H > 90\%$, при близком к порогу коэффициенте усиления $g_B I_L l \approx 15$, требуется приемный угол направляющей $\theta < 1$ радиан, что легко достигается. В оригинальном эксперименте Зельдовича $H = 1$ было измерено в пределах ошибок эксперимента [36].

В широком смысле природа рассеяния Мандельштама-Бриллюэна имеет много общего с процессом комбинационного рассеяния света. Процессы ВРМБ (как и ВКР) являются типичными нелинейно-оптическими процессами, исследования которых были начаты с момента появления лазеров и интенсивно продолжаются и в настоящее время. Нелинейности такого типа нашли много полезных применений в современной фотонике. Уникальные свойства этого процесса используются для широкого спектра практических приложений, включая создание датчиков, фильтрацию и генерацию, а также акустическое хранение световых импульсов. Узкая спектральная линия рассеянного излучения может быть использована как фильтр в экспериментах по микроволновой фотонике [39, 40] или как источник усиления в лазере РМБ [41], зависимость сдвига частоты РМБ от скорости звука делает отклик пригодным для прикладных задач, особенно для изучения свойств материалов [42]. Направленность излучения процесса ВРМБ

может быть использована в качестве основы для невзаимных эффектов [43, 44], а взаимодействие света и звука может быть использовано для создания акустической «памяти», при которой информация передается от электромагнитного излучения к акустическому [45, 46].

1.3. Низкочастотное комбинационное рассеяние света

Наноразмерные и субмикронные частицы различной природы, обладая рядом уникальных физических свойств, находят множество различных применений и довольно активно исследуются. В частности, для многих практических приложений интерес представляют упругие свойства таких систем, в свою очередь определяющиеся морфологией.

В последние два десятилетия значительное количество работ посвящено изучению акустических колебаний сферических наночастиц. Это помогло понять роль колебаний в работе некоторых оптических устройств (например, в электронном дефазинге из-за излучения фононов) [47]. Упругие колебания наночастиц важны для определения их механических свойств [48] и понимания их аномальных тепловых и электрических свойств, поскольку они определяются в основном электрон-фононным взаимодействием [49]. Эти колебания могут быть экспериментально исследованы с помощью различных методов, включая комбинационное рассеяние [50], фотolumинесценцию [51] и эксперименты с фемтосекундным зондом накачки [52].

Одним из достаточно изученных методов является метод низкочастотного комбинационного рассеяния (НКР). Это спонтанное неупругое рассеяние, которое является результатом взаимодействия электромагнитного излучения с собственными акустическими колебаниями нано- и субмикронных частиц [50, 53]. Оно позволяет получить информацию об акустических свойствах исследуемой системы, её размере и форме и характеризуется сдвигом частоты в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах.

В Таблице 1 приведено сравнение свойств низкочастотного комбинационного рассеяния и различных рассеяний.

Таблица 1.

Сравнение свойств низкочастотного комбинационного рассеяния и различных рассеяний

Рассеяния	Сдвиг частоты, см ⁻¹	Ширина линии, см ⁻¹	Эффективное сечение, см ⁻¹ стер ⁻¹	Коэффициент усиления, см/МВт	Время жизни, с	Порог вынужденное рассеяние (ГВт/см ²)
Комбинационное рассеяние	100–3000	5–20	10 ⁻²⁵ –10 ⁻³⁰	5·10 ⁻³	10 ⁻¹²	0,1–1
Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна	0,1–1,0	0,001–0,01	10 ⁻²⁰	10 ⁻²	10 ⁻⁹	0,1
Рассеяние Рэля	0	5	–	10 ⁻³	10 ⁻¹²	–
Низкочастотное комбинационное рассеяние	0,1–15	0,001–0,005	–	–	~10 ⁻⁹	–

В 1975 г в работе Быковского Ю. А. [54] было впервые предложено использовать НКР на колебаниях формы жидкой капли для определения спектра аэрозольных частиц по размерам. Затем НКР было впервые экспериментально реализовано в 1986 году в зародышевом кордиеритовом стекле [50]. В работе [50] авторы показали, что частота максимума рассеяния пропорциональна обратному диаметру частиц, которые представляют собой сферические микрокристаллы. Существует несколько исследований по НКР света на упругих сферических наночастицах, колеблющихся с частотами, обратно пропорциональными их размеру [55, 56].

В работе [47], исследователи представили экспериментальное исследование НКР света на кристаллах NaCl с коллоидами Na. Ранее, в работе [48], был обнаружен низкочастотный пик в спектрах комбинационного рассеяния микроскопических полупроводниковых кристаллов, вызванный собственными акустическими колебаниями кристаллов. В работе [50], было продемонстрировано НКР для суспензии частиц ПММА и кремнезема. Было показано, что амплитуда рассеяния определяется соотношением упругих характеристик частиц и окружающей среды. В работе [51], НКР было впервые наблюденно в синтетической опаловой матрице. Исследователи зарегистрировали до 7 спектральных компонент, соответствующих собственным акустическим частотам глобул, составляющих опаловую структуру.

Акустические колебания упругой сферы с очень низкой частотой по сравнению с лазерным излучением приводят к изменению диэлектрической реакции сферы на свет. Поскольку сфера медленно вибрирует, её диэлектрический отклик приводит к комбинационному или бриллюэновскому рассеянному свету, частота которого немного выше или ниже частоты падающего лазерного излучения. Для описания этих колебаний обычно используются континуальные упругие модели.

Задача о собственных колебаниях однородного упругого тела сферической формы со свободной границей впервые была поставлена и решена Лэмбом [57].

Теория Лэмба начинается с уравнения движения для вектора смещения \vec{D} трехмерного упругого сплошного сферического тела с плотностью ρ :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \cdot \vec{D}) + \mu \nabla^2 \vec{D}, \quad (1.19)$$

где \vec{D} — смещение, λ , μ — постоянные Ламе.

Две константы Ламе λ и μ связаны с продольной (v_l) и поперечной (v_t) скоростью звука в сплошной среде следующим образом: $v_l = \sqrt{(\lambda + \mu)/\rho}$, $v_t = \sqrt{\mu/\rho}$.

Сфероидальные моды определяются векторами смещения $\vec{D}_{lu}^{(S)} = \nabla\phi_S + \alpha \nabla \times \nabla \times \vec{A}$, где α — константа, определяемая безнапряженным граничным условием, ϕ_S и \vec{A} — соответственно скалярная и векторная функции, определяемые формулой:

$$\phi_S = j_l(hr)P_l^m(\cos\theta) \begin{Bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{Bmatrix} \exp\{-i\omega t\}. \quad (1.20)$$

В сферических координатах (γ, θ, ϕ) : $\vec{A} = (x\phi_V, y\phi_V, z\phi_V)$.

В декартовых координатах:

$$\phi_V = j_l(kr)P_l^m(\cos\theta) \begin{Bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{Bmatrix} \exp\{-i\omega t\}, \quad (1.21)$$

где ω — частота колебаний, $j_l(r)$ — сферические функции Бесселя, P_l^m — полиномы Лежандра, индексированные числами углового момента l и m .

Торсионные моды определяются векторами смещения:

$$\vec{D}_{lu} = \nabla \times \vec{A}. \quad (1.22)$$

В приведенных выше определениях параметры h и k имеют размерность волновых векторов и связаны с продольной и поперечной скоростью звука соотношениями $h = \omega/v_l$ и $k = \omega/v_t$. При граничном условии без напряжений частоты мод v определяются решением следующих уравнений. Для торсионных мод $\eta = kR$, где R — радиус сферы, должен удовлетворять

$$d[j_{l+1}(\eta)j_l(\eta)]/d\eta = 0. \quad (1.23)$$

Значения h для торсионных мод не зависят от материалов и являются универсальными. С другой стороны, частоты сфероидальных мод зависят от h и k , которые должны удовлетворять следующему соотношению $\xi = hR$:

$$2 \left[\eta^2 + (l-1)(l+2) \left\{ \frac{\eta j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} - (l+1) \right\} \right] \frac{\xi j_{l+1}(\xi)}{j_l(\xi)} - \frac{1}{2} \eta^4 + (l-1)(2l+1)\eta^2 + \{ \eta^2 - 2l(l-1)(l+2) \} \frac{\eta j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} = 0, \quad (1.24)$$

где $\xi = hR = \frac{\omega R}{c_l}$, $\eta = kR = \frac{\omega R}{c_t}$.

В этом случае решения η зависят от материала через отношение v_l/v_t . Для режимов торсионных мод при безнапряженном граничном условии значения η

дискретны, и поэтому значения ω обычно описываются целым числом $n = 0, 1, 2, \dots$ и числом углового момента l .

Лэмб в своей работе показал, что колебательные моды свободной сферы бывают двух типов: сфероидальные и торсионные, определяющиеся орбитальным квантовым числом и номером гармоники (см. Рисунок 1.7).

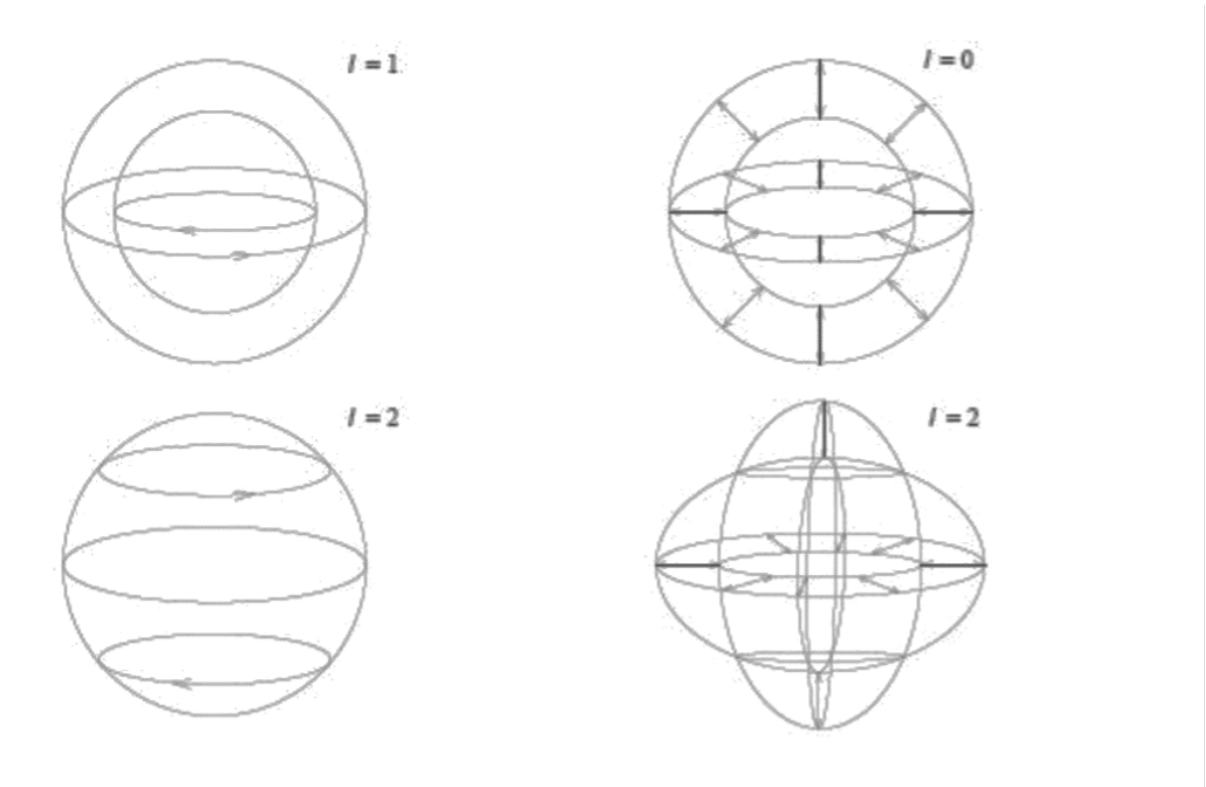


Рисунок 1.7. Схематическое перемещений различных типов собственных мод колебаний упругой сферы при различных значениях l . Слева — торсионные моды, справа — сфероидальные моды

В спектре НКР могут присутствовать компоненты с l равным 0 и 2 для сфероидальных колебательных мод, как следует из теории групп. Однако это верно только для сферических частиц, размеры которых много меньше длины волны и не превышают нескольких нанометров, когда дискретность кристаллической решетки может быть пренебрежимо мала. В случае, когда размер частиц больше длины волны излучения, появлении анизотропии и отклонении формы от сферической, правила отбора нарушаются и возможно проявление сфероидальных мод с различными значениями l , а также торсионных мод.

Радиальная мода, соответствующая $l=0$ является полностью поляризованной, а квадрупольная мода, соответствующая $l=2$ деполаризована. Торсионные моды не связаны с растягивающими смещениями, вследствие чего их частоты зависят только от поперечной скорости звука.

Физический механизм фотон-фононного взаимодействия зависит от системы и определяет относительную активность двух типов колебаний. Для металлических частиц в спектре преобладают квадрупольные колебательные моды. В случае диэлектрических частиц, в зависимости от того, связан механизм взаимодействия с движением диполей или с электронной поляризуемостью, вызванной смещением атомов, будут проявляться различные типы мод.

Во многих работах, посвященных экспериментальному определению малых сдвигов частоты излучения, для записи спектров используется интерферометр Фабри-Перо.

Область дисперсии $\Delta\nu$ (выраженная в волновых числах $\Delta\nu = 1/\lambda\text{см}^{-1}$) интерферометра связана с его базой d следующим соотношением: $\Delta\nu = 1/2d$.

Разрешающая способность интерферометра Фабри-Перо $\delta\nu$ определяется коэффициентом отражения его зеркал ρ и его базой d :

$$\nu = (1 - \rho)/6d\sqrt{\rho}. \quad (1.25)$$

В последние годы в область спектроскопии (низкочастотного) комбинационного рассеяния вошли оптические фильтры с объемными брэгговскими решетками. Измерения размером до $1-2 \text{ см}^{-1}$ можно выполнять с использованием нескольких режекторных фильтров BraggGrate (BNF) в сочетании с одним высокопроизводительным монохроматором [58, 59].

Поскольку наночастицы обладают акустическими колебаниями, они могут служить "отпечатками пальцев" для идентификации их формы, размера и механических свойств. Сдвиг частоты пропорционален обратной величине размера частиц. Поэтому низкочастотное комбинационное рассеяние является быстрым методом измерения размера частиц, если известны акустические свойства частицы.

В работах [60-62] сдвиг частоты в зависимости от размера частиц при низкочастотном комбинационном рассеянии исследовался в различных типах наночастиц, таких как оксиды, металлы и вирусы. Рассматривая наночастицу как однородную упругую сферу, специфическая зависимость частоты колебаний от диаметра частицы позволяет определить размер частицы по измеренной частоте комбинационного рассеяния. Рассчитанное таким образом значение размера частиц хорошо согласуется со значением, полученным из модели удержания фононов. Кроме того, использование низкочастотного комбинационного рассеяния позволяет осуществлять быструю диагностику. Например, в [63] авторы определили по сдвигам низкочастотного комбинационного рассеяния, что при синтезе нанокристаллических образцов ZnO, легированных Fe₂O₃, около (5 масс.%) в начале синтеза происходит формирование наночастиц ZnFe₂O₄. В работе [64] авторами предложена возможность идентификации специфических вирусных частиц из популяции вирусов. В работе [65] авторы изучили спектры НКР нанокomпозитов Cu-SiO₂ с различным содержанием металлов и показали, что этот метод позволяет идентифицировать компоненты композита.

Для нахождения собственных частот сплошной сферы, окруженной бесконечной сплошной средой, впервые был предложен теоретический подход [58]. Учет влияния среды приводит к тому, что собственные частоты являются комплексными величинами, мнимая часть которых отвечает за затухание колебаний и связана со временем затухания соотношением $\tau_D = -1/\text{Im}(\omega)$.

ВНКР представляет собой вынужденный аналог НКР с большим коэффициентом преобразования до 70 % и узким спектром. Впервые оно наблюдалось в 2010 году [66]. ВНКР зарегистрировано в различных системах: в высокоупорядоченных образцах, таких как опаловые матрицы и нанокomпозиты на их основе [67], наноструктурированных тонких пленках и неупорядоченных материалах, таких как суспензии различных наночастиц (металлы, полупроводники, диэлектрики) [68-71]. Впервые обнаружено ВНКР в водной суспензии вируса табачной мозаики с частотой рассеяния в зависимости от

концентрации вируса [71]. В работе [68] авторы представили экспериментальное исследование ВНКР, возникающее в суспензии наночастиц NaCl под действием наносекундных лазерных импульсов и измерили эффективность и порог преобразования ВНКР.

В работе [72] водной суспензии наночастиц кремнезема зарегистрировано вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние с большой эффективностью преобразования. Экспериментально полученный сдвиг частоты ВНКР, соответствующий собственной акустической частоте наночастиц, относится к режиму дышащей моды ($n=1, l=0$) (см. Рисунок 1.8).

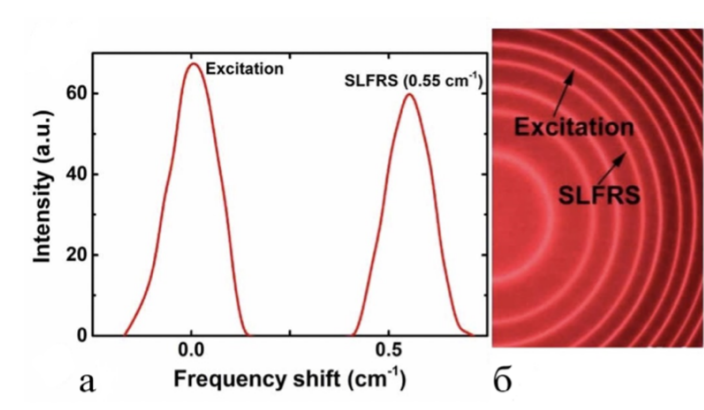


Рисунок 1.8. Спектр (а) и соответствующая интерферограмма Фабри-Перо (б) водной суспензии монодисперсных частиц SiO₂ размером 300 нм [72]

Благодаря высокой эффективности преобразования при ВНКР, эффект можно использовать в качестве источника бигармонической накачки. При этом возможна перестройка разностной частоты в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах, что может найти широкое применение в медицине. Диапазон частотной модуляции зависит от периодических параметров и акустических характеристик микро- и наноструктур. Когерентные колебания частиц на основе вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния позволяют реализовать СВЧ-генерацию при оптической накачке, что обеспечивает новое направление развития СВЧ-технологий. Быстрая диагностика и селективное уничтожение вируса могут быть достигнуты за счет повторного возбуждения низкочастотного образца, содержащего тот же вирус, с помощью стимулированного низкочастотного

комбинационного рассеяния, что обеспечивает новые средства для медицинской диагностики и лечения.

1.4. Модуляция добротности и синхронизация мод

Модуляция добротности (МД, Q-switching) и синхронизация мод (СМ, mode-locking) являются двумя основными методами, используемыми для генерации коротких и ультракоротких импульсов в волоконных лазерах. Модуляция добротности представляет собой технологию модуляции коэффициента добротности лазерного резонатора. Когда значение Q высокое, накопленная энергия высвобождается для формирования импульса в резонаторе. Механизм МД может формировать импульсы с шириной импульса от микросекунд до наносекунд, а частота повторения обычно составляет около килогерца, что связано со сроком службы усиливающей среды.

Методы синхронизации мод обеспечивают формирование импульса путем создания фиксированного фазового соотношения (или фазовой синхронизации) между модами колебаний лазерного резонатора. Длительность оптического импульса, генерируемого этой модовой интерференцией, может быть от пикосекунд до фемтосекунд, а частота повторения обычно составляет около мегагерца, что определяется обратной величиной времени прохождения в резонаторе туда и обратно. По сравнению с технологией МД, метод СМ предъявляет более строгие требования к параметрам резонатора лазера из-за чрезвычайно короткой длительности импульса и сверхвысокой пиковой интенсивности.

1.4.1. Модуляция добротности

Для различных практических приложений, таких как дистанционное зондирование, дальнометрия, оптическая связь и лазерная обработка, крайне важно

иметь световые импульсы большой мощности и чрезвычайно короткой длительности [73-75]. Существует несколько широко распространенных методов МД, наиболее распространенными из которых являются электрооптические затворы, вращающиеся призмы, акустооптические переключатели и насыщающиеся поглотители [76]. Эти методы обычно делятся на две группы, а именно активная [77, 78] и пассивная МД [79-81]. В методе активной МД используются внешние устройства управления (например, изменение напряжения, подаваемого на электрооптический затвор). При пассивной модуляции операция переключения реализуется за счет оптической нелинейности элемента (например, насыщающегося поглотителя). В целом наиболее часто используемыми насыщающимися поглотителями (Saturable absorber, SA) являются объемные кристаллы, легированные переходными металлами [82], растворы красителей, органические растворители без красителей [83] и полупроводниковые зеркала (SESAM).

В оптическом резонаторе значение добротности Q также можно использовать для описания его характеристик потерь.

$$Q = 2\pi\nu\tau_R = 2\pi\nu \frac{L'}{\delta c} . \quad (1.26)$$

Уравнение (1.26) является общим выражением для значения добротности оптического резонатора. τ_R — среднее время жизни фотонов в резонаторе, ν — частота лазера, δ — коэффициент потерь. Из этой формулы видно, что чем меньше потери резонатора, тем выше значение добротности. Высокое значение Q означает, что резонатор имеет хорошую способность накапливать энергию, а среднее время жизни фотонов в резонаторе велико.

При этом, добротности типов колебаний открытого резонатора:

$$Q = \frac{\omega L}{(1-r_{omp})c} = \frac{2\pi L}{\lambda(1-r_{omp})} , \quad (1.27)$$

где r_{omp} — коэффициент отражения, ω — собственная частота.

Формула добротности Фабри-Перо приводится к виду:

$$Q = \frac{c}{\lambda \Delta \nu_c} = \frac{2n\pi L \sqrt{R}}{\lambda(1-R)}. \quad (1.28)$$

Формула расчета добротности, полученная в результате эксперимента: $Q = \frac{\nu_P}{\Delta \nu_P}$, где ν_P — частота моды резонатора, $\Delta \nu_P$ — спектральная полоса резонатора.

Технология МД приводит к сжатию энергии лазера в более узкий временной интервал, регулируя значение добротности лазера. Когда лазер имеет более высокое значение добротности, это благоприятно для запуска лазера, но не способствует накоплению числа частиц верхнего уровня. Когда возбуждение накачки только начинается, лазер находится в состоянии низкой добротности и больших потерь, в это время лазер имеет высокий порог генерации. Под действием света накачки число частиц на верхнем уровне непрерывно растет. Когда число частиц на верхнем энергетическом уровне достигает максимума, инверсия населенности приводит к формированию мощного короткого импульса лазерной генерации – гигантского импульса. На формирование гигантского импульса за очень короткое время расходуется энергия инверсионных частиц, и когда усиление среды быстро падает ниже порога, лазерная генерация гаснет. Когда Q-переключатель снова выключается, то есть, когда лазер находится в низкодобротном состоянии, энергетический уровень в усиливающей среде снова начинает накапливать инверсионные частицы, и выполняется новый цикл процесса МД.

Пассивная МД не требует внешнего источника возбуждения и может сама регулировать потери в резонаторе, структура проста и компактна, а стоимость значительно снижена. В волоконных лазерах распространены пассивная модуляция добротности на основе насыщающегося поглотителя и нелинейных процессов (включая нелинейное вращение поляризации NPR, нелинейное волоконное петлевое зеркало NALM, вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна и др.). Среди них наиболее широко изучена пассивная МД на основе насыщающихся поглотителей из-за её устойчивости к окружающей среде.

Краткое описание характеристик различных методов МД показана в Таблице 2.

Таблица 2.

Характеристики различных методов модуляции добротности

	Режим модуляции добротности	Принцип	Мощность	Длительность импульса	Преимущества	Недостатки
Активные методы	Механическая модуляция	Полное отражение призмы	Более десятков мегаватт	Наносекундный уровень	Простые и недорогие, для любой длины волны.	Зашумленная и медленная добротность
	Электрооптическая модуляция	Электрооптический эффект	Десятки мегаватт и более.	Десятки наносекунд (10–20 нс)	Узкие импульсы, длительный срок службы, стабильность	Большое полуволновое напряжение, высокое электромагнитное излучение.
	Акустооптическая модуляция	Акустооптический дифракционный эффект	Сотни киловатт	Десятки наносекунд (30–50 нс)	Низкий коэффициент усиления, высокая частота повторения	Плохая коммутационная способность для устройств с высоким коэффициентом усиления
Пассивные методы	Насыщающийся поглотитель	Эффект насыщения поглощения красителя	Несколько мегаватт	Десятки наносекунд ~10 нс	Простая структура, простота в использовании	Нестабильен из-за нестабильности красителя

1.4.2. Синхронизация мод

Метод СМ конструктивно аналогичен МД, но существенно отличается физическими принципами генерации импульсов, а также параметрами генерируемых импульсов. Основная особенность лазеров с СМ состоит в том, что в резонаторе таких лазеров непрерывно циркулирует один или несколько ультракоротких импульсов.

Когда лазер находится в режиме свободной генерации, его излучение содержит большое количество продольных мод с частотными интервалами:

$$\Delta v_q = v_{q+1} - v_q = \frac{c}{2nL}, \quad (1.29)$$

где L — длина резонатора лазера, n — показатель преломления активной среды, c — скорость света в вакууме.

Если предположить, что в ширине линии усиления усиливающей среды имеется $2N+1$ продольных мод, то электрическое поле световой волны, выводимой лазером, представляет собой сумму электрических полей этих $2N+1$ продольных мод, которая равна:

$$E(t) = \sum_{q=-N}^N E_q \cos(\omega_q t + \varphi_q), \quad (1.30)$$

где q — порядковый номер продольной моды, E_q , ω_q и φ_q — соответствующие амплитуда, угловая частота и фаза.

В общем случае фазы продольных мод не связаны между собой, то есть $\varphi_{q+1} - \varphi_q$ не является постоянной величиной, поэтому полное световое поле, излучаемое лазером, представляет собой случайную суперпозицию световых полей разных частот.

Когда лазер работает в режиме свободной генерации, фаза выходного светового поля изменяется неравномерно от $-\pi$ до $+\pi$, и распределение интенсивности также неравномерно колеблется во времени, что похоже на шум. Интенсивность выходного излучения в определенный момент времени может быть записана в следующем виде:

$$I(t) = E^2(t) = \sum_q E_q^2 \cos^2(\omega_q t + \varphi_q) + 2 \sum_{q \neq q'} E_q E_{q'} \cos(\omega_q t + \varphi_q) \cos(\omega_{q'} t + \varphi_{q'}). \quad (1.31)$$

Если каким-либо образом сделать разность фаз $\varphi_{q+1} - \varphi_q = \Delta\varphi$ соседних продольных мод постоянной величиной, на выходе лазера будет последовательность импульсов с узкой шириной импульса и высокой пиковой мощностью. Для удобства вычислений предположим, что каждая продольная мода имеет одинаковую амплитуду E_0 , угловая частота продольной моды с порядковым

номером 0 равна ω_0 , начальная фаза равна 0, частотный интервал продольной моды равен $\Delta\omega$, тогда электрическое поле q -й продольной моды равно:

$$E_q(t) = E_0 \cos(\omega_q t + \varphi_q) = E_0 \cos(\omega_0 + q\Delta\omega)t + q\Delta\varphi). \quad (1.32)$$

В этот момент общее выходное световое поле составляет

$$E(t) = \sum_{q=-N}^{+N} E_0 \cos(\omega_0 + q\Delta\omega)t + q\Delta\varphi) = E_0 \cos\omega_0 t \{(1 + 2 \cos(\Delta\omega t + \Delta\varphi) + 2 \cos[2(\Delta\omega t + \Delta\varphi)] + \dots + 2 \cos[N(\Delta\omega t + \Delta\varphi)]\}. \quad (1.33)$$

Уравнение для выходной напряженности излучения лазера следующее:

$$E(t) = E_0 \cos\omega_0 t \frac{\sin\left[\frac{1}{2}(2N+1)(\Delta\omega t + \Delta\varphi)\right]}{\sin\left[\frac{1}{2}(\Delta\omega t + \Delta\varphi)\right]} = A(t) \cos(\omega_0 t). \quad (1.34)$$

$$A(t) = E_0 \frac{\sin\left[\frac{1}{2}(2N+1)(\Delta\omega t + \Delta\varphi)\right]}{\sin\left[\frac{1}{2}(\Delta\omega t + \Delta\varphi)\right]}. \quad (1.35)$$

Из этого следует, что после фазовой синхронизации $2N+1$ продольных мод суммарное выходное световое поле можно рассматривать как амплитудно-модулированную волну с частотой ω_0 , а периодическая функция $A(t)$ изменяющаяся во времени, представляет собой амплитуду амплитудно-модулированной волны. Интенсивность света $I(t)$ пропорциональна $A(t)^2$, которая является модулированной функцией времени. Если предположить, что время однократного прохода лазерного импульса, равно τ , тогда $\tau = \frac{2nl}{c}$, что представляет собой разницу во времени между двумя основными импульсами; поэтому в рабочем состоянии с СМ можно считать, что в резонаторе находится только один лазерный импульс.

Период повторения последовательности лазерных импульсов с СМ равен

$$T = \frac{2\pi}{\Omega} = \frac{2L'}{c}. \quad (1.36)$$

Формула для расчета частоты повторения лазера с СМ:

$$f = \frac{c}{2L'}. \quad (1.37)$$

Длительность импульса равна периоду повторения, деленному на количество пиков:

$$\tau = \frac{T}{N} = \frac{1}{\Delta\nu_T}. \quad (1.38)$$

Ширина линии генерации:

$$\Delta\nu_T = \sqrt{\alpha - 1} \Delta\nu_F = \sqrt{\frac{\ln\alpha}{\ln 2}} \Delta\nu_D. \quad (1.39)$$

Ширина выходного светового импульса после установления режима оставляет $\tau = \frac{1}{\Delta\nu_T}$, где $\Delta\nu_D$ — доплеровская ширина линии активной среды, $\Delta\nu_F$ — ширина линии флуоресценции рубина, α — параметр возбуждения оптической накачки.

Если сделать Фурье-преобразование приведенного выражения, длительность импульса имеет вид:

$$\Delta t = 2\pi K (\Delta\omega)^{-1}. \quad (1.40)$$

В формуле K — константа порядка 1, и её значение связано с формой профиля интенсивности. Самый короткий импульс, который может быть получен в данной полосе спектра — это импульс, для которого произведение длительности на ширину спектра минимально ("спектрально ограниченный" импульс).

Величину $(\Delta\omega \Delta t / 2\pi)$ называют «произведением времени на ширину полосы», и она является одним из наиболее важных параметров при исследовании ультракоротких лазерных импульсов. Импульс с «ограниченной полосой пропускания» также может быть физически определен как импульс без амплитудной или частотной модуляции.

Для получения импульса с СМ необходимо зафиксировать фазу каждой продольной моды так, чтобы соседние продольные моды имели фиксированную разность фаз. В соответствии с принципом работы методы достижения СМ делятся на активную синхронизацию мод, пассивную СМ, синхронную синхронизацию накачки, самосинхронизацию мод и т. д.

При активной СМ внутри резонатора помещается электрооптический или акустооптический модулятор и внешний сигнал используется для периодического изменения амплитуды или фазы излучения. При частоте модуляции внешнего сигнала, кратной интервалу продольной моды, каждая продольная мода в резонаторе имеет одинаковую начальную фазу, то есть достигается фазовая

синхронизация, и после когерентного наложения формируется импульс синхронизации мод. Благодаря добавлению компонентов активной модуляции активная СМ имеет самозапуск, регулируемую частоту повторения и реализуемую длительность импульса.

Преимущества синхронизации мод со сверхвысокой частотой повторения были тщательно изучены. Однако активная СМ также имеет несколько очевидных ограничивающих факторов: во-первых, активная СМ требует активных компонентов модуляции, которые сложны по структуре и дороги, во-вторых, ширина импульса в активном режиме относительно велика, как правило, трудно достичь величин меньше пикосекунды, а стабильность импульса невысока, необходимо принимать меры по стабилизации частоты. Эти факторы ограничивают применение лазеров с активной СМ.

Волоконные лазеры с пассивной СМ просты по конструкции, малы по размеру, недороги и обладают высокой стабильностью. В сочетании с широким спектром и узкой шириной импульса легко добиться СМ на уровне фемтосекунд, что привлекает большое внимание. В соответствии с различными механизмами СМ волоконные лазеры с пассивной синхронизацией мод можно в основном разделить на СМ с насыщающимся поглотителем, с нелинейным вращением поляризации и СМ резонатора в виде восьмерки.

Развитие метода СМ началось с работ К. Гурса и Р. Мюллера в 1963 – 1964 гг. для рубинового [84] и гелий-неонового [85] лазеров. В 1964 г. Ди Доменико [86], Харгровом с соавторами [87] и Яривом [88] предложили описание механизма СМ. В 1965 году Моккер и Коллинз [89] впервые экспериментально добились пассивной СМ в рубиновом лазере с помощью модуляции добротности на красителе. Появление метода синхронизации мод позволило во второй половине 1960-х достигнуть пикосекундной длительности импульсов и пиковых мощностей импульса порядка 1–10 ГВт. В следующее десятилетие совершенствование технологии позволило получить импульсы с длительностью в сотни фемтосекунд, генерируются пассивной синхронизацией мод лазера на красителе на составной

среде [90]. В 80-е годы длительность импульса была снижена до менее ~ 10 фс, в лазерах на красителях с компрессией импульсов.

Развитие технологий позволило получать в современных лазерных системах импульсы длительностью ~ 5 фс [91], пиковые мощности порядка 10^{15} Вт [92-94], и интенсивности до 10^{22} Вт/см² [95]. С развитием технологии синхронизации мод длительность ультракоротких импульсов достигла фемтосекундных или даже аттосекундных величин.

1.5. Внутррезонаторное вынужденное рассеяние

Различные типы вынужденного рассеяния света используются для преобразования характеристик когерентного излучения (амплитудных, энергетических, временных и спектральных). Возбуждение внутррезонаторного вынужденного рассеяния происходит внутри лазерного резонатора [97], что позволяет снижать порог возбуждения и повышать эффективность преобразования вследствие увеличения времени взаимодействия. При внутррезонаторном возбуждении возможно возникновение различных типов вынужденных рассеяний света, таких как вынужденное рэлеевское рассеяние, вынужденное комбинационное рассеяние, вынужденное рассеяние Манделштама-Бриллюэна [96].

На Рисунке 1.9 показана одна из первых схем для наблюдения внутррезонаторного рассеяния света.

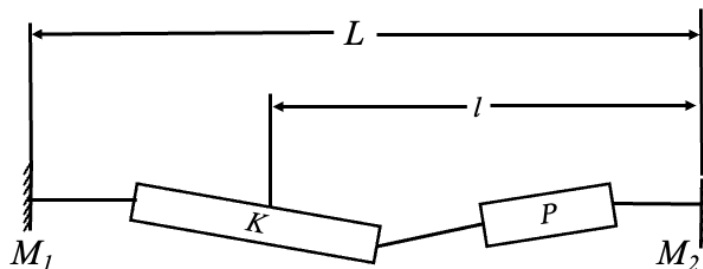


Рисунок 1.9. Блок—схема установки: M_1 и M_2 — зеркала, K — кювета длиной 1 м со сжатым до 500 атм. азотом, P — рубин длиной 23 см и диаметром 1,5 см [96]

В [97] внутрирезонаторное вынужденное рэлеевское рассеяние эффективно возбуждалось в бензольной кювете между двумя конфокальными линзами внутри резонатора рубинового лазера. Было показано, что вынужденное рэлеевское рассеяние и нелинейное поглощение могут сглаживать форму лазерного импульса. В работе [96] было показано, что в ячейке со сжатым азотом, помещенной в резонатор рубинового лазера, возбуждались два вида ВР: вынужденное комбинационное рассеяние и вынужденное рассеяние Манделъштама-Бриллюэна. Этот метод возбуждения ВРМБ позволяет снизить пороговую интенсивность почти на два порядка. Внутрирезонаторное возбуждение различных видов вынужденного рассеяния представляет интерес для спектроскопических исследований а также для ряда других приложений, таких как: высокочувствительный метод обнаружения слабых линий поглощения, определение следовых содержаний примесей в водных растворах (можно на 2–3 порядка снизить пределы обнаружения), исследование и определение малых содержаний короткоживущих радикалов и молекул в газофазных реакциях, анализ загрязняющих компонентов атмосферы.

В последние годы разработка мощных внутрирезонаторных лазеров на основе вынужденного комбинационного рассеяния стала актуальной темой исследований. В 1977 г. Э. О. Амманн и др. [98] использовали кристалл LiIO_3 длиной 25 мм в качестве комбинационного кристалла для реализации успешной работы внутрирезонаторного лазера. При частоте следования 3,2 кГц выходная мощность составила 0,9 Вт. С развитием технологии лазерно-диодной накачки и непрерывным появлением новых типов комбинационных кристаллов создаются новые внутрирезонаторные лазеры. В 2012 году Хунбинь Шен и др. [99] сообщили о внутрирезонаторном лазере Nd:YAG-BaWO_4 с боковой накачкой, использующем акустооптическую модуляцию добротности, и максимальной выходной мощностью света стокса первого порядка 20,5 Вт при частоте следования 15 кГц. В 2019 году Феррейра, Паск и Веттер [100] сообщили о внутрирезонаторном лазере $\text{Nd:YLiF}_4\text{-KGW}$ с боковой накачкой, при этом частота в резонаторе была удвоена, а максимальная выходная мощность составила 6,1 Вт для длины волны 573 нм, что

соответствует эффективности преобразования 11,9% и эффективности преобразования диодной накачки в генерацию желтой линии 11,8%. В этом же году исследователи из Университета Маккуори [101] сообщили о внутрирезонаторном лазере непрерывной волны с одной продольной модой. Для управления шириной линии основной частоты использовался эталон Фабри-Перо. Ширина линии многомодового лазера с основной частотой 1,06 мкм была сужена до менее 0,1 нм. В стоксовой компоненте было получено 3,42 Вт в одной продольной моде. Длину волны можно было настраивать путем вращения эталона. Современные комбинационные лазеры используются в широком спектре приложений, включая безопасные для человеческого глаза лазеры с длиной волны 1,5 мкм и желтые натриевые лазеры, которые находят важное применение в изучении натриевых звезд, дистанционном зондировании, атомной физике и спектроскопии.

В последние десятилетия исследованию внутрирезонаторного ВКР посвящено очень много работ. В работе [102] отмечено, что внутрирезонаторная конфигурация ВКР-лазера имеет преимущество в высокой интенсивности по сравнению с внешне резонаторной. Экспериментальные исследования ВКР при различных давлениях водорода согласуются с теоретическими расчетами и показали снижение порога ВКР и повышение эффективности преобразования. Внутрирезонаторные комбинационные лазеры были созданы в работах [103-105] с использованием синтетических алмазов в качестве комбинационно-активных сред. В [103] монокристаллический алмаз, полученный методом химического осаждения из газовой фазы, использовался в качестве материала для комбинационной лазерной среды внутри лазера Nd:YVO_4 с модуляцией добротности, накачиваемого диодным лазером. Были зарегистрированы первая и вторая Стоксовы компоненты ВКР в алмазе на длинах волн 1240 нм и 1485 нм. При длине волны 1240 нм и частоте следования 6,3 кГц была получена максимальная средняя выходная мощность 375 мВт.

В лазере с внутрирезонаторным ВРМБ-зеркалом излучение включает в себя как основную частоту, генерация которой происходит на зеркалах лазера, так и ряд

стоксовых частот ВРМБ. При появлении первого пика стоксова импульса за счет компрессионного эффекта ширины импульса ВРМБ и усиления стоксова импульса в лазерно-активной среде его мощность быстро возрастает. Происходит формирование стоксовых импульсов ВРМБ более высоких порядков до тех пор, пока вся полоса пропускания лазера заполняется. Выходное излучение лазера с внутриврезонаторным ВРМБ-зеркалом в основном состоит из стоксовых компонент разных порядков, а основное излучение лазера составляет лишь малую часть. Таким образом, выходной спектр представляет собой серию компонент с одинаковым интервалом разности частот, равным частотному сдвигу ВРМБ. Выходной импульс приобретает многопиковую структуру, модулированную длиной резонатора. Основными преимуществами лазеров с внутриврезонаторными сопряженными зеркалами являются высокая выходная эффективность и хорошее качество пучка.

В 1976 году Хилл и соавторы [106] впервые сообщили о создании волоконных лазеров на основе ВРМБ. Была достигнута эффективность внутреннего преобразования лазера 50% и выходная мощность ВРМБ 20 мВт. В настоящее время основные исследования волоконных ВРМБ-лазеров включают следующие направления: волоконные ВРМБ лазеры с модуляцией добротности [95], многоволновые волоконные ВРМБ-лазеры [96] и волоконные ВРМБ-лазеры с узкой шириной линии.

В работе [107] проведено численное моделирование внутриврезонаторных ВКР-лазеров с пассивной модуляцией добротности и торцевой накачкой лазерным диодом. Отмечено, что чем выше ВКР-усиление среды, тем ниже порог ВКР. В случае пассивной модуляции добротности происходит сужение импульса и увеличение мощности, что идеально подходит для создания эффективных ВКР-преобразователей. В работе [108] произведено численное моделирование внутриврезонаторных ВКР-лазеров с пассивной модуляцией добротности и диодной накачкой. Были определены максимальная пиковая мощность и минимальная длительность импульсного режима ВКР. Показана возможность сужения импульса

ВКР в 20 раз по сравнению с возбуждающим лазерным излучением. В работе [109] отмечено, что мощность первой стоксовой компоненты ВКР-лазера с пассивной модуляцией добротности возрастает с увеличением мощности накачки, а порог уменьшается с увеличением начального пропускания. В работе [110] экспериментально достигнуто сжатие импульса за счет внутрирезонаторного комбинационного рассеяния.

Внутрирезонаторное ВРМБ может быть успешно использовано для получения режима пассивной МД. Значительный вклад в изучение внутрирезонаторного рассеяния внес Н.Н. Ильичев и др. [111]. Ими было успешно реализовано внутрирезонаторное ВРМБ, позволившее получить режим пассивной модуляции добротности на длинах волн, где не имеется насыщающихся поглотителей. В 1996 г. С.В.Черников и др. [112] предложили пассивный волоконный лазер с модуляцией добротности, использующий рэлеевское рассеяние и вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна. Затем в 1997 г. они впервые сообщили об использовании многопорядкового ВРМБ-эффекта для получения импульса с модуляцией добротности через простую структуру волокна [113], из-за высоких характеристик пиковой мощности выходного импульса также генерируется суперконтинуум с широким спектральным диапазоном от 0,3 мкм до 1,75 мкм.

Еще в 1990 году усовершенствованный волоконный лазер с пассивной синхронизацией мод достиг выходного импульса в фемтосекундном масштабе [114]. В 2009 году авторы добавили графен, полученный методом химического осаждения из газовой фазы в качестве насыщающегося поглотителя в волоконный лазер, легированный эрбием, и получили стабильные импульсы длительностью 756 фс [115]. Затем монослойные или малослойные дихалькогениды переходных металлов использовались в лазерах с пассивной синхронизацией мод в различных диапазонах длин волн [116, 117]. Волоконные лазеры с пассивной синхронизацией мод на основе насыщающихся поглотителей из низкоразмерных наноматериалов имеют простую конструкцию и низкую стоимость и могут генерировать

ультракороткие импульсы фемтосекундного уровня, что является одним из горячих направлений исследований волоконных лазеров с синхронизацией мод [118].

Большой научный интерес представляют акустооптические техники модуляции добротности ввиду активного исследования фотон-фононных взаимодействий в наноразмерных и субмикронных системах, например, в суспензиях наноразмерных и субмикронных частиц в различных средах [11, 119]. В частности режим синхронизации мод был реализован в процессе внутрирезонаторного КР и РМБ. В 2018 г. авторы [120] впервые предложили идею о внутрирезонаторном ВНКР света и экспериментально реализовали его на упругих колебаниях субмикронных латексных частиц находящихся в водной суспензии. В настоящей работе мы исследовали внутрирезонаторное вынужденное низкочастотное рассеяние света и показали, что с его помощью можно получить МД лазерного излучения, и управление временными характеристиками когерентного излучения с помощью ВНКР света.

Выводы по Главе 1

В Главе 1 приведен обзор литературы по теме диссертации. Показана необходимость целенаправленного управления параметрами лазерного излучения при его применениях в научных исследованиях и в практических приложениях. Под действием электромагнитного излучения в конденсированных средах могут возбуждаться колебания среды. Взаимодействие излучения с такими колебаниями приводит к возникновению рассеяния света. В Главе 1 описаны спонтанные и вынужденные рассеяния различного типа. С помощью вынужденных рассеяний, возникающих под действием лазерного излучения, можно изменять спектральные, временные и пространственные характеристики лазерного излучения. Вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна позволяет получить обращение волнового фронта и существенно улучшить пространственные

характеристики лазерных пучков. Вынужденное комбинационное рассеяние позволяет увеличить спектральный диапазон излучения в широких пределах.

Расположение образцов внутри лазерного резонатора дает возможность увеличить эффективность вынужденного рассеяния за счет многократного прохождения излучения через рассеивающую среду и получить уменьшение длительности импульса с помощью эффектов модуляции добротности и синхронизации мод.

Глава 2. Образцы для исследований

2.1. Полистирол

Исследуемые образцы представляли собой монодисперсные суспензии нано- и субмикронных частиц полистирола, аморфного кварца, алмаза и другие наночастицы. Известно, что в настоящее время суспензии нано- и субмикронных частиц вызывают большой интерес как объекты нелинейной оптики. Преимуществами суспензий является простота приготовления, а также возможность легко изменять концентрацию и тип растворителя. В водных суспензиях наночастиц наблюдался ряд нелинейных эффектов, в частности, вынужденные рассеяния света.

Одним из важных примеров прозрачных в видимой области полимерных материалов является полистирол, нашедший широкое применение в оптике для изготовления различных изделий [121]. Полистирол является аморфным полимером, число звеньев в полистирольной цепи варьируется в диапазоне: $n = 600\text{--}2500$. Молекулы полистирола могут существовать в виде длинных хиральных цепочек, характеризующихся винтовым строением: в виде левых (L), правых (D) или рацемических (L, D-структура) изомеров. Фенильные группы (C_6H_5)-С-Н задают тип хиральной цепочки и препятствуют образованию упорядоченной кристаллической структуры.

При технологической обработке полистирол может быть изготовлен также в виде сплошных твёрдых тел, тонких плёнок или пористого вещества (пенопласта), характеризующегося низкой теплопроводностью и морозоустойчивостью.

Объектами исследования являлись приобретенные водные суспензии монодисперсных нано- и субмикронных частиц полистирола с размером частиц от 50 нм до 1 мкм (см. Рисунок 2.1). На Рисунке 2.1 в качестве примера представлены изображения со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) сферических

наночастиц полистирола размером 100, 300 и 500 нм и их распределения по размерам, полученные методом динамического рассеяния света (ДРС). Суспензии представляют собой белые полупрозрачные жидкости. Для возбуждения внешнего и внутривибрационного ВНКР концентрация суспензий варьировалась в диапазоне 10^{10} – 10^{14} /см³ в зависимости от размера частиц полистирола [122]. Концентрация исходных суспензий составляет 2,5 масс. % .

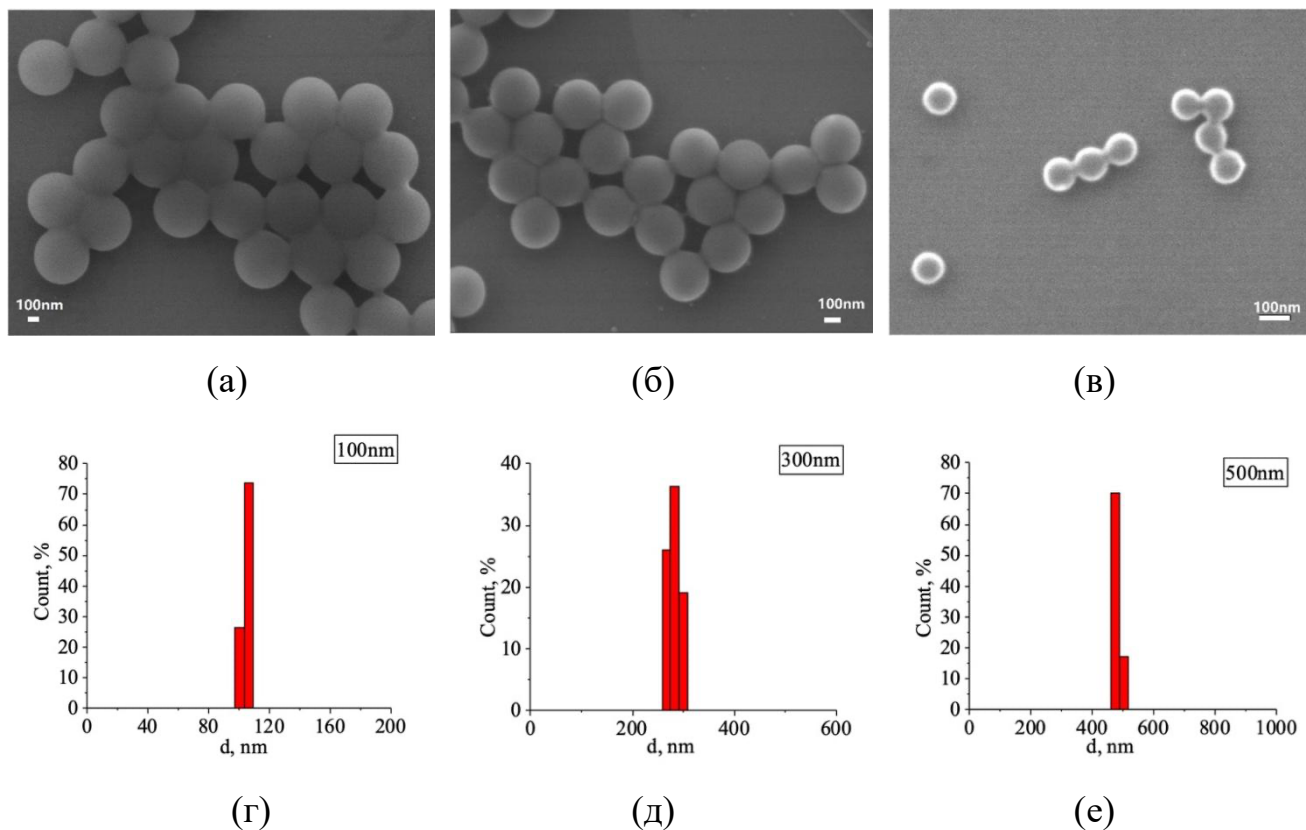


Рисунок 2.1. СЭМ-изображения сферических частиц полистирола размером 100, 300 и 500 нм (а–в) и их распределения по размерам (г–е)

2.2. Диоксид кремния

Наиболее стойким соединением кремния является оксид кремния (IV), или кремнезем, его химическая формула SiO_2 . Он встречается как в кристаллическом, так и в аморфном виде. Он широко используется, поскольку имеет низкий коэффициент теплового расширения, низкую диэлектрическую проницаемость, высокие изоляционные свойства, хорошие оптические свойства, стабильные

химические свойства. К преимуществам диоксида кремния по сравнению с полистиролом относятся его твердость и устойчивость к высоким температурам.

Материалы на основе наночастиц кремнезема обладают уникальными оптическими свойствами, а также и уникальным набором физико-химических характеристик, что дает возможность широко использовать их в качестве катализаторов, наполнителей полимеров, оптических, биологических и медицинских материалов и т.д. [123-125].

Для исследований были приготовлены водные суспензии коллоидных наночастиц диоксида кремния различных размеров. Наночастицы SiO_2 размером 100–500 нм изготавливались методом Штобера.

В настоящее время основными методами получения наночастиц диоксида кремния являются парофазный, золь-гель, гидротермальный и микроэмульсионный методы. Наиболее широко используемым методом является золь-гель получения SiO_2 путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) с аммиаком в качестве катализатора в спиртовой среде, предложенный Штобером и др [126]. Этот метод обладает такими преимуществами, как простота работы, легкость синтеза и отличный контроль размера. Полученные микросферы кремнезема имеют хорошие свойства монодисперсности. В 1956 году Колбе впервые применил аммиак в качестве катализатора для гидролиза тетраэтоксисилана с получением сферических частиц кремнезема [127], Штобер с соавторами усовершенствовали этот метод для получения монодисперсных частиц кремнезема практически идеальной сферической формы в широком диапазоне диаметров — от десятков нанометров до нескольких микрометров. В этом процессе такие факторы, как концентрация воды, ТЭОС и катализатора, тип спирта, тип и концентрация добавляемого поверхностного-активного вещества (ПАВ), температура, скорость перемешивания и т.д., влияют на размер, морфологию и монодисперсность полученных SiO_2 наночастиц [126, 128-131].

Смесь аммиака, воды и этанола помещают в мензурку А с магнитным перемешиванием (на этом этапе обычно со скоростью 1100 об/мин).

Тетраэтоксисилан и этанол смешивают в мензурке В. Обе мензурки нагревают с постоянным перемешиванием для достижения температуры реакции (обычно около 20–30 минут), затем добавляют быстро смесь В в смесь А, стараясь, чтобы раствор В не касался стенок емкости. После интенсивного перемешивания в течение 1 минуты нужно уменьшить скорость перемешивания (в этом случае обычно до 360 об/мин–400 об/мин). Смесь постепенно меняет цвет с бесцветного на молочно-белый, тогда нужно закрыть горлышко реакционного стакана, и реакция продолжается при комнатной температуре в течение 2 часов.

После отстаивания в течение суток полученную жидкость обрабатывают по-разному, в зависимости от потребностей. Если необходимо получить только суспензию частиц SiO_2 , то жидкость нужно трижды центрифугировать и промыть этанолом, чтобы убрать избыток химических реактивов, и окончательно настроить их суспензию в воде или этаноле, хорошо взболтать с помощью ультразвука и хранить при температуре 2–6 градусов в холодильнике. В некоторых случаях используется немного поверхностно-активного вещества для предотвращения агрегации частиц. Суспензию перед использованием хорошо встряхивают в ультразвуковой ванне.

Процесс внутрирезонаторного ВНКР света исследовался в водных суспензиях SiO_2 с размером от 100 нм до 1 мкм при возбуждении наносекундным рубиновым лазером. Распределение частиц SiO_2 по размерам, полученное с помощью метода ДРС, представлено на Рисунке 2.2.

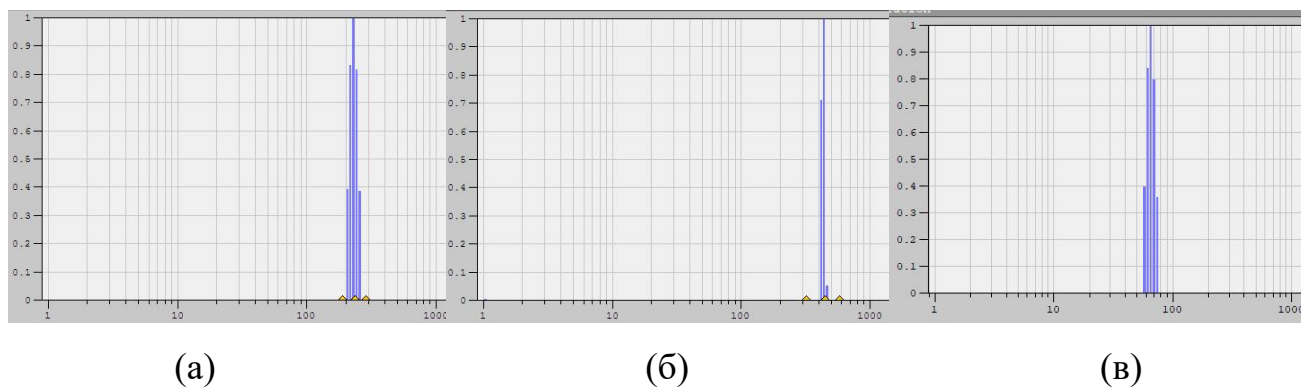


Рисунок 2.2. Распределение радиуса частиц SiO_2 в водной суспензии по размеру в образцах: а — 65нм, б — 230нм, в — 430нм

2.3. Золото и алмаз

Кроме этого, в исследованиях были использованы суспензии наночастиц золота и алмаза [132]. Как показано на графиках (см. Рисунок 2.3), все используемые суспензии, являлись монодисперсными.

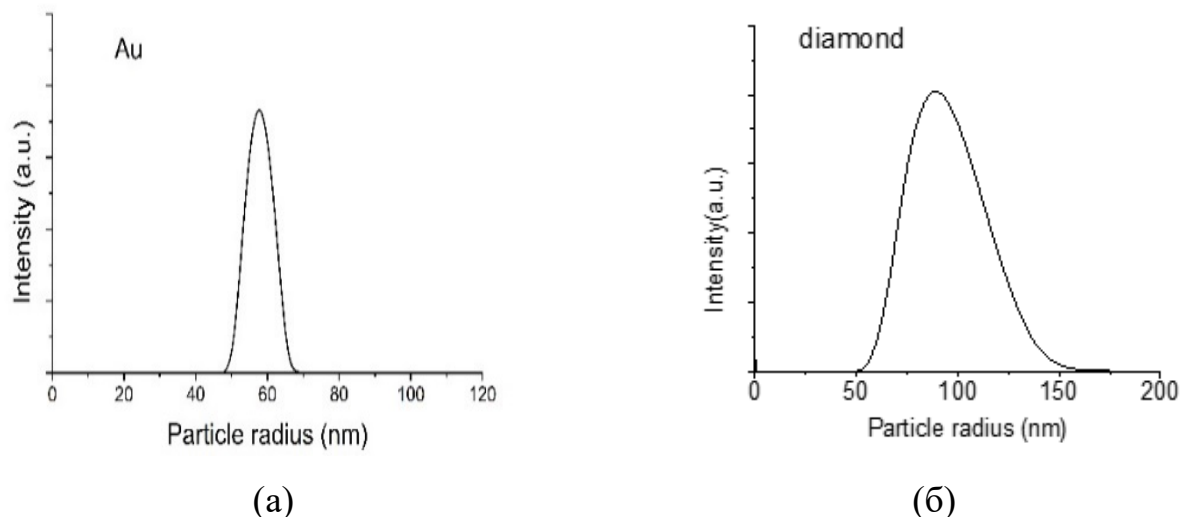


Рисунок 2.3. Распределение наночастиц в водных суспензиях Au (а) и алмаза (б) по размерам

В данной диссертации исследовано ВНКР в суспензиях частиц различных типов (диэлектрических, полупроводниковых, металлических) и размеров (нано-, субмикронных) с различной концентрацией. Хорошая монодисперсность частиц обеспечивает высокую эффективность преобразования вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния.

Выводы по Главе 2

В Главе 2 приводится описание образцов, использованных в экспериментальных исследованиях.

Образцы представляли собой монодисперсные водные суспензии субмикронных и наноразмерных частиц различной природы, морфологии и размера. Концентрация частиц в суспензии составляла 10^{10} – 10^{14} см⁻³. Изображения

частиц были получены с помощью сканирующей электронной микроскопии, для регистрации распределения частиц по размерам использовался метод динамического рассеяния света.

В экспериментах использовались наночастицы полистирола, диоксида кремния, алмаза и золота. Наночастицы диоксида кремния были получены методом Штобера. Процесс синтеза наночастиц диоксида кремния подробно описан в разделе 2.2.

Глава 3. Вынужденные рассеяния света в суспензиях нано- и субмикронных частиц

Исследование вынужденных рассеяний света различного типа является важной и актуальной темой в различных областях физики, химии и инженерном деле. Основными типами вынужденных рассеяний света являются ВРМБ и ВКР. Развитие нанотехнологий открыло благоприятные возможности для исследования эффектов вынужденного рассеяния в сильно неоднородных системах, в том числе в суспензиях нано и субмикронных частиц.

В ряде работ нелинейно-оптические свойства жидких суспензий наночастиц исследовались с помощью вынужденного рассеяния. Характеристики наночастиц определяют свойства вынужденных рассеяний, которые отличаются от аналогичных процессов в сплошных средах. Изменение размера, формы частиц, концентрации в суспензии и других параметров позволяет гибко регулировать характеристики вынужденного рассеяния.

Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние — это неупругий процесс рассеяния света собственными акустическими колебаниями нано- и субмикронных частиц с высоким коэффициентом преобразования (до 70%). Обнаружено и исследовано ВНКР света в суспензиях наночастиц различных типов.

При изучении различных процессов вынужденного рассеяния суспензий частиц мы можем исследовать характеристики систем нанометровых и субмикронных частиц, включая изучение размера частиц, формы, распределения и оптических свойств. Кроме того, точно контролируя состав и концентрацию суспензии, можно регулировать и оптимизировать сигнал рассеяния, тем самым улучшая чувствительность и разрешение. Эти результаты исследований обеспечат важную теоретическую базу и экспериментальную поддержку для разработки и применения новых оптических устройств, а также способствуют развитию нанотехнологий и биомедицины.

3.1. Схема экспериментальной установки для наблюдения направленного вперёд и назад вынужденного рассеяния света

В данной работе были подробно изучены процессы вынужденного рассеяния света (ВНКР и ВРМБ) в направлении вперед и назад в водных суспензиях различных частиц, таких как полистирол, диоксид кремния и другие [133]. Путем изменения концентрации суспензии можно было возбуждать вынужденные рассеяния различного вида.

Для исследования особенностей возбуждения вынужденного рассеяния использовались два источника лазерного излучения в одномодовом одночастотном режиме: рубиновый лазер, работающий в режиме модуляции добротности (длина волны генерации 694,3 нм, длительность импульса 20 нс, максимальная энергия в импульсе 0,4 Дж, ширина линии лазерного излучения составляла $\Delta\nu = 0,015 \text{ см}^{-1}$, расходимость 0,35 мрад), и вторая оптическая гармоника YAG:Nd³⁺ твердотельного лазера (длина волны генерации 532 нм, длительность импульса 10 нс, максимальная энергия в импульсе 30 мДж, ширина линии лазерного излучения составляла $\Delta\nu = 0,005 \text{ см}^{-1}$, расходимость до 10^{-4} рад).

Принципиальная схема эксперимента для наблюдения направленного вперед и назад вынужденного рассеяния света представлена на Рисунке 3.1. Лазерное излучение фокусировалось линзой (3) в кварцевую кювету (4) с исследуемой суспензией наночастиц. Полупрозрачные стеклянные пластины (2) использовались для направления световых пучков на регистрирующие системы. В данных экспериментах максимальная интенсивность электромагнитного излучения в фокальной плоскости линзы достигала порядка 10 ГВт/см^2 при использовании YAG:Nd³⁺ лазера, и порядка $1\text{--}2 \text{ ГВт/см}^2$ при использовании рубинового лазера. Сигнал, возникающий в кювете, и часть возбуждающего излучения вперед, проходящего через кювету, попадали в правый интерферометр Фабри-Перо (5) в виде приблизительно параллельного пучка света. Зеркало (10) позволяло регистрировать спектр возбуждающего света одновременно со спектром рассеяния

в обратном направлении. После интерферометров (5) сигналы рассеянного излучения регистрировались камерами (6). Энергия рассеянного излучения измерялась с использованием измерителей энергии (7): левого для измерения энергии рассеянного излучения в направлении назад и правого – в направлении вперед. Осциллограф (9) использовался для исследования характеристик возбуждающего излучения, таких как ширина и форма импульса и другие.

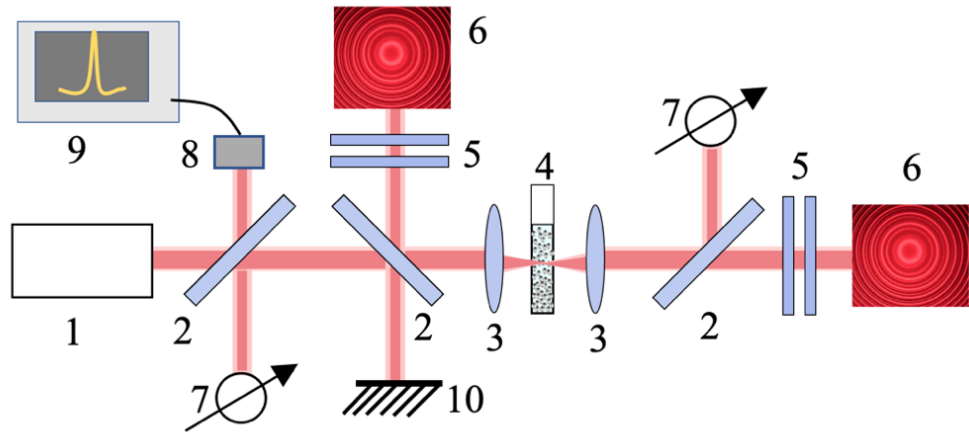


Рисунок 3.1. Схема экспериментальной установки для наблюдения направленного вперёд и назад вынужденного рассеяния света в водной суспензии: 1 — лазер; 2 — стеклянные пластины; 3 — линзы; 4 — кювета, заполненная водной суспензией частиц; 5 — интерферометры Фабри-Перо; 6 — камеры; 7 — измерители мощности излучения; 8 — фотодиод; 9 — осциллограф; 10 — диэлектрическое зеркало

Вынужденное рассеяние света, возбуждаемое в кювете, анализировалось в геометрии рассеяния как вперёд, так и назад с помощью интерферометров. Отраженный свет, проходя через параллельные зеркала интерферометра, создавал интерферограмму в виде концентрических колец. Интерферометр Фабри-Перо применяется в основном для измерения разницы в длинах волн с высокой точностью (порядка 10^{-3} – 10^{-2} от области дисперсии), а также для измерения ширины и формы спектральных линий. Формула для определения разности длин волн имеет следующий вид [134]:

$$d\lambda = \Delta\lambda \frac{\tilde{D}_{m,\lambda}^2 - \tilde{D}_{m,\lambda+\Delta\lambda}^2}{\tilde{D}_{m,\lambda}^2 - \tilde{D}_{m+1,\lambda}^2}, \quad (3.1)$$

Здесь $D_{m,\lambda}$ — диаметр интерференционного кольца порядка m , соответствующий длине волны λ , а $\Delta\lambda$ — область дисперсии интерферометра.

Расстояние между соседними кольцами соответствует области дисперсии, которая определяется расстоянием между зеркалами Фабри-Перо (базой интерферометра). Изменяя расстояние между зеркалами, можно было варьировать частотный диапазон, в котором регистрировались компоненты рассеяния. Область дисперсии интерферометра $\Delta\nu$ в волновых числах связана с его базой d соотношением: $\Delta\nu = 1/2d$. Разрешающая способность интерферометра Фабри-Перо $\delta\nu$ определяется коэффициентом отражения его зеркал ρ и его базой d : $\delta\nu = (1 - \rho)/6d\sqrt{\rho}$. Поскольку в данном исследовании изучалось вынужденное рассеяние в водных суспензиях частиц различных размеров и свойств, что приводило к существенным различиям частотных сдвигов рассеяния, область дисперсии изменялась в широком диапазоне от $0,2 \text{ см}^{-1}$ до $1,67 \text{ см}^{-1}$.

3.2. Вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна

Порог ВРМБ в воде в обратном направлении в присутствии наночастиц (в суспензиях) связан с концентрацией этих частиц. Например, в работе [135] было проведено экспериментальное исследование зависимости ВРМБ от концентрации частиц в суспензии наностержней золота при накачке узкополосным импульсным лазером с длиной волны 532 нм (см. Рисунок 3.2).

Видно, что пороговая энергия накачки для генерации ВРМБ становится выше при увеличении значения концентрации раствора пробы. ВРМБ исчезает, когда концентрация частиц превышает критическое значение. Для золотых наностержней с диаметром 13 нм и длиной 90 нм в водной среде, критическая концентрация частиц в суспензиях была порядка $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, изменяя концентрацию суспензии частиц, можно контролировать вероятность возникновения ВРМБ в воде в присутствии различных нано- и субмикронных частиц.

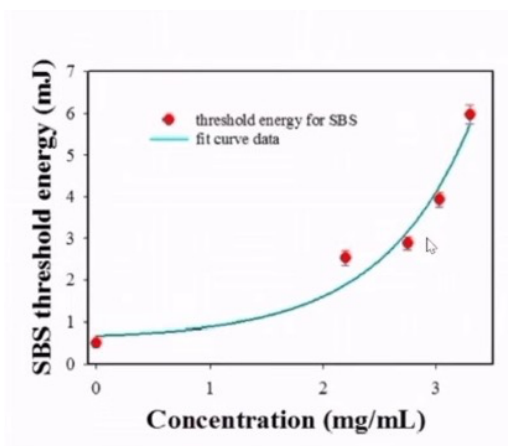


Рисунок 3.2. ВРМБ (назад) в зависимости от концентрации частиц в суспензии наностержней Au [135]

На Рисунке 3.3 приведены интерферограммы вынужденного рассеяния и соответствующие им оцифрованные спектры, наблюдаемые в направлении вперед в суспензиях частиц полистирола с размерами 100 нм (а) и 300 нм (б) при концентрации 10^{10} – 10^{12} cm^{-3} при возбуждении рубиновым лазером с длиной волны 694,3 нм.

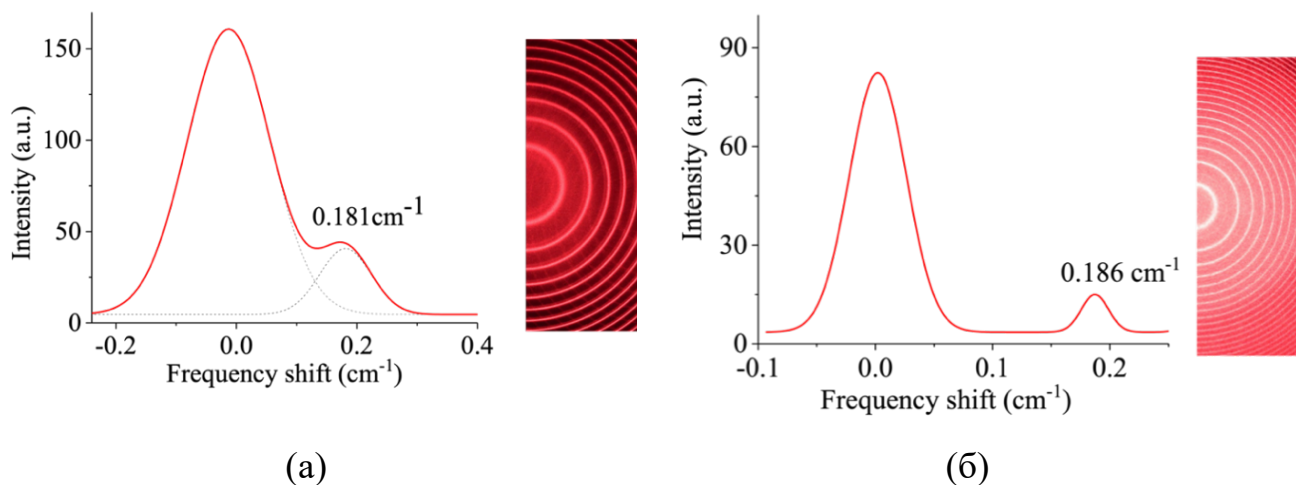


Рисунок 3.3. Спектр ВРМБ в суспензии полистирола 100 нм (а) и 300 нм (б), на вставках справа показаны соответствующие интерферограммы Фабри-Перо

Как видно из Рисунка 3.3, в спектрах рассеяния в суспензиях полистирола помимо пиков возбуждающего излучения были обнаружены пики,

соответствующие частотным сдвигам $0,181 \text{ см}^{-1}$ и $0,186 \text{ см}^{-1}$, частотный сдвиг которых близок к теоретически рассчитанному значению для бриллюэновского рассеяния в воде:

$$\Delta\nu_{\text{SBLS}} = 2n_{\text{ef}} \frac{s}{c\lambda_0} = \frac{2 \cdot 1.33 \cdot 150000}{3 \cdot 10^{10} \cdot 694,3 \cdot 10^{-7}} = 0,19 \text{ см}^{-1}, \quad (3.2)$$

где s — скорость распространения звука в воде; n_{ef} — показатель преломления воды, c — скорость света, λ_0 — длина волны возбуждающего излучения.

Коэффициент преобразования наносекундных импульсов рубинового лазера в ВРМБ достигает 13% при использовании наночастиц полистирола размером 100 нм и 7% для наночастиц размером 300 нм.

В результате в суспензиях наночастиц полистирола наблюдалось ВРМБ в прямом направлении.

Это явление также наблюдалось в присутствии других частиц, таких как диоксид кремния. На Рисунке 3.4 представлены спектры рассеянного излучения, направленного вперед и назад, для водной суспензии аморфных сферических наночастиц SiO_2 диаметром 100 нм с концентрацией $2,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, возбуждаемого второй гармоникой YAG:Nd^{3+} лазера с энергией импульса 9 мДж.

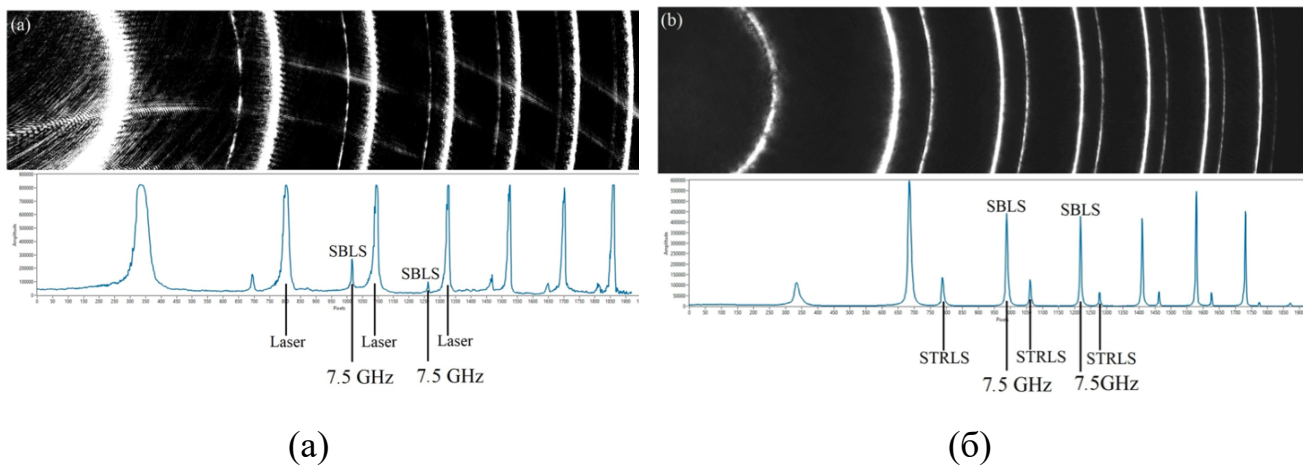


Рисунок 3.4. Спектры рассеянного излучения в водной суспензии частиц кварца диаметром 100 нм при геометрии рассеяния вперед (а) и назад (б). Цифры возле линий — сдвиг частоты в ГГц. L соответствует лазерной линии, SBLS — вынужденное рассеяние Манделъштама-Бриллюэна, STRLS — вынужденное тепловое рэлеевское рассеяние

На Рисунке 3.5 представлены спектры рассеяния, направленного вперед и назад, для водной суспензии аморфных сферических наночастиц SiO₂ диаметром 200 нм с концентрацией $2,9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, возбуждаемого второй гармоникой YAG:Nd³⁺ лазера с энергией импульса 26 мДж.

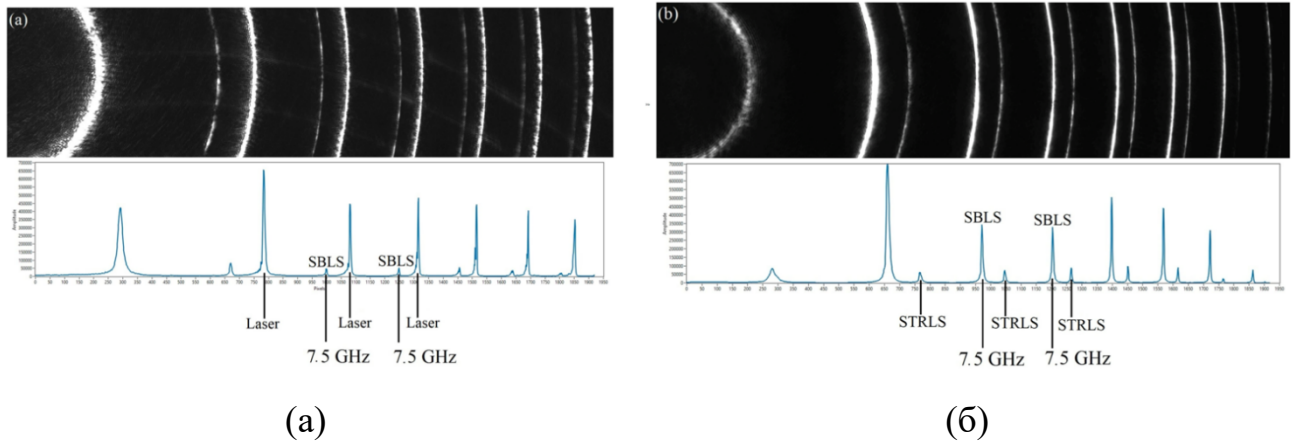


Рисунок 3.5. Спектр ВРМБ водной суспензии частиц кварца диаметром 200 нм при геометрии рассеяния вперед (а) и назад (б). Цифры возле линий — сдвиг частоты в ГГц. L соответствует лазерной линии, SBLS — вынужденное рассеяние Манделъштата-Бриллюэна, STRLS — вынужденное тепловое рэлеевское рассеяние

Как видно из Рисунков 3.4 и 3.5, для геометрии рассеяния назад (см. Рисунки 3.4б, 3.5б) наблюдаемые спектры содержат слабый пик, соответствующий вынужденному тепловому рэлеевскому рассеянию света, и относительно интенсивный стоксов пик, характерный для ВРМБ в воде. Для геометрии рассеяния вперед (см. Рисунки 3.4а, 3.5а), интенсивность лазера (L) выше стоксовой составляющей с тем же частотным сдвигом 7,5 ГГц ($0,25 \text{ см}^{-1}$), что и для пучка ВРМБ в направлении назад:

$$\Delta\nu_{\text{SBLS}} = 2n_{\text{ef}} \frac{S}{c\lambda_0} = \frac{2 \cdot 1,33 \cdot 150000}{3 \cdot 10^{10} \cdot 532 \cdot 10^{-7}} = 0,25 \text{ см}^{-1}. \quad (3.3)$$

Отсюда получаем смещение частоты стоксовой компоненты ВРМБ, которое совпадает со сдвигом частоты первой стоксовой компоненты, наблюдаемым как для геометрии рассеяния назад, так и для направления вперед (см. Рисунки 3.4 и 3.5).

Таким образом, в наших экспериментах (Рисунки 3.4 и 3.5) вынужденное рассеяние света на продольных акустических фонах воды в водной суспензии сферических наночастиц кварца с диаметрами 100 и 200 нм с частотным сдвигом 7,5 ГГц ($0,25 \text{ см}^{-1}$) наблюдалось как в направлении назад, так и в направлении вперед [133]. Эффективность преобразования составила $\sim 10\%$.

Следует отметить, что в спектрах рассеянного излучения в суспензиях наночастиц кварца наряду с линиями, соответствующими ВРМБ, наблюдались также линии, соответствующие вынужденному тепловому рэлеевскому рассеянию света.

Также исследовались ширины линий ВРМБ. На Рисунке 3.6 (а, б) представлены нормированные оцифрованные интерферограммы для геометрии рассеяния вперед (а) и назад (б) для ВРМБ в воде в присутствии сферических аморфных наночастиц SiO_2 близких размеров $D \approx 100$ нм при возбуждении гигантским импульсом YAG:Nd^{3+} лазера.

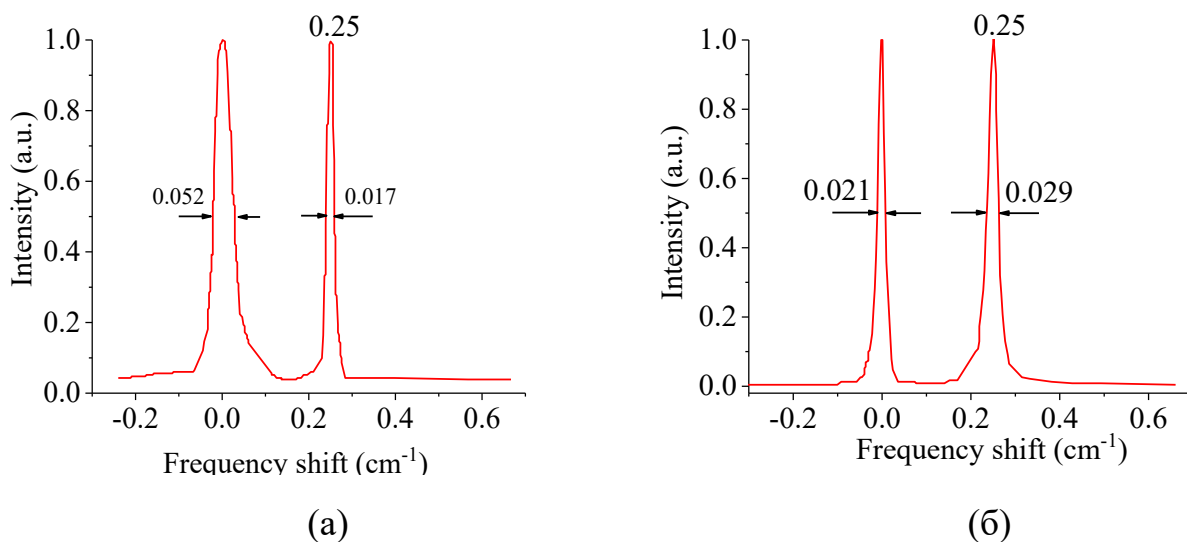


Рисунок 3.6. Нормированные спектры ВРМБ в суспензии сферических аморфных наночастиц SiO_2 размером 100 нм для геометрии рассеяния вперед (а) и назад (б)

Согласно представленным на Рисунке 3.6 данным, ВРМБ "вперед" характеризуется спектральной шириной в $0,017 \text{ см}^{-1}$, что меньше спектральной

ширины Рэлеевской компоненты ($0,052 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, ширина спектральной линии вынужденного теплового рэлеевского рассеяния света в направлении назад ($0,021 \text{ см}^{-1}$) оказывается меньше ширины спектральной линии ВРМБ ($0,029 \text{ см}^{-1}$). В результате, наименьшее значение спектральной ширины наблюдается для ВРМБ, направленного "вперед".

На Рисунке 3.7 представлены нормализованные оцифрованные спектры ВРМБ вперед для водной суспензии полистирола размером 100 нм и 300 нм при возбуждении рубиновым наносекундным лазером.

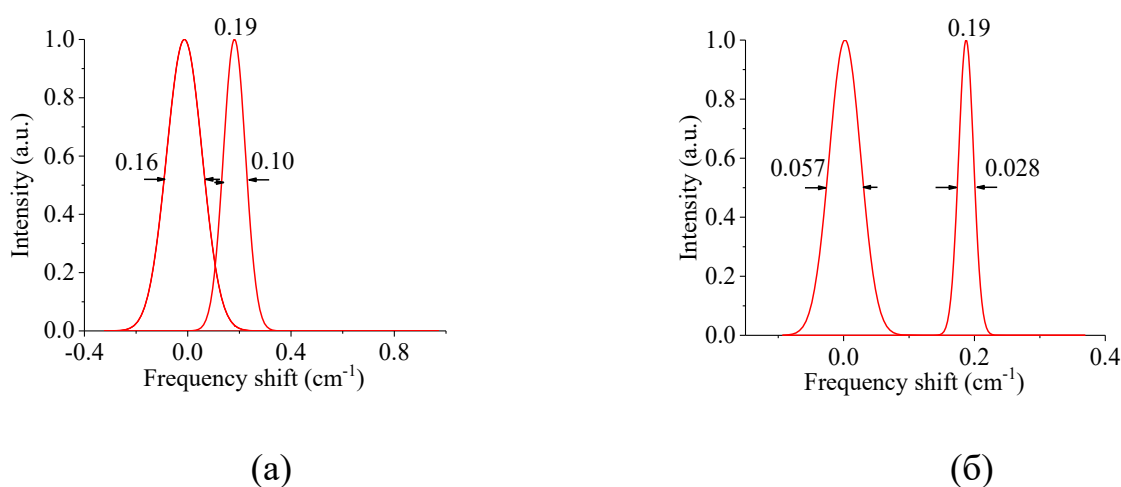


Рисунок 3.7. Нормированные оцифрованные интерферограммы спектра ВРМБ вперед в суспензии полистирола 100 нм (а) и 300 нм (б) при возбуждении рубиновым наносекундным лазером

В случае суспензии наночастиц полистирола диаметром 100 нм, ВРМБ характеризуется спектральной шириной $0,1 \text{ см}^{-1}$, что меньше спектральной ширины Рэлеевской компоненты ($0,16 \text{ см}^{-1}$). Для суспензии частиц полистирола размером 300 нм ширина спектральной линии ВРМБ в суспензии составила $0,028 \text{ см}^{-1}$, что также меньше, чем ширина спектра Рэлеевской компоненты ($0,057 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом, в суспензии частиц мы наблюдали ВРМБ в воде в направлении вперед, что отличается от традиционных результатов экспериментов, при которых ВРМБ было обнаружено только в обратном направлении. Это явление может быть объяснено обратной связью (см. 3.3).

3.3. Обратная связь

В оптике под обратной связью понимается процесс, при котором часть выходного сигнала системы или устройства возвращается в систему в качестве входного сигнала. Такая обратная связь играет важнейшую роль в управлении и влиянии на поведение оптических систем.

Одним из распространенных примеров оптической обратной связи являются лазерные системы. В лазере обратная связь возникает, когда часть излучаемого света отражается обратно в резонатор лазера. Эта обратная связь обеспечивает усиление и устойчивую генерацию когерентного света, что и обуславливает характерные свойства лазера. Обратной связью можно управлять с помощью зеркал или оптических элементов в резонаторе лазера для создания требуемых характеристик излучения и их стабильности.

Обратная связь тесно связана с низкопороговым возбуждением ВРМБ (см. Рисунок 3.8).

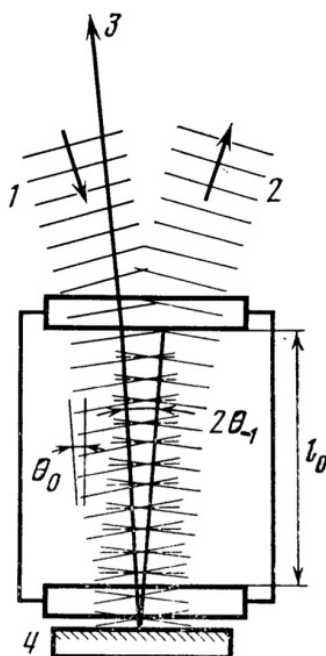


Рисунок 3.8. Экспериментальная установка: 1 — падающий световой луч, 2 — отраженный световой луч, 3 — направление генерации ВРМБ, 4 — зеркало [136]

Как показано на Рисунке 3.8 [136], при определенных условиях возбуждение ВРМБ происходит с помощью распределенной обратной связи, которая достигается за счет брэгговской дифракции излучения ВРМБ на пространственно-периодической решетке показателя преломления, образующейся в оптически нелинейной среде в результате интерференции падающего и отраженного от зеркала лучей. Интерференция создает в среде трехмерную фазовую решетку показателя преломления.

Механизм формирования распределенной обратной связи качественно можно объяснить следующим образом. Падающий (1) и отраженный (2) лазерные лучи интерферируют друг с другом в перекрывающихся областях. Т.к. показатель преломления среды связан с интенсивностью световой волны $n_E = n(1 + 1/2n_2|E|^2)$ в среде образуется трехмерная фазовая решетка показателя преломления с периодом $\lambda_0/2n\cos\theta_0$, где $2\theta_0$ — угол между падающим и отраженным лучом лазера в среде (см. Рисунок 3.8). Падающие и отраженные лучи с длиной волны $\lambda_{-1} = \lambda_0(1 + 2nv_s/c)$, где v_s — скорость звука в среде, а c — скорость света в вакууме, дифрагируют на полученной решетке. Условие Брэгга $\cos\theta_{-1} = (\lambda_0/\lambda_{-1})\cos\theta_0$ позволяет приближенно оценить угол θ_{-1} между направлением распространения излучения ВРМБ и нормалью к зеркалу θ_0 — угол, при котором возникает распределенная обратная связь. Более точную связь между углами θ_{-1} и θ_0 дает уравнение, учитывающее нелинейный фазовый сдвиг взаимодействующих волн и ограниченность области взаимодействия.

$$\theta_{-1} = \left[\theta_0^2 - 4n \frac{v_s}{c} + \frac{\lambda_0}{4nl} + \frac{\lambda_0}{4n\pi} (1 + r^2)(1 - |R_{-1}|^2) \left(h - \frac{g\Delta}{1+\Delta^2} \right) \right]^{1/2}. \quad (3.4)$$

Распределенная обратная связь, обеспечиваемая пространственно-периодической решеткой, обеспечивает более высокую спектральную избирательность по сравнению с другими механизмами обратной связи. Это позволяет генерировать одночастотное ВРМБ-излучение с высокой энергетической эффективностью и малой угловой расходимостью. В результате интерференции падающего и отраженного лучей в оптически нелинейной среде образуется пространственно-периодическая решетка показателей преломления.

Решетка действует как механизм обратной связи для генерации низкочастотного вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна с желаемыми свойствами, такими как одночастотная генерация, высокая энергетическая эффективность и низкая угловая расходимость.

Было обнаружено [137], что в случае слабой обратной связи порог ВРМБ может быть намного ниже порога обычного ВРМБ. Если поместить бриллюэновскую среду в оптический резонатор, генерация рассеяния Мандельштама-Бриллюэна возникает, если усиление стоксовой волны в обоих направлениях превышает её потери.

Геометрия такого взаимодействия представлена на Рисунке 3.9, где r_1 и r_2 — амплитудные коэффициенты отражения границы при $z = 0$ и $z = L$ соответственно. Граница при $z = L$ отражает лазерное поле, образуя встречную волну, распространяющуюся в направлении $-z$.

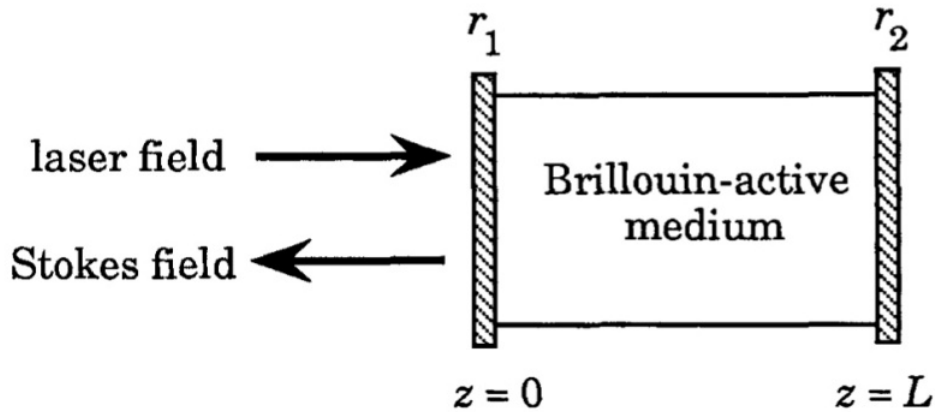


Рисунок 3.9. Схематическое изображение геометрии ВРМБ при наличии отражающих границ; r_1 и r_2 — амплитудные коэффициенты отражения [137]

Спектр мощности $\langle F_S^b * (0, \delta) F_S^b(0, \delta) \rangle$ обратного поля Стокса равен:

$$\langle F_S^b * (0, \delta) F_S^b(0, \delta) \rangle = \frac{4\pi k_B T}{nvA} \frac{[e^{|\mathcal{L}|^2 G_{eff}} - 1] \left[\frac{2\alpha L_{eff}}{\mathcal{L} G_{eff}} + e^{-2\alpha L} \right]}{\left| 1 - r_1 r_2 \exp \left[\frac{1}{2} \mathcal{L} G_{eff} - 2\alpha L + i(\phi - 2\delta T_t) \right] \right|^2}, \quad (3.5)$$

где $G_{eff} = g_0 I_1 L_{eff}$ — эффективный однопроходный коэффициент усиления Бриллюэна за счет распространения лазерного поля вперед в резонаторе, $g_0 =$

$32\pi k \wedge / nc\Gamma$ – коэффициент усиления ВРМБ, $I_l = (nc/8\pi)|E_l(0)|^2$ — входная интенсивность лазера, $L_{eff} = [1 - \exp(-2\alpha L)]$ — эффективная длина взаимодействия, $T_t = nL/c$ — время прохождения света через среду, ϕ — относительная расстройка ближайшей продольной моды резонатора от центра спектральной линии Бриллюэна (например, $\phi = \pm\pi$ соответствует ситуации, когда пик спонтанного спектра Бриллюэна лежит точно между двумя модами резонатора), $\mathcal{L} = (1 - i2\delta/\Gamma)^{-1}$ и $g = \mathcal{L}g_0$. При ограничении $\alpha, r_1, r_2 \rightarrow 0$ спектр сводится к суженному по коэффициенту усиления спектру, соответствующему обычному ВРМБ. Неустойчивость порога генерации рассеяния Мандельштама-Бриллюэна, возникает, когда знаменатель правой части уравнения (3.5) обращается в нуль. Полагая равной нулю как действительную, так и мнимую часть слагаемого в скобках по абсолютной величине, находим, что пороговый коэффициент усиления и частота колебаний определяются выражениями:

$$G_{eff}^{th} = [4\alpha L - 2 \ln(r_1 r_2)] \left\{ 1 + \left[\frac{\phi}{\Gamma T_t - 2\alpha L + \ln(r_1 r_2)} \right]^2 \right\}$$

$$\text{и } \frac{\delta_{th}}{\Gamma} = - \frac{\phi}{2 [\Gamma T_t - 2\alpha L + \ln(r_1 r_2)]} . \quad (3.6)$$

В случае, когда резонатор достаточно длинный и многие моды резонатора лежат ниже кривой усиления Бриллюэна ($\Gamma T_t \gg 1$), частота колебаний находится примерно на пике линии Бриллюэна ($\delta_{th} \sim 0$). Тогда порог генерации лазера определяется выражением:

$$G_{eff}^{th} = 4\alpha L - 2 \ln(r_1 r_2). \quad (3.7)$$

Таким образом, даже при малых значениях отражательной способности (например, $|r_1 r_2|^2 = 10^{-4}$) и малом поглощении, даже при слабой обратной связи порог генерации может быть существенно ниже, чем у обычного ВРМБ.

Помимо снижения порога, обратная связь может также вызывать ВРМБ в направлении возбуждающего излучения (вперед). В главе 3.2 было продемонстрировано ВРМБ в направлении вперед, наблюдаемое в суспензиях частиц кремнезема и полистирола. Было показано экспериментально, что при

определенных условиях ВРМБ можно наблюдать не только в обратном, но и в прямом направлении со сдвигом частоты, соответствующим первой стоксовой компоненте ВРМБ. В случае ВРМБ бегущие акустические волны в диэлектрической среде обычно распространяются в направлении назад. Это связано с законами сохранения энергии и условиями фазового синхронизма в процессах ВРМБ, а также с равенством нулю энергии акустических фононов при $k=0$.

ВРМБ в направлении вперед происходит, когда существует обратная связь между звуковыми волнами или колебаниями частиц в среде. Процесс рассеяния можно понять с точки зрения сохранения импульса. Акустические волны представляют собой виртуальные решетки или периодические модуляции показателя преломления среды. Эта модуляция показателя преломления приводит к пространственным изменениям фазы и интенсивности рассеянного света. Рассеянный свет перенаправляется вперед за счет акустической обратной связи, создаваемой частицами. При прямом ВРМБ исходная оптическая волна накачки взаимодействует с акустической волной в среде, создавая стоксовы световые волны, а также акустические волны.

Эти стоксовы световые волны распространяются через среду и могут отражаться обратно, чтобы снова взаимодействовать с исходной волной оптической накачки. Этот процесс отражения и взаимодействия образует петлю обратной связи. Через петлю обратной связи можно получить усиление прямого ВРМБ, так что генерация стоксовских световых волн может быть значительно увеличена.

ВРМБ в прямом направлении в суспензиях частиц кремнезема можно объяснить микроскопически, приняв во внимание процесс двухфотонного поглощения. Концентрация используемых водных суспензий твердотельных наночастиц 10^{10} – 10^{11} см⁻³, следовательно, среднее расстояние между частицами составляет около 5–15 мкм. При таких концентрациях и диаметрах частиц можно

рассматривать плоские монохроматические волны в квазиоднородной оптической среде.

Есть два основных требования для генерации вынужденного рассеяния. Одним из них является наличие начальных затравочных сигналов, которые обычно обеспечиваются спонтанным рассеянием света, а другим является механизм положительной обратной связи, который приводит к резкому увеличению числа фотонов накачки и, соответственно, к увеличению эффективности преобразования. Физическая модель обратной связи, обеспечиваемая индуцированной брэгговской решёткой, была принята для объяснения генерации вынужденного Рэлеевского-Брэгговского рассеяния в многофотонной поглощающей молекулярной среде [138, 139]. Если интенсивность накачки выше определенного порогового уровня, так что общее усиление для обратно рассеянного луча значительно превышает общие потери из-за различных механизмов затухания (включая поглощение, рассеяние в боковом направлении и многократное рассеяние), то рассеяние Ми в конечном итоге станет вынужденным рассеянием. Здесь мы рассматриваем только взаимодействие и передачу энергии между пучком обратного рассеяния и прямым пучком накачки, потому что только в этом случае эффективная длина взаимодействия (эффективная длина усиления) может быть максимальной. Это же соображение используется для объяснения генерации обратного ВРМБ с помощью сфокусированного лазерного луча накачки.

Наночастицы аморфного кварца характеризуются присутствием полосы поглощения в ближнем ультрафиолетовом диапазоне (380 нм). В результате при их облучении интенсивным импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 нм происходит достаточно эффективное двухфотонное поглощение возбуждающего излучения в отдельных наночастицах аморфного SiO_2 . Вследствие этого происходит формирование неоднородного распределения температуры в воде, в области распространения возбуждающего излучения. Решётка показателя преломления, индуцированная локальным разогреванием наночастиц в результате двухфотонного поглощения приводит к известному эффекту теплового

рэлеевского рассеяния света [140-142], распространяющегося назад с несмещённой частотой. Если коэффициент поглощения α превышает критическое значение, обратное ВРМБ будет сильно подавлено и вынужденное тепловое рэлеевское рассеяние будет доминировать.

Соответственно, при накачке волной вынужденного теплового рэлеевского рассеяния, распространяющегося назад, на продольных акустических волнах воды возникает ВРМБ вперёд (попутно с исходным возбуждающим излучением лазера). ВРМБ вперёд оказывается остро направленным, с расходимостью, близкой к расходимости возбуждающего излучения. При этом коэффициент преобразования для вперёд составлял $\sim 10\%$.

Даже в случае малых коэффициентов поглощения, например, в суспензии частиц полистирола, в обратном рассеянии преобладает ВРМБ, но благодаря слабой обратной связи при понижении порога все еще можно наблюдать ВРМБ в прямом направлении. Обсуждаемый механизм формирования тепловой решётки показателя преломления допускает также четырехволновое смешение и обращение волнового фронта пучка стоксовой компоненты ВРМБ, которая отражается нелинейным зеркалом строго в направлении попутно накачке, сохраняя малую расходимость.

Контур обратной связи обеспечивает среду нелинейного усиления, которая повышает вероятность возникновения явления прямого ВРМБ. При правильном проектировании и управлении параметры и свойства контура обратной связи можно настроить для оптимизации прямого ВРМБ, например, для увеличения эффективности преобразования света и усиления.

В прямом ВРМБ эффект обратной связи достигается за счет спонтанного рассеяния и взаимодействия световых и звуковых волн. Этот эффект обратной связи делает передачу энергии между оптической волной накачки и стоксовой световой волной более эффективной, тем самым увеличивая генерацию и интенсивность стоксовой световой волны.

Эффективность ВРМБ в прямом направлении зависит от нескольких факторов, включая плотность и размер рассеивающих частиц, интенсивность и частоту падающего света, а также свойства среды. Оптимизируя эти параметры и используя резонансные условия, можно улучшить процесс рассеяния.

3.4. Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние

Как уже упоминалось ранее, концентрация суспензии частиц оказывает влияние на порог ВРМБ. При высокой концентрации, особенно когда концентрация частиц превышает критическое значение, возможно избежать ВРМБ, и в суспензиях частиц наблюдается только ВНКР. Было экспериментально исследовано ВНКР в суспензиях частиц полистирола с размерами от 100 до 500 нм. В качестве примера, на Рисунке 3.10 приведены спектры ВНКР, полученные для водной суспензии наночастиц полистирола размером 100 нм с концентрацией $1,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и 300 нм с концентрацией $1,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при возбуждении рубиновым лазером с длиной волны 694,3 нм; на вставке справа показана соответствующая интерферограмма Фабри-Перо.

Для возбуждения ВНКР, излучение рубинового лазера ($\lambda = 694,3 \text{ нм}$, $\tau = 20 \text{ нс}$, $E_{\text{max}} = 0,3\text{--}0,4 \text{ Дж}$, $\Delta\nu = 0,015 \text{ см}^{-1}$, расходимость $0,35 \cdot \text{мрад}$) фокусировалось внутрь кварцевой кюветы с исследуемой суспензией частиц. Для регистрации спектров ВНКР были использованы интерферометры Фабри-Перо с различными базами. Область дисперсии составляла от $0,2 \text{ см}^{-1}$ до $0,833 \text{ см}^{-1}$.

В результате анализа спектров помимо возбуждающей компоненты были обнаружены две ярко выраженные компоненты низкочастотного комбинационного рассеяния, соответствующие дышащей ($l = 0$) и квадрупольной ($l = 2$) сфероидальным модам собственных акустических частот наночастиц. Пики со спектральными сдвигами частоты $0,328 \text{ см}^{-1}$ и $0,662 \text{ см}^{-1}$ соответствуют квадрупольной ($l = 2$) и радиальной ($l = 0$) модам колебаний в суспензии наночастиц размером 100 нм, что совпадает с теоретически рассчитанными значениями для

этих типов мод. Было получено также хорошее совпадение для частиц других размеров.

Интенсивности соответствующих компонент в спектре свидетельствуют о том, что эффективность преобразования ВНКР очень высока. В этих экспериментах максимальная эффективность преобразования энергии накачки света в ВНКР достигала 51% для частиц полистирола размером 100 нм и 57% для частиц полистирола размером 300 нм, что намного больше, чем при ВРМБ. Таким образом, метод ВНКР, благодаря своей высокой эффективности преобразования с частотным сдвигом в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах, помимо спектральных приложений может использоваться в качестве источника бигармонической накачки. При возбуждении ВНКР предъявляются высокие требования к монодисперсности исследуемых частиц, разброс размеров которых обычно составляет не менее 10%, причем монодисперсность частиц влияет также на ширину линии и эффективность преобразования рассеяния, так что ВНКР может быть использовано и для изучения монодисперсности нано- и субмикронных частиц.

На Рисунке 3.10 представлены спектры ВНКР суспензий наночастиц полистирола размером 100 и 300 нм.

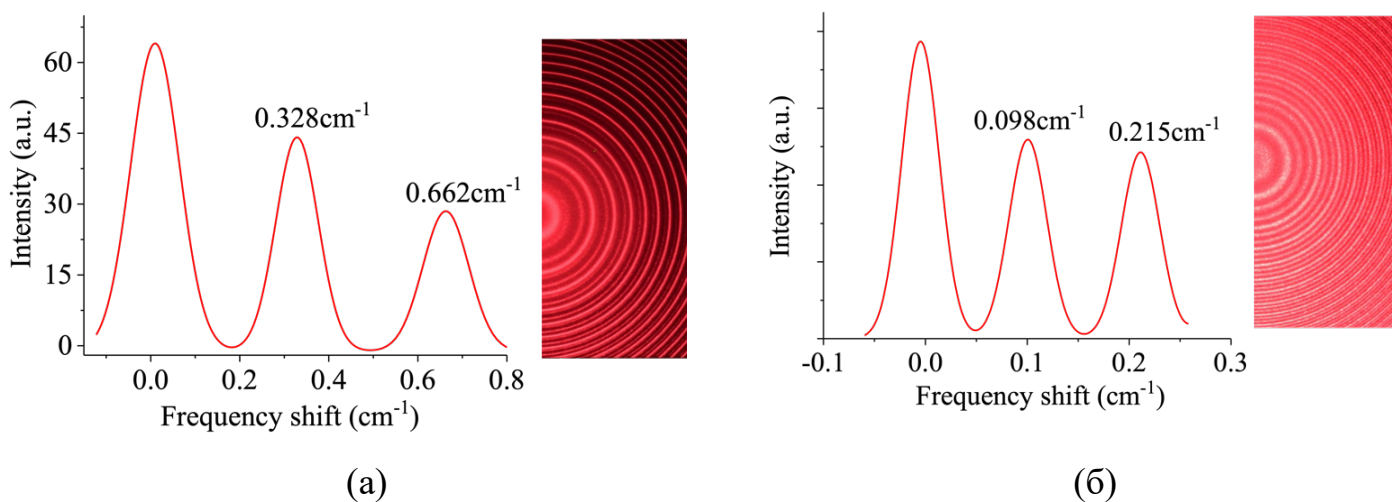


Рисунок 3.10. Спектр ВНКР в суспензии полистирола 100 нм (а) и 300 нм (б), на вставках показаны соответствующие интерферогаммы Фабри-Перо

На Рисунке 3.11 показана экспериментально измеренная зависимость сдвига частоты ВНКР от размера сферических частиц полистирола в водной суспензии. Как видно из Рисунка 3.11, значение собственной частоты линейно и положительно коррелирует с обратным размером частиц полистирола. Оба экспериментально полученных сдвига частоты ($l=0, 2$) ВНКР совпадают с расчетными значениями, полученными с помощью теории Лэмба. Таким образом, ВНКР является довольно эффективным методом исследования размера и монодисперсности частиц, а также их взаимодействия с электромагнитным излучением.

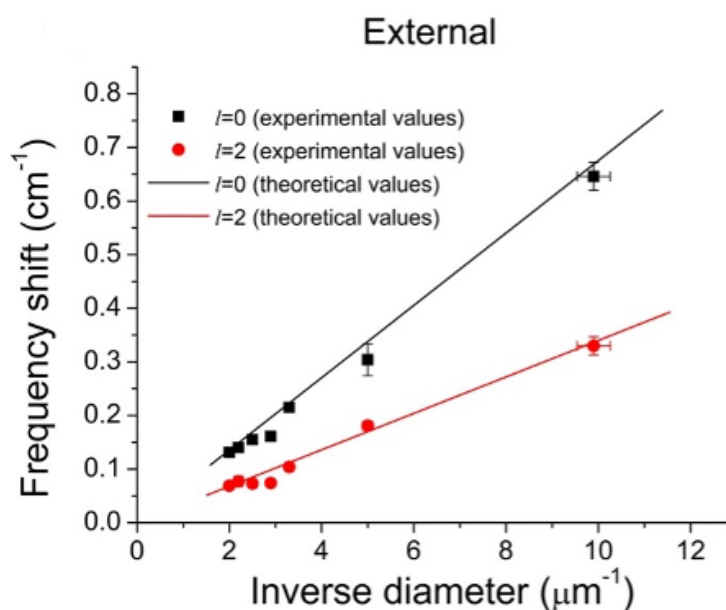


Рисунок 3.11. Зависимость сдвига частоты внешнего ВНКР от размера сферических частиц полистирола в водной суспензии

Влияние размера частиц на сдвиг частоты является очевидным, однако размер также оказывает влияние на эффективность преобразования. В качестве примера на Рисунке 3.12 приводится зависимость коэффициента преобразования возбуждающего излучения в низкочастотное комбинационное рассеяние ($l=2$). Согласно теории Ми, интенсивность рассеяния сферических частиц связана с их размером. В ходе эксперимента была проанализирована средняя эффективность преобразования спектров, полученных при одинаковой мощности лазерного возбуждения, и обнаружено, что интенсивность связана с размером частиц и

соответствует расчетам теоретического моделирования, описанным в литературе [143].

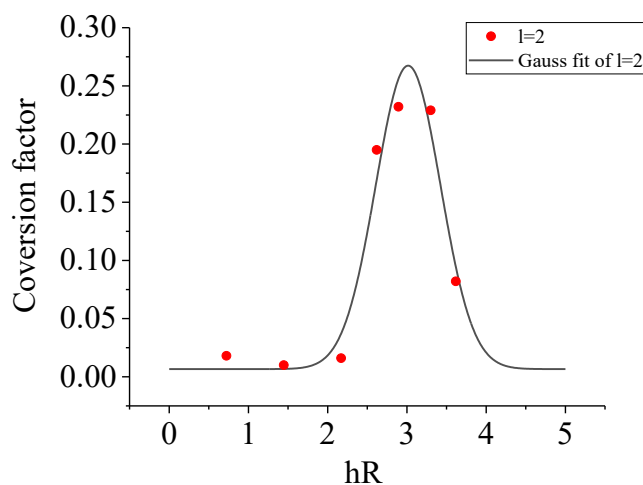


Рисунок 3.12. Зависимость коэффициента преобразования возбуждающего излучения в низкочастотное комбинационное рассеяние ($l=2$), где h — радиальный волновой вектор, R — радиус частиц

Таким образом, вероятность возбуждения ВРМБ регулировалась путем изменения концентрации суспензии частиц, при этом как ВНКР и ВРМБ исследовались отдельно в суспензиях различных нано- и субмикронных частиц. Обнаружено, что ВРМБ возникает в направлении вперед благодаря явлениям обратной связи, обладает частотой сдвига, сравнимой с частотой обратного ВРМБ, но с гораздо меньшей шириной линии. ВНКР проявляет высокую эффективность преобразования, которая зависит от размера и монодисперсности частиц. Это делает его эффективным спектроскопическим методом для диагностики субмикронных и наноразмерных систем.

Выводы по Главе 3

Для возбуждения вынужденных рассеяний света использовались следующие источники излучения: рубиновый лазер (длительность импульса 20 нс, длина волны генерации 694,3 нм) и вторая оптическая гармоника YAG:Nd³⁺ лазера

(длительность импульса 10 нс, длина волны генерации 532 нм). Спектры рассеяния регистрировались с помощью интерферометров Фабри-Перо с различными базами.

В водных суспензиях наночастиц полистирола размером 100 и 300 нм и в водной суспензии наночастиц диоксида кремния размером 200 нм с концентрацией 10^{10} – 10^{12} см⁻³ в спектре рассеянного излучения наблюдаются линии с частотными сдвигами, близкими к теоретически рассчитанным значениям для рассеяния Мандельштама-Бриллюэна в воде. Рассеяние наблюдается как в направлении назад, так и в направлении вперед. Максимальная эффективность преобразования возбуждающего излучения в ВРМБ составляет 10%.

Ширина линии ВРМБ в направлении вперед меньше ширины линии Релеевского рассеяния и меньше ширины линии ВРМБ в направлении назад.

Возбуждение ВРМБ вперед можно объяснить обратной связью, обусловленной появлением тепловой решетки, возникающей в суспензии вследствие поглощения света в наночастицах. Эффект появляется при достижении определенной концентрации наночастиц в суспензии.

При достижении определенной критической концентрации суспензии ВРМБ не наблюдается, возбуждается только вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние. Критическая концентрация различна для наночастиц различного состава и размера. Максимальная эффективность преобразования энергии накачки в ВНКР достигала 51% для частиц полистирола размером 100 нм и 57% для частиц полистирола размером 300 нм, что намного больше, чем при ВРМБ.

Глава 4. Внутррезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние как метод исследования субмикронных и наноразмерных частиц

Внутррезонаторная лазерная спектроскопия представляет собой метод лазерной спектроскопии, в котором исследуемое вещество помещают внутрь резонатора лазера с широкой спектральной полосой генерации. Внутррезонаторные устройства выигрывают от многократных проходов между зеркалами, что значительно улучшает их эффективность. Как было упомянуто ранее, ВНКР является методом с широкими перспективами применения, однако его применение ограничено высоким порогом интенсивности и низкой вероятностью возникновения. В данной работе используется схема внутррезонаторного возбуждения с оптической обратной связью, что позволяет снизить порог интенсивности возбуждающего лазерного излучения и повысить эффективность преобразования. Таким образом, этот метод может эффективно улучшить перспективы практического применения ВНКР.

4.1. Схемы экспериментальных установок для возбуждения и регистрации внутррезонаторного вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния

Для сравнения внешней и внутррезонаторной генерации ВНКР мы использовали экспериментальные установки (см. Рисунок 4.1), позволяющие возбуждать внешние (а) и внутррезонаторные (б) спектры ВНКР в водной суспензии монодисперсных сферических частиц и регистрировать их с помощью интерферометра Фабри-Перо [144].

Для возбуждения ВНКР использовался одноимпульсный рубиновый лазер (диаметр луча 4 мм, $\lambda = 694,3$ нм, $\tau = 20$ нс, $E_{\max} = 0,3-0,4$ Дж, $\Delta\nu = 0,015$ см⁻¹,

расходимость $0,35 \cdot \text{мрад}$). Достаточно узкая спектральная линия $\Delta\nu = 0,015 \text{ см}^{-1}$ позволяла регистрировать спектральные смещения, соответствующие собственным акустическим колебательным модам частиц. Входная электрическая энергия ламп накачки составляла $\sim 1 \text{ кДж}$, а энергия выходного импульса — $0,3 \text{ Дж}$ при использовании криптоцианинового модулятора.

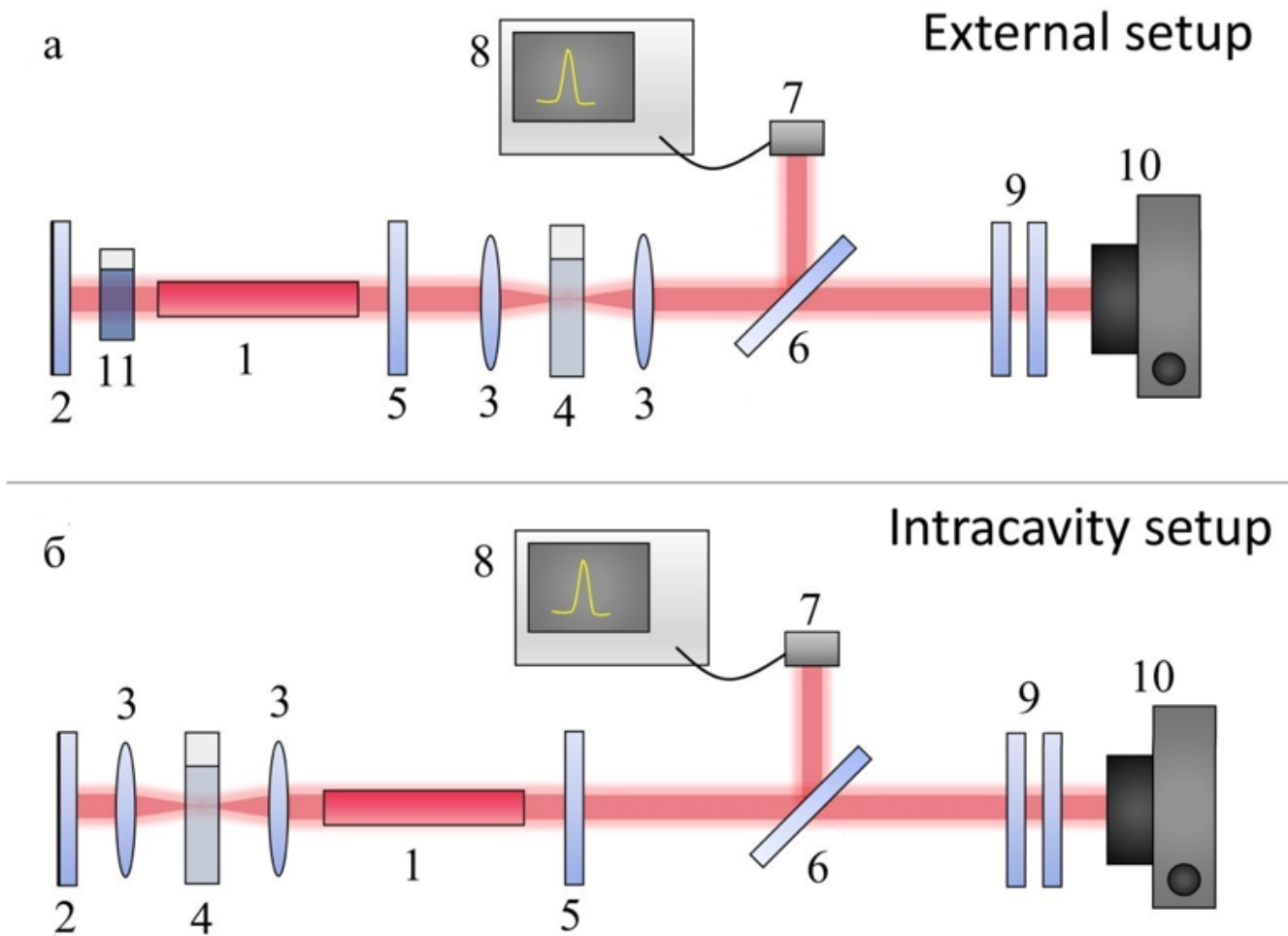


Рисунок 4.1. Схемы экспериментальных установок для возбуждения и регистрации внешнего (а) и внутрирезонаторного (б) ВНКР в водной суспензии монодисперсных сферических частиц: 1 — кристалл рубина, 2 — непрозрачное зеркало (95%); 3 — линзы; 4 — кювета, заполненная водной суспензией частиц; 5 — выходное зеркало (10%); 6 — стеклянная пластина; 7 — фотодиод; 8 — осциллограф; 9 — интерферометр Фабри-Перо; 10 — цифровая фотокамера; 11 — кювета с раствором красителя криптоцианина в качестве насыщающегося поглотителя

При внешней конфигурации лазерное излучение фокусировалось линзой (3) с фокусным расстоянием 5 см внутрь оптической кюветы (4) с исследуемой суспензией. Возникающий в кювете (4) внешний сигнал ВНКР и часть возбуждающего излучения, проходящего через вторую линзу (справа), попадали на интерферометр Фабри-Перо (9) в виде приблизительно параллельного света. Свет, отраженный от параллельных зеркал интерферометра, формирует интерферограмму в виде концентрических колец. Часть излучения светоделительной пластиной (6) направлялась на лавинный диод (7), подключенный к осциллографу (8) для регистрации временной динамики возбуждающего излучения. Осциллограф используется для того, чтобы убедиться, что возбуждающее излучение представляет собой одиночный импульс.

Кювета с криптоцианином использовалась в качестве пассивного модулятора добротности для регистрации внрезонаторного ВНКР. Во внешней конфигурации для образцов регистрировали ВНКР, находили пороги возбуждения и контролировали отсутствие других видов вынужденного рассеяния, особенно ВРМБ.

Для возбуждения и регистрации спектров внутррезонаторного вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния кювета с суспензией (4) помещалась внутрь лазерного резонатора вместо модулятора с криптоцианином. Эксперименты проводились с фокусировкой и без фокусировки излучения линзами (3) в кюветы (4) с суспензией внутри резонатора.

В этом случае осциллограф использовался для регистрации формы и длительности внутррезонаторного сигнала, возникающего в кювете при внутррезонаторном ВНКР. Интерферограммы свободной генерации рубинового лазера также регистрировались при удалении как модулятора с криптоцианином, так и кюветы (4).

4.2. Внутриврезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние

Как мы уже упоминали ранее, комбинационное рассеяние исследует оптические фононы, локализованные колебания на уровне молекулярной связи, в то время как бриллюэновское рассеяние происходит на акустических волнах, соответствующих акустическим фононам. В случае наносфер возникают колебательные моды с частотой, обратно пропорциональной размеру системы, как это было показано с помощью модели Лэмба. Эти моды описываются механическими свойствами материала, зависящими от скорости звука. В этом случае измеряемые частоты не зависят от конфигурации эксперимента.

В 1882 году Лэмбом была решена общая задача для свободной упругой сферы. В этой работе он показал, что результатом решения уравнения движения для сферы со свободной границей являются два типа колебательных мод: сферические и торсионные, описываемые орбитальным квантовым числом и номером гармоники. В этой задаче сфероидальные моды колебаний связаны с изменением объема и/или формы сферы, в отличие от торсионных мод, которые не связаны с радиальным смещением. При комбинационном рассеянии только две сфероидальные моды являются активными [145]: радиальные (или сферические) моды ($l = 0$) и квадрупольные моды ($l = 2$). Деполяризация, вызываемая этими модами колебаний, различна, что позволяет их различать. Дышащая мода не деполяризует рассеянный свет, в отличие от квадрупольного режима, где он полностью деполяризуется. Согласно расчету собственных частот колебаний шара частота квадрупольного режима колебаний ниже частоты радиального режима колебаний.

Далее было расширено использование модели для случая, когда сфера окружена упругой матрицей или жидкостью. Результаты этих исследований показали отличное соответствие экспериментам по ВНКР для различных наносистем. С использованием этих методов были получены дисперсионные

соотношения для сферических мод колебаний наночастиц SiO_2 и полистирола, поскольку спектры ВНКР разрешаются только для этого типа мод.

Исследования внутрирезонаторного ВНКР проводились на установке, принципиальная схема которой показана на Рисунке 4.1б. Получаемые спектры регистрировались с помощью интерферометра Фабри-Перо.

В случае свободной генерации на интерферограмме наблюдается единственная система колец. Когда интенсивность лазерного излучения превышает пороговое значение, появляется дополнительная система более тонких колец, что является результатом взаимодействия света с акустическими колебаниями наночастиц. Частотный сдвиг, соответствующий этим кольцам, определяется собственными частотами акустических колебаний наночастиц и сопоставим с частотным сдвигом соответствующего внешнего ВНКР. При наличии линзы, помещенной внутрь лазерного резонатора (3), концентрация суспензии, необходимая для наблюдения ВНКР, ниже, чем в безлинзовом случае, но требования к положению кюветы выше, т.е. излучение должно быть сфокусировано строго на центр кюветы. Добавление или отсутствие линзы не влияет на сдвиг частоты.

На Рисунке 4.2 представлены оцифрованный спектр и интерферограмма Фабри-Перо внутрирезонаторного ВНКР в водной суспензии сферических наночастиц SiO_2 размером 360 нм.

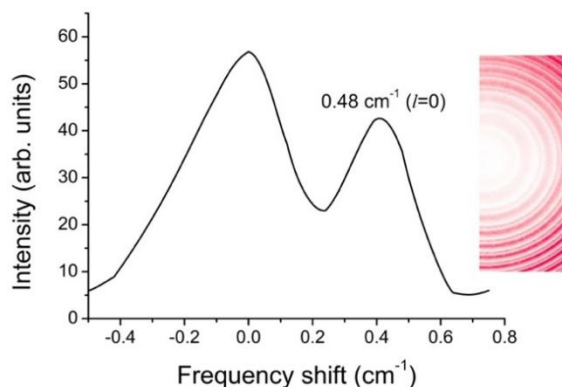


Рисунок 4.2. Спектр внутрирезонаторного ВНКР в суспензии SiO_2 размером 360 нм, на вставке справа показана соответствующая интерферограмма Фабри-Перо

Зарегистрирована составляющая со спектральным сдвигом $0,438 \text{ см}^{-1}$, соответствующая радиальной моде колебаний частицы ($l = 0$), что хорошо согласуется с расчетным значением ($0,42 \text{ см}^{-1}$).

На Рисунке 4.3 представлены спектры внутрирезонаторного вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния для частиц полистирола диаметром 200 нм. Компоненты со спектральными сдвигами $0,34 \text{ см}^{-1}$ и $0,17 \text{ см}^{-1}$ соответствуют радиальной ($l = 0$) и квадрупольной ($l = 2$) модам колебаний соответственно и совпадают с расчетными значениями для этих типов мод. Концентрация частиц в суспензиях полистирола с размером частиц 200 нм была $10^{12}/\text{см}^3$ соответственно, при таких концентрациях в исследуемом частотном интервале возбуждалось только ВНКР. При внутрирезонаторном случае радиальная и квадрупольная моды не наблюдались одновременно в ходе эксперимента.

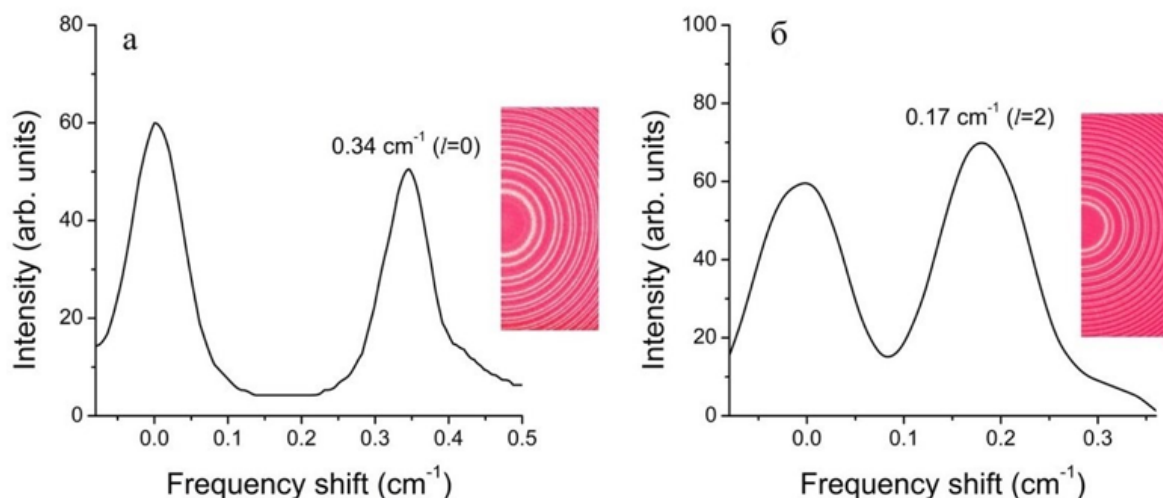


Рисунок 4.3. Спектры внутрирезонаторного ВНКР в суспензии полистирола размером 200 нм, соответствующие компоненты: а — радиальная мода колебаний частицы ($l = 0$), б — квадрупольная мода колебаний частицы ($l = 2$)

При проведении внутрирезонаторного эксперимента ВНКР было обнаружено, что частотный сдвиг практически такой же, как во внерезонаторном случае. Однако во внутрирезонаторном ВНКР по сравнению с внерезонаторным снижается порог

возбуждения рассеяния, повышается вероятность наблюдения ВНКР и увеличивается коэффициент преобразования до 56%.

Мы также провели исследование ширины линии внутривибрационного ВНКР. На Рисунке 4.4 представлены нормализованные оцифрованные интерферограммы внутривибрационного ВНКР для сферических аморфных наночастиц полистирола размером 200 нм. Как видно из Рисунка 4.4, ширина спектра вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния составляет $0,104 \text{ см}^{-1}$, что практически совпадает с шириной спектра лазерной линии $0,10 \text{ см}^{-1}$.

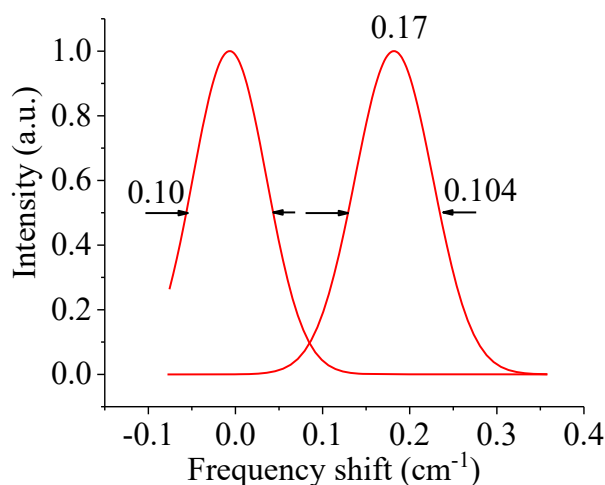


Рисунок 4.4. Нормированные оцифрованные интерферограммы для спектра внутривибрационного ВНКР ($l = 2$) в суспензии полистирола 200 нм при возбуждении рубиновым наносекундным лазером

4.3. Зависимость сдвига вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния от размера частиц

Если мы рассмотрим наночастицу как свободную упругую сферу, мы можем определить её собственные частоты колебаний. В случае частицы со свободной границей, частота моды связана с её размером D упрощенным соотношением $\nu \approx D^{-1}v_l$, где v_l — скорость звука. Для частиц, с формой близкой к сферической, расчетные частоты соответствуют экспериментальным значениям. В нашем исследовании мы наблюдали это явление в синтетических опаловых матрицах,

которые состоят из глобул кремнезема [146]. Наиболее подробно синтетические опаловые матрицы, или глобулярные фотонные кристаллы, были изучены в [147]. В работах [148, 149] также затрагиваются вопросы, связанные со спектрами рассеяния фотонных кристаллов.

На Рисунке 4.5 представлены экспериментально измеренные сдвиги частот и их теоретически рассчитанные значения, соответствующие сферическим частицам полистирола различных размеров для внешнего и внутриврезонаторного ВНКР.

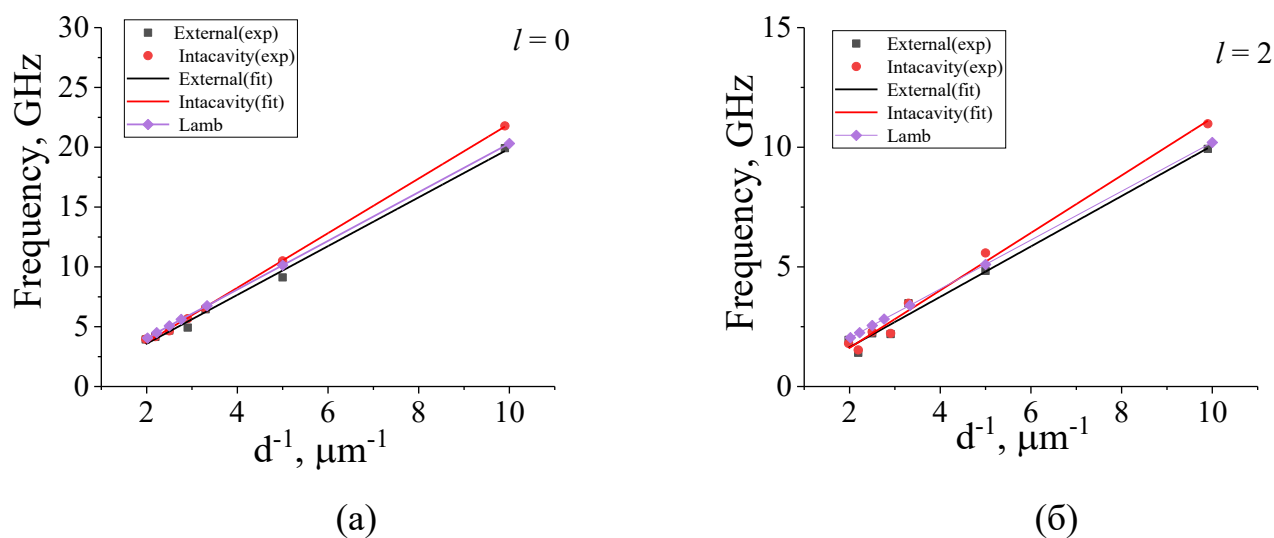


Рисунок 4.5. Экспериментальная и теоретическая зависимость сдвига частот внешнего и внутриврезонаторного ВНКР от размера сферических частиц полистирола в водной суспензии: $l = 0$ (а) и $l = 2$ (б)

Согласно модели упругой сферы Лэмба, частоты колебаний сферической частицы обратно пропорциональны диаметру частиц. Как видно из этого Рисунка, значение собственной частоты определенной акустической моды (определяемой квантовым числом орбитального углового момента l) линейно и положительно коррелирует с обратным размером частиц. Отклонение формы наночастиц от сферической и влияние среды и окружающих наночастиц могут приводить к небольшому различию между экспериментальными и теоретическими значениями частотных сдвигов ВНКР. При этом сдвиги частот внерезонаторного и внутриврезонаторного ВНКР практически одинаковы.

Теоретические и расчетные значения собственных частот для различных размеров частиц полистирола, а также их стандартные отклонения, приведены в Таблице 3.

Таблица 3.

Сравнение экспериментальных значений и теоретических расчетов собственных частот для двух мод ($l=0$ и $l=2$) во внешней и внутриврезонаторной конфигурациях ВНКР: d — диаметр; d^{-1} — обратный диаметр; STD — стандартное отклонение

d, нм	d^{-1} , мкм ⁻¹	Собственные частоты для моды $l=0$, см ⁻¹					Собственные частоты для моды $l=2$, см ⁻¹				
		Теоретические значения	Экспериментальные значения				Теоретические значения	Экспериментальные значения			
			Внешнее	STD	Внутриврезонаторное	STD		Внешнее	STD	Внутриврезонаторное	STD
55	18,2	1,228	—	—	1,31	0,150	0,618	—	—	0,619	0,085
101	9,9	0,669	0,646	0,026	0,628	0,038	0,337	0,330	0,017	0,325	0,024
200	5	0,338	0,304	0,03	0,338	0,020	0,170	0,181	0,002	0,172	0,020
303	3,3	0,223	0,215	0,006	0,196	0,011	0,112	0,104	0,008	0,118	0,015
349	2,9	0,197	0,161	0,007	0,188	0,008	0,099	0,074	0,003	0,104	0,016
400	2,5	0,169	0,155	0,004	0,172	0,010	0,085	0,073	0,007	0,074	0,005
456	2,2	0,148	0,140	0,008	0,136	0,005	0,075	0,077	0,010	0,048	0,005
505	2	0,134	0,131	0,004	0,139	0,009	0,067	0,069	0,003	0,070	0,009
780	1,3	0,087	—	—	0,089	0,009	0,043	—	—	0,048	0,005
1050	1	0,068	—	—	0,065	0,008	0,034	—	—	0,036	0,005

Как во внерезонаторных, так и во внутриврезонаторных спектрах ВНКР в водных суспензиях полистирола были зарегистрированы линии, соответствующие радиальной и квадрупольной сфероидальным модам вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния. Было показано, что зависимость частотного сдвига от обратного диаметра частиц практически линейна и различна для разных мод. Значения сдвига частоты в основном одинаковы во внутриврезонаторном и внерезонаторном случаях и очень близки к теоретическим значениям.

Учитывая зависимость частоты от размера частицы, суспензию можно использовать в качестве источника излучения с двумя и более спектральными компонентами с переменным частотным сдвигом. Размер глобул SiO_2 , полистирола и других частиц можно легко варьировать в процессе изготовления, суспензию можно использовать в качестве источника излучения с двумя и более спектральными компонентами с переменным частотным сдвигом. Такой источник может быть эффективно использован для резонансного воздействия на различные наносистемы. Таким образом, как внутрирезонаторное, так и внешнее ВНКР можно эффективно использовать для получения информации о морфологии исследуемой системы и для определения распределения наночастиц по размерам. Помимо спектроскопических приложений, помещая образец внутрь резонатора лазера, можно модулировать излучение в гига- и терагерцовом диапазоне частот на выходе лазера. Этот метод также может быть использован для режима модуляции добротности лазера.

Выводы по главе 4

Для исследования внутрирезонаторного ВНКР кювета с суспензией наночастиц помещалась внутрь резонатора рубинового лазера вместо пассивного модулятора добротности. Спектр ВНКР регистрировался с помощью интерферометра Фабри-Перо.

Показано, что частотные сдвиги внутрирезонаторного ВНКР совпадают с частотными сдвигами ВНКР при его возбуждении вне резонатора и с теоретическими значениями, рассчитанными в соответствии с теорией Лэмба для колебаний упругой сферы.

Ширина линии внутрирезонаторного ВНКР практически совпадает с шириной линии лазерного излучения.

Порог возбуждения внутрирезонаторного ВНКР ниже, чем внerezонаторного, эффективность выше.

Глава 5. Внутррезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние как новый метод модуляции добротности и синхронизации мод

С момента открытия лазер нашел множество применений в промышленности, медицине, а также повседневной жизни. Однако, требования к параметрам лазерного излучения в различных областях применения значительно отличаются, поэтому эффективный метод регулирования параметров лазера является очень актуальным. Перспективными лазерными системами являются устройства, основанные на внутррезонаторном вынужденном рассеянии. В настоящей работе [150, 151] было исследовано внутррезонаторное ВНКР в водных суспензиях различных нано- и субмикронных сферических частиц близких размеров, были получены режимы модуляции добротности и синхронизации мод, а также изучена зависимость временных и частотных параметров излучения от свойств частиц.

5.1. Модуляция добротности

В настоящей работе продемонстрировано, что при возбуждении внутррезонаторного ВНКР реализуется модуляция добротности лазерного излучения. В качестве образцов использовались водные суспензии монодисперсных наночастиц полистирола размером от 50 нм до 1 мкм и водные суспензии наночастиц алмаза, кварца и золота. Схема используемой экспериментальной установки принципиально не отличается от схемы внутррезонаторного ВНКР (см. Рисунок 4.1б). Кювета с водной суспензией помещалась внутрь резонатора рубинового лазера между задним зеркалом и активным элементом (рубином). Спектры ВНКР регистрировались с помощью интерферометра Фабри-Перо. Временные характеристики излучения

регистрировались с помощью пин-фотодиода, подключенного к осциллографу. Выполнялись также энергетические исследования.

Мы получали модуляцию добротности при внутриврезонаторном ВНКР, подбирая концентрацию используемой суспензии. Форма и длительности импульсов для разных размеров частиц показана на Рисунке 5.1.

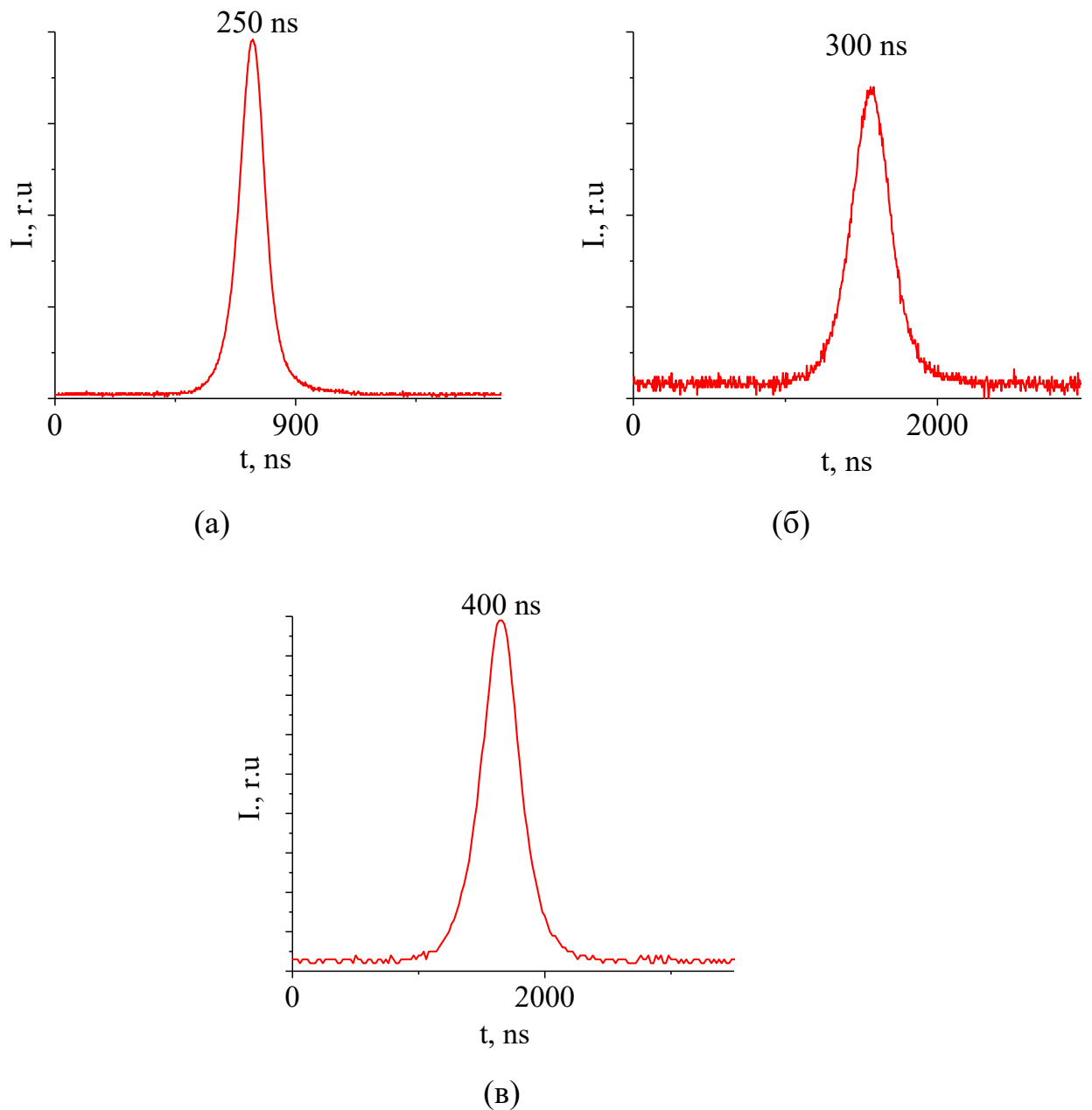


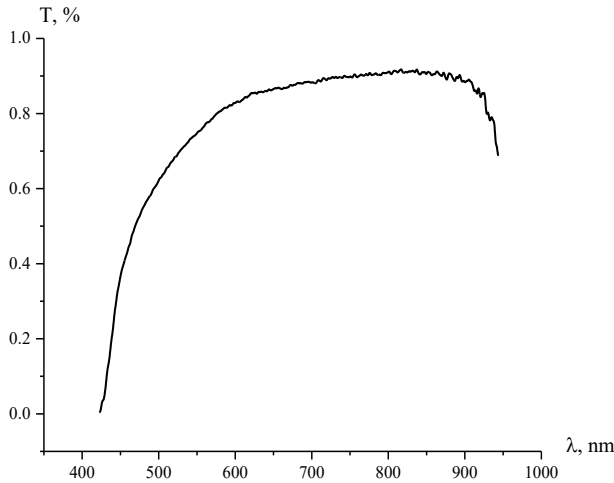
Рисунок 5.1. Импульсы в режиме модуляции добротности в водной суспензии наночастиц полистирола с различными размерами, полученные с помощью внутриврезонаторного ВНКР: (а) — 100 нм, (б) — 300 нм, (в) — 500 нм

При низких концентрациях помимо ВНКР может наблюдаться ВРМБ, увеличение концентрации частиц в жидкости приводит к повышению порога возбуждения ВРМБ, и при достижении определенного значения концентрации ВРМБ перестает возбуждаться. Когда концентрация наночастиц в суспензии немного превышала концентрацию, при которой наблюдается внутрирезонаторное ВНКР, был обнаружен эффект модуляции добротности. По мере увеличения концентрации количество пиков, отображаемых на осциллографе, постепенно уменьшалось до получения одного пика.

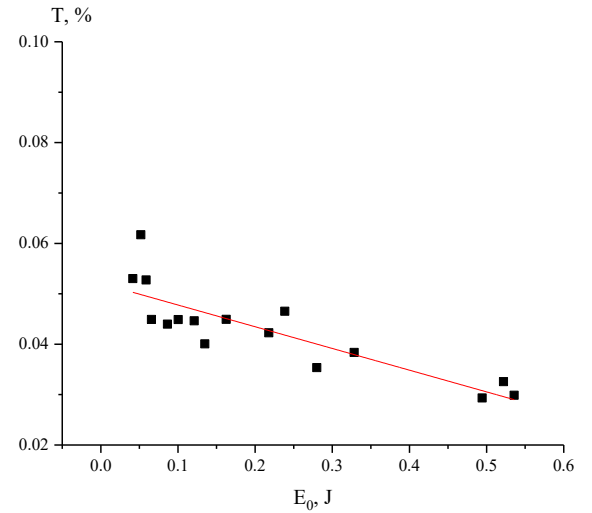
При высоких концентрациях режим модуляции добротности реализуется за счет эффекта неупругого рассеяния на когерентных акустических колебаниях частиц полистирола. На Рисунке 5.1 в качестве примера показаны форма и длительность импульса в режиме модуляции добротности при внутрирезонаторном ВНКР в водной суспензии полистирола с различными размерами. При реализации режима модуляции добротности возможно наблюдение двух ситуаций на камере, регистрирующей интерферограммы: единственной чисто лазерной системы колец или нескольких концентрических систем колец, одна из которых соответствует лазерному излучению, а остальные – компонентам рассеяния на собственных акустических колебаниях используемых частиц. Это связано с концентрацией суспензии и состоянием возбуждения частиц.

На Рисунке 5.2 представлен спектр поглощения суспензии частиц полистирола и зависимость поглощения от энергии накачки для суспензии с различными размерами частиц.

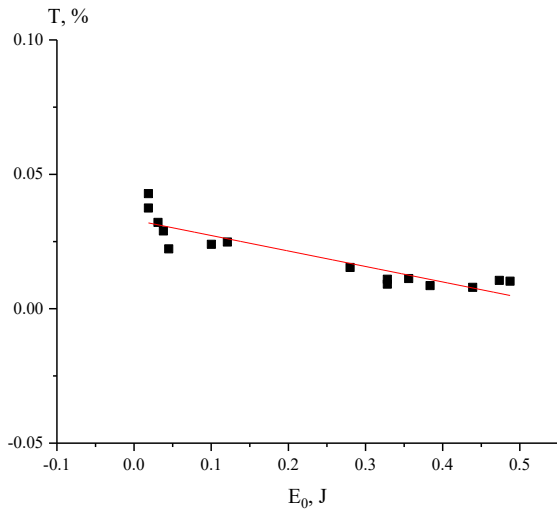
Как видно из Рисунка 5.2а, суспензия частиц полистирола не имеет полос поглощения в широком диапазоне (500–900 нм). Кроме того, из Рисунка 5.2 (б-г) видно, что поглощение суспензии практически не зависит от энергии накачки, и тем самым, суспензия не является нелинейным насыщающимся поглотителем. Учитывая, что сдвиг частоты на выходе соответствует частоте ВНКР частиц, можно утверждать, что модуляция добротности на основе внутрирезонанторного ВНКР достигнута.



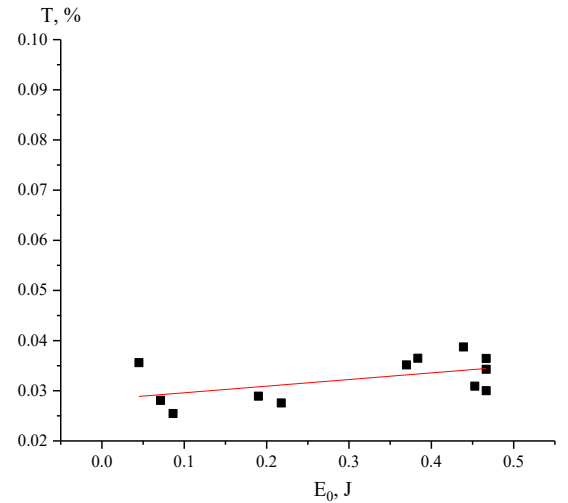
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 5.2. Спектр поглощения суспензии частиц полистирола (а); зависимость поглощения от энергии накачки для суспензии частиц полистирола различных размеров: (б) — 100 нм; (в) — 300 нм; (г) — 500 нм

Модуляция добротности внутрирезонаторного ВНКР основана на следующих принципах: в режиме свободной генерации, когда внутри резонатора не было модулирующего вещества, на осциллограмме излучения наблюдался набор из множества сливающихся пиков общей длительностью порядка миллисекунды, при этом длительность отдельных пиков составляла несколько сотен наносекунд.

Возможна генерация единичного импульса для различных типов частиц внутри резонатора при определенной концентрации суспензии частиц. Внутри резонатора при этом не находилось других типов модулирующих устройств, тем самым модуляция осуществлялась именно при взаимодействии излучения с частицами. При снижении концентрации частиц в суспензии во временной динамике генерируемого излучения появлялось несколько отдельных импульсов; при более высокой концентрации генерация отсутствовала. В спектре генерируемого излучения, получаемого с помощью интерферометра Фабри-Перо, в случае одиночного импульса имелась только одна линия. Добротность лазерных систем, использующих внутрирезонаторное ВНКР может достигать значений 10^8 – 10^{10} , что превышает добротность обычных лазерных систем на три-пять порядков.

На Рисунке 5.3 показано сравнение временной зависимости интенсивности излучения для свободной генерации рубинового лазера и для модуляции добротности при внутрирезонаторном ВНКР в водной суспензии полистирола диаметром 200 нм (концентрация $10^{11}/\text{см}^3$), помещенной внутрь резонатора.

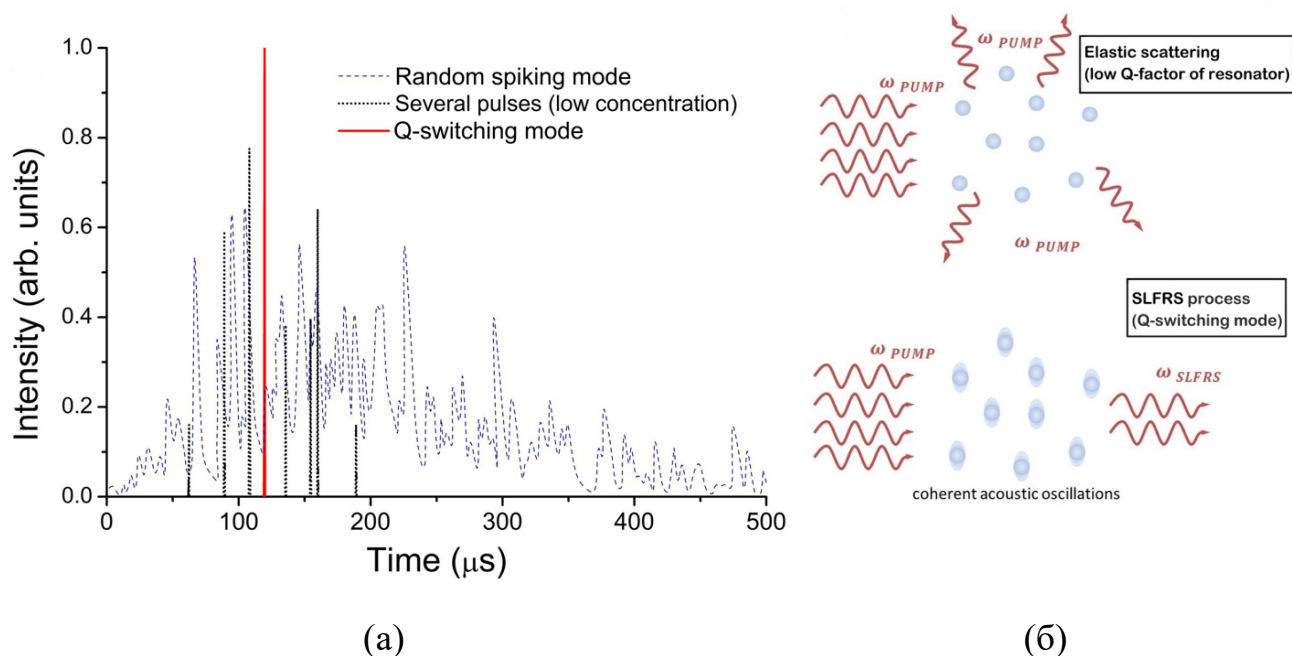


Рисунок 5.3. МД, полученная с помощью внутрирезонаторного ВНКР в водной суспензии полистирола, и свободная генерация (а). Схематическое изображение механизма модуляции добротности при помещении внутри резонатора суспензии частиц (б)

Физический механизм МД в процессе ВНКР близок к механизму МД при ВРМБ. Как показано на Рисунке 5.3б, кювета с суспензией субмикронных частиц внутри резонатора сильно рассеивает излучение, что приводит к снижению добротности резонатора. Увеличение накачки приводит к раскачке собственных акустических колебаний частиц, и при достижении некоторого порогового значения возбуждаются когерентные акустические колебания системы частиц с последующим переизлучением на смещенной частотной составляющей, вызывающим повышение добротности резонатора. Этот момент соответствует началу ВНКР, во время которого формируется направленное излучение, открытию затвора и генерации лазерного импульса.

Время жизни когерентного акустического возбуждения в системе определяет продолжительность работы затвора и, следовательно, длительность импульса. Временная структура лазерного импульса, генерируемого во внутррезонаторной установке, определяется морфологией используемой системы субмикронных частиц и их концентрацией. При помещении внутри резонатора кюветы с водой, без частиц, был реализован режим модуляции добротности за счет эффекта ВРМБ. Все используемые в экспериментах образцы практически не поглощали на длине волны генерации 694 нм, следовательно, возбуждение когерентных акустических колебаний частиц происходило за счет пондеромоторного взаимодействия.

5.2. Управление характеристиками излучения на основе модуляции добротности

В случае модулятора добротности внутррезонаторного ВНКР ширину импульса можно гибко регулировать, так как она связана с типом, размером и концентрацией частиц используемой суспензии.

В экспериментах были получены импульсы длительностью от десятков наносекунд до микросекунд при использовании суспензии частиц различной природы [152].

На Рисунке 5.4 показана типичная временная динамика импульсов (экспериментальные данные) в режиме модуляции добротности для суспензии частиц золота и полистирола близкого размера. Как видно из Рисунка 5.4, длительность импульса сильно зависит от типа используемых частиц. Для одинаковых по размеру частиц (100 нм) суспензий золота и полистирола длительность импульса для золота составляет 40 нс, а для полистирола — 420 нс.

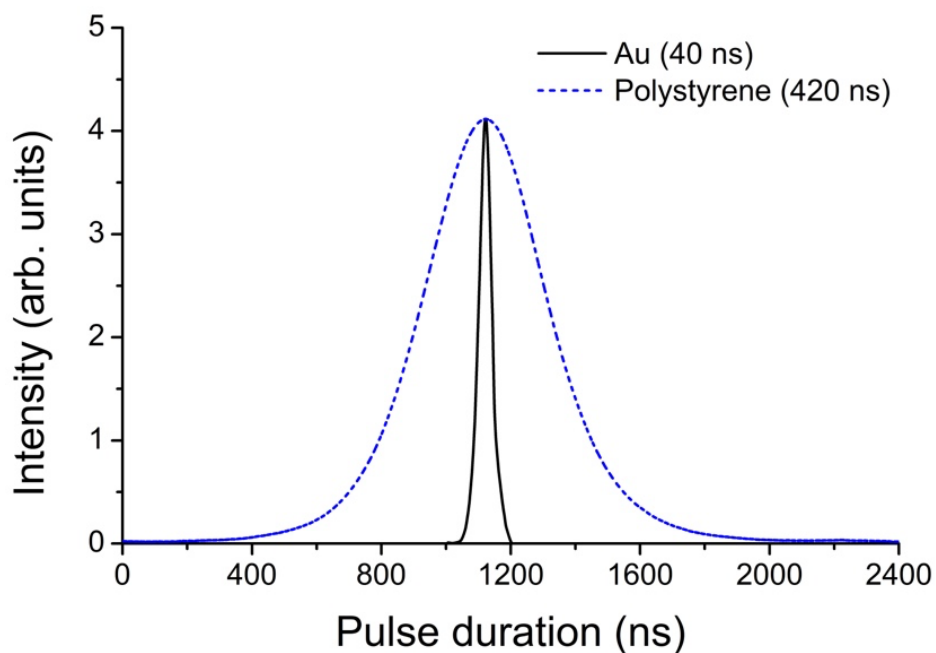


Рисунок 5.4. Типичная временная динамика лазерных импульсов в режиме модуляции добротности при использовании суспензий золота и полистирола из одинаковых по размеру частиц (100 нм) внутри резонатора

Также наблюдалось увеличение длительности импульса в режиме МД с увеличением размера полистирольных частиц. Зависимость длительности импульса в режиме МД от размера частиц без фокусировки показана на Рисунке 5.5. Длительность импульса определяется временем акустических колебаний, которое в свою очередь связано с размером частиц. На Рисунке 5.6 представлена расчетная зависимость мнимой части собственной частоты колебаний, отвечающей за затухание колебаний различных мод, от размера частиц полистирола. Как видно,

эта зависимость связана с уменьшением затухания акустических колебаний частиц по мере увеличения их размера.

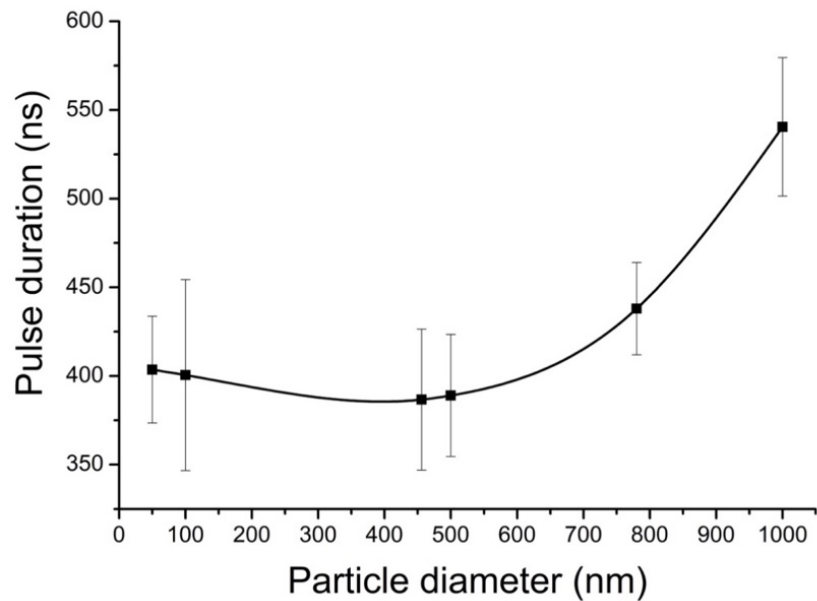


Рисунок 5.5. Зависимость длительности импульса в режиме МД от размера частиц полистирола

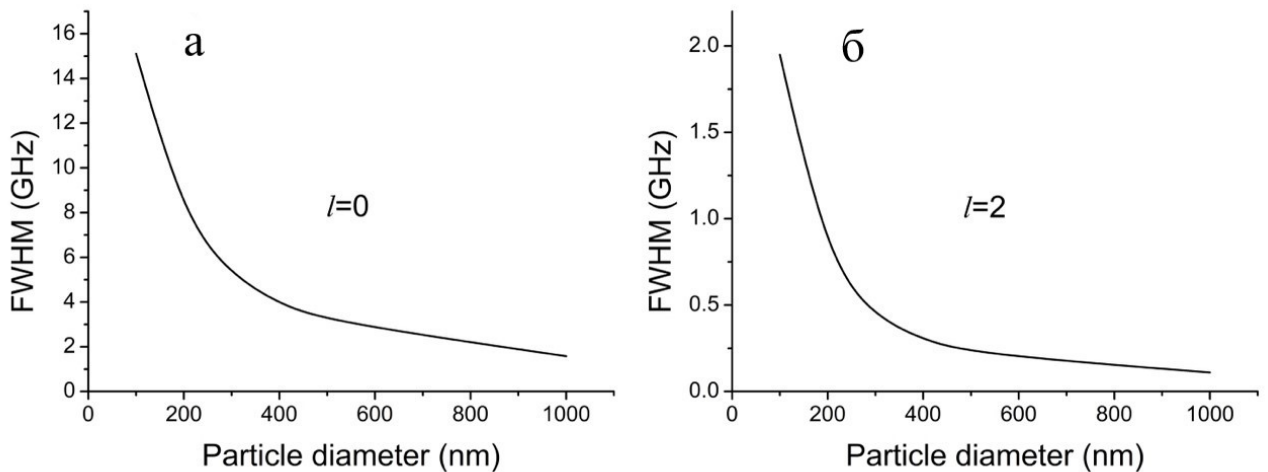


Рисунок 5.6. Зависимость мнимой части частоты собственных колебаний, определяющей затухание колебаний для двух типов мод, от размера частиц полистирола: $l = 0$ (а) и $l = 2$ (б)

Кроме того, длительность импульса может зависеть от мощности накачки, а также от размера и концентрации частиц [153]. С увеличением мощности накачки

время затухания акустических колебаний увеличивается. Интенсивность излучения в области фокальной перетяжки, где возбуждаются когерентные акустические колебания частиц, зависит от концентрации частиц в кювете вследствие рассеяния. Для меньших размеров частиц из-за низкой эффективности упругого рассеяния требуются более высокие концентрации и, следовательно, более высокая мощность накачки, что увеличивает время генерации и, следовательно, длительность импульса. Так, при изменении размера частиц от 50 нм до 450 нм наблюдается небольшое уменьшение длительности импульса.

Таким образом, учитывая, что концентрация частиц влияет на интенсивность и порог возбуждения низкочастотного рассеяния, время открытия затвора зависит как от размера, так и от концентрации частиц. Для частиц полистирола диаметром 50 нм была построена зависимость длительности импульса от концентрации при фокусировке излучения в кювету (см. Рисунок 5.7).

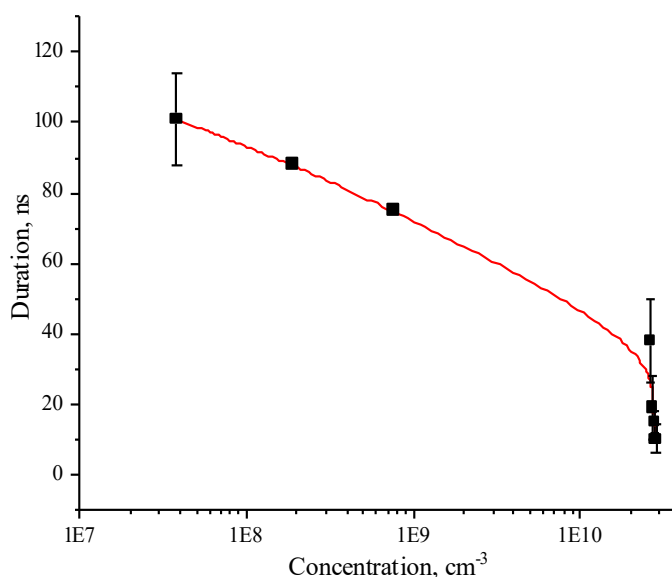


Рисунок 5.7. Зависимость длительности импульса от концентрации водной суспензии частиц полистирола диаметром 50 нм

Для концентрации в диапазоне $4 \cdot 10^7$ – $6 \cdot 10^9$ см⁻³, при нарушении режима модуляции добротности, длительность отдельных импульсов составляет 70–140 нс. При увеличении концентрации, когда возобновляется режим модуляции

добротности за счет ВНКР, длительность отдельных импульсов доходит до 10 нс, что более чем на порядок меньше, чем без фокусировки и в 3–6 раз меньше, чем при модуляции добротности за счет ВРМБ.

Кроме того, на длительность лазерного импульса также влияет то, как проводились эксперименты с суспензией внутри резонатора: с фокусировкой излучения в кювету или без нее. Для одних и тех же частиц длительность лазерного импульса в режиме модуляции добротности при фокусировке излучения в кювету уменьшается на один-два порядка по сравнению со случаем без фокусировки. Нужно отметить, что в случае фокусировки ужесточаются требования к юстировке всей оптической системы. В случае фокусировки на осциллограмме не наблюдался одиночный импульс. Осциллограммы импульса модуляции добротности при фокусировке излучения в образец и без фокусировки представлены на Рисунке 5.8.

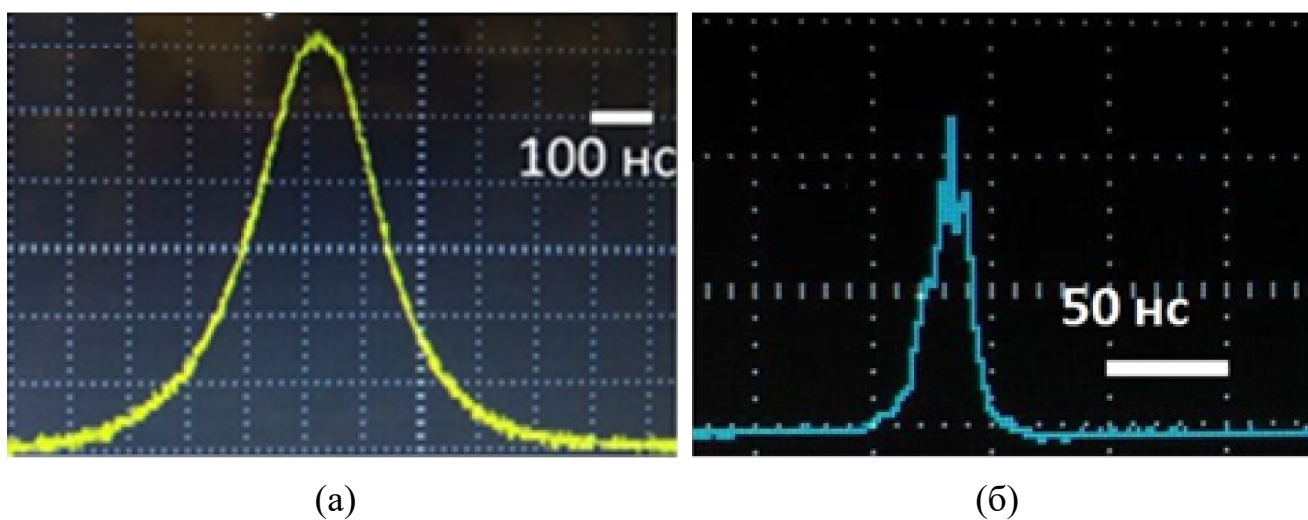


Рисунок 5.8. Режим модуляции добротности для суспензии SiO_2 без фокусировки (а) и режим модуляции добротности для суспензии SiO_2 с фокусировкой (б)

В результате экспериментального исследования внутрирезонаторного ВНКР в водной суспензии SiO_2 , как с фокусировкой, так и без нее, был достигнут режим модуляции добротности, при котором характерная длительность лазерного импульса составляла около 20 нс для схемы с фокусировкой и 200–300 нс без

фокусировки [154]. При использовании суспензии частиц SiO_2 максимальная энергия импульса в режиме модуляции добротности ВНКР с фокусировкой составила около 0,6 Дж, что в два раза превышало энергию импульса при использовании модулятора на красителе (криптоцианине). Без фокусировки энергия была на порядок меньше.

5.3. Улучшение пространственной структуры и обращение волнового фронта

При использовании суспензии в качестве модулятора пространственная структура импульса с модуляцией добротности была более однородной, чем с криптоцианином (см. Рисунок 5.9). Таким образом, в процессе ВНКР происходила пространственная фильтрация. Такой же эффект сопровождает внутрирезонаторное ВРМБ и связан с явлениями обращения волнового фронта.

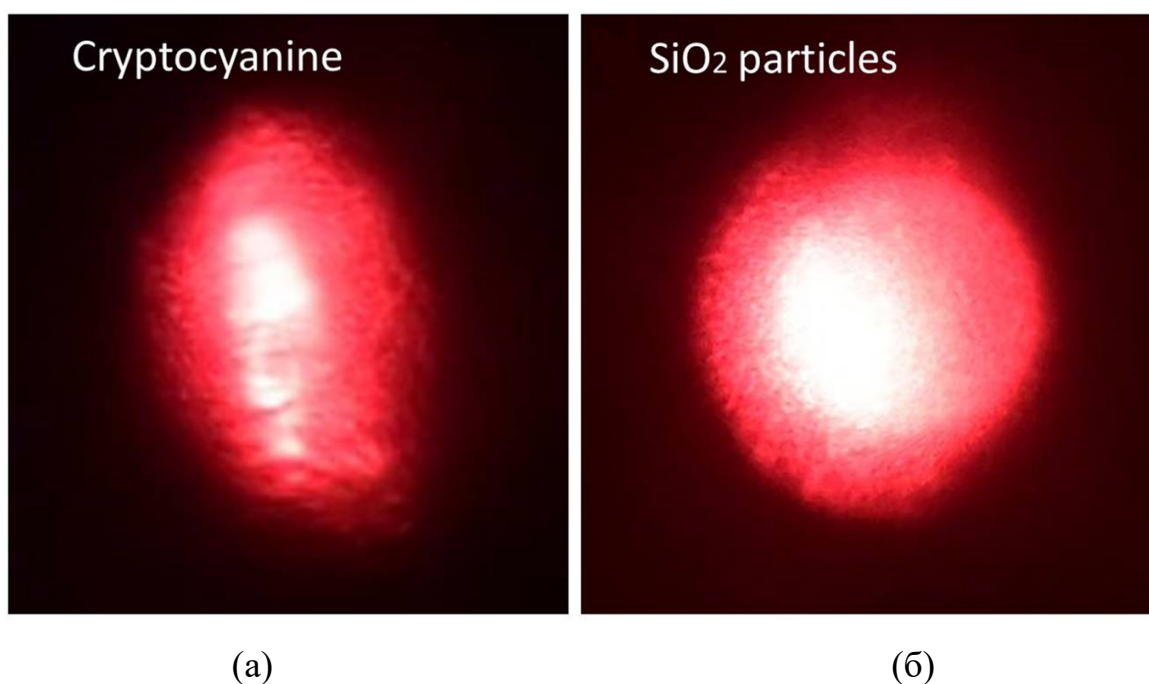


Рисунок 5.9. Пространственная структура лазерного импульса при использовании модулятора с раствором криптоцианина в этиловом спирте (а) и при использовании суспензии частиц SiO_2 в качестве модулятора (б) при одинаковом уровне интенсивности накачки

Обращение волнового фронта на основе внутрирезонаторного ВНКР, аналогичное ВРМБ, представляет собой метод, использующий нелинейно-оптические эффекты для гомогенизации пространственного распределения волновых форм.

Обращение волнового фронта означает, что при прохождении волны через нелинейную среду генерируемый в ней сигнал имеет ту же форму волнового фронта и направление распространения, что и исходная волна. Обращение волнового фронта может быть достигнуто в процессе вынужденного рассеяния, когда одна из волн является основной, а другая – сопряженной.

При внутрирезонаторном ВНКР фотоны в лазере за счет нелинейных эффектов взаимодействуют с фонами в среде, что приводит к сдвигу частоты света. В фазово-сопряженной системе ВНКР в резонаторе лазера основная и сопряженная волны имеют одинаковую частоту, но распространяются в противоположных направлениях. Кроме того, форма волнового фронта сопряженной волны сопряжена с фазой основной волны.

При реализации метода модуляции добротности для регулировки интенсивности и длительности импульса в лазерном резонаторе за счет нелинейного эффекта ВНКР интенсивность света и длительность импульса в резонаторе могут быть изменены путем регулировки потерь или усиления в лазерном резонаторе. В процессе модуляции добротности при увеличении интенсивности света нелинейный эффект приводит к усилению взаимодействия между светом и фонами в среде, что приводит к генерации более интенсивного ВНКР. Этот рассеянный свет фазово сопрягается со светом накачки и формирует фазово сопряженный пучок. Этот фазово-сопряженный пучок может интерферировать с волновым фронтом исходной волны, в результате чего на выходе получается пучок с более равномерным пространственным распределением.

При внутрирезонаторном ВНКР явление обращения фазы используется для создания стабильной и точной модуляции внутри оптического резонатора. Это позволяет улучшить производительность резонаторных оптических систем и

применить их в различных приложениях, включая лазерные технологии, оптоэлектронику и оптические коммуникации. В заключение, обращение волнового фронта — это уникальное явление, которое открывает широкие возможности для применения в различных оптических системах. В данном исследовании было показано, что использование суспензий в качестве модуляторов обеспечивает более однородную пространственную структуру импульса. Дальнейшие исследования в этой области позволят еще больше расширить наши знания и применить принципы обращения волнового фронта в более сложных и эффективных оптических системах.

Модулятор лазерного излучения на основе ВНКР представляет собой пассивный модулятор добротности, обладающий преимуществами низкой стоимости, компактной структуры и простой конструкции по сравнению с активным модулятором. Пассивные модуляторы на основе насыщающегося поглощения требуют выбора поглощающей среды в зависимости от длины волны. В режиме модуляции добротности ВНКР не зависит от длины волны возбуждения, что делает этот механизм очень перспективным для создания различных типов лазерных источников, поскольку временные параметры можно контролировать, а пространственное распределение интенсивности лучше, чем при использовании традиционных модуляторов.

Использование внутрирезонаторного низкочастотного комбинационного рассеяния для модуляции добротности позволяет изменять длительность импульсов от нескольких десятков наносекунд до микросекунд с существенным улучшением качества пространственного распределения пучка.

5.4. Синхронизация мод

Кроме МД, обнаружена СМ с временной длительностью излучения от сотен пикосекунд до наносекунд при внутрирезонаторном ВНКР в водной суспензии нано- и субмикронных частиц. Для регистрации спектра рассеяния применялся

интерферометр Фабри-Перо, а для фиксации временных характеристик лазерного излучения использовались пин-фотодиод и осциллограф Tektronix, обеспечивающие верхнюю границу полосы пропускания 8 ГГц.

В диапазон линии усиления рубина попадает определенное количество мод. Путем регулировки длины резонатора лазера можно изменять расстояние между этими модами. И если линия низкочастотного комбинационного рассеяния частиц попадет на эти моды, их можно синхронизовать, и при этом по Фурье преобразованию определить длительность импульсов. Если частота модуляции, роль которой в данном случае играет колебание на собственных частотах частиц, кратна частоте межмодовых биений $\Delta\omega$, возможна реализация режима синхронизации мод. Для плавной подстройки $\Delta\omega$, одно из зеркал резонатора было закреплено на микрометрической подвижке. Длина лазерного резонатора l регулировалась путем изменения положения зеркала.

На Рисунке 5.10 показан импульс в режиме СМ для суспензии частиц полистирола диаметром 300 нм без фокусировки. Длительность отдельного пика составила 3 нс, что на два порядка меньше длительности в режиме МД.

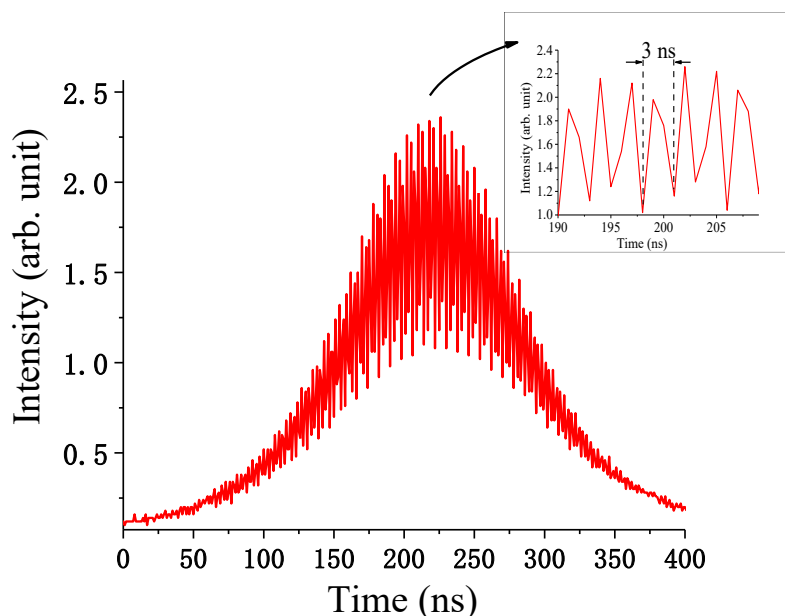


Рисунок 5.10. Импульс в режиме синхронизации мод, полученной с помощью внутррезонаторного ВНКР в суспензии полистирола в воде с размером частиц 300 нм

На Рисунке 5.11 показан режим СМ для суспензии серебряных частиц диаметром 30 нм, длительность отдельного пика составила 3 нс.

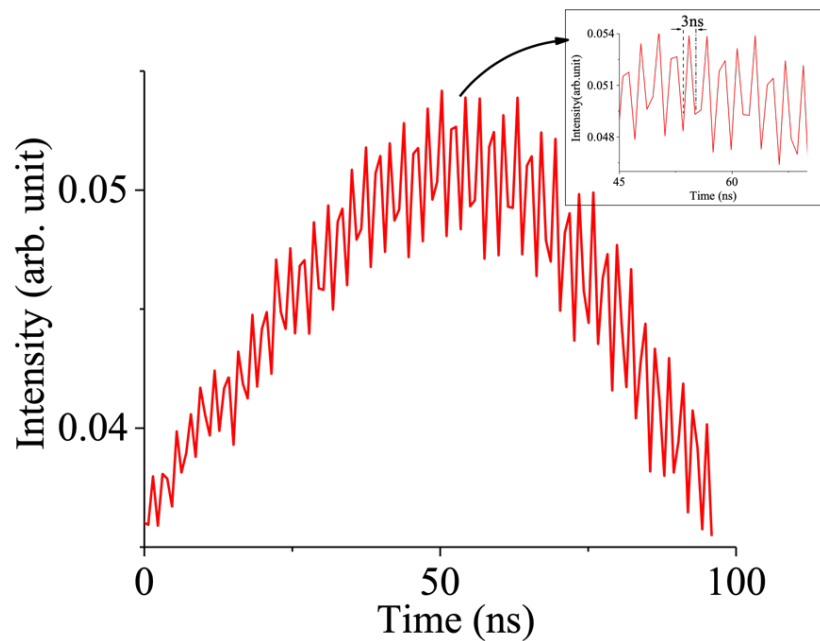


Рисунок 5.11. Режим СМ для суспензии частиц серебра с размером 30 нм

При фокусировке излучения в кювету по сравнению со случаем без фокусировки уменьшается ширина огибающей и количество отдельных пиков. Синхронизация мод при внутриврезонаторном ВНКР позволяет получить импульсы пикосекундной и наносекундной длительности.

Из соотношения для длительности импульса в режиме СМ, следует, что количество мод, участвующих в процессе, довольно невелико. Возможна синхронизация компонент ВНКР, соответствующих различным колебательным модам или порядкам мод.

Таким образом, впервые режимы МД и СМ лазера были получены с помощью ВНКР. В качестве модулятора добротности использовались системы субмикронных частиц различной физической природы. Изменяя морфологию этих систем, можно управлять спектральными и временными параметрами лазерного излучения. Таким образом, использование систем субмикронных частиц различной физической природы во внутриврезонаторной конфигурации ВНКР позволяет не только получить информацию об акустических свойствах частиц и их размерах, но

и реализовать эффективную лазерную модуляцию добротности и синхронизацию мод. Длительность лазерного импульса определяется размером и акустическими свойствами используемых частиц, что открывает возможности для эффективного управления спектральными и временными характеристиками лазерного излучения в широком диапазоне. Физический механизм модуляции добротности, реализованный в проведенных экспериментах, аналогичен механизму, используемому для этой цели в других видах вынужденного рассеяния света (в первую очередь ВРМБ). Применение ВНКР позволяет варьировать параметры систем субмикронных частиц в широких пределах, что существенно улучшает возможности управления характеристиками лазерного излучения.

Выводы по Главе 5

В Главе 5 показана возможность управления временными характеристиками лазерного излучения с помощью внутрирезонаторного ВНКР:

1. Получена модуляция добротности лазерного излучения с помощью внутрирезонаторного ВНКР в суспензиях наночастиц различной природы и различного размера. Длительность импульса составляла от 40 до 400 нс.

2. Показана зависимость длительности импульса при модуляции добротности от природы наночастиц.

3. Показано, что длительность импульса увеличивается с увеличением размера наночастиц, что связано с уменьшением поглощения.

4. Пространственная структура излучения в случае модуляции добротности с помощью внутрирезонаторного ВНКР существенно более однородна, чем при модуляции добротности с помощью кюветы с раствором криптоцианина в качестве пассивного затвора.

5. Продемонстрирована возможность получения синхронизации мод при внутрирезонаторном ВНКР. Длительность отдельного импульса при этом составляла меньше 3 нс, что на порядок меньше, чем при модуляции добротности.

Общие выводы и заключение

1. Проведено детальное исследование процесса взаимодействия суспензий нано- и субмикронных частиц различной природы с импульсным электромагнитным излучением, приводящего к вынужденному низкочастотному комбинационному рассеянию света в схемах внутри и вне резонатора. Показано, что частотные сдвиги (лежащие в гигагерцовом диапазоне) стоксовых компонент, полученные при использовании обеих схем, совпадают и соответствуют расчетным значениям, полученным по теории Лэмба.

2. Обнаружен и исследован процесс возникновения тепловой решетки из-за двухфотонного поглощения света в водных суспензиях частиц SiO_2 и полистирола, приводящий к возникновению обратной связи, что обуславливает генерацию вынужденного рассеяния Манделъштама-Бриллюэна в направлении вперед и назад.

3. Детально экспериментально исследована модуляция добротности при внутррезонаторном ВНКР в водной суспензии нано- и субмикронных частиц полистирола, алмаза, SiO_2 и золота. Показана зависимость длительности импульса лазерного излучения от морфологии используемых частиц.

4. Впервые экспериментально обнаружена синхронизация мод при внутррезонаторном ВНКР в водных суспензиях нано- и субмикронных частиц полистирола и серебра.

В ближайшей перспективе предполагается провести подробное исследование эффекта синхронизации мод при внутррезонаторном ВНКР в зависимости от условий возбуждения и характеристик используемых образцов. Большой интерес также представляет изучение пространственной структуры лазерного излучения во внутррезонаторных схемах возбуждения рассеяния света. Результаты этих исследований могут быть использованы для целого ряда практических приложений.

Список литературы

1. Webb C.E., Jones J.D. Handbook of Laser Technology and Applications: Laser design and laser systems. Boca Raton (Florida): CRC Press, 2004. Vol. 2. 1254 p.
2. Goldman L. The biomedical laser: technology and clinical applications. Springer Science & Business Media, 2013. 342 p.
3. Ultra-low-noise monolithic mode-locked solid-state laser / T.D. Shoji [et al.] // Optica. 2016. V. 3. № 9. P. 995–998.
4. Донин В.И., Яковин Д.В., Грибанов А.В. Модуляция добротности и синхронизация мод в диодно-накачиваемом Nd: YAG-лазере с удвоением частоты // Квантовая электроника. 2012. Т. 42. № 2. С. 107–110.
5. Račiukaitis G. Ultra-short pulse lasers for microfabrication: a review // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2021. V. 27. № 6. P. 1–12.
6. Rostron P., Gaber S., Gaber D. Raman spectroscopy, review // Laser. 2016. V. 6. № 1. P. 50–64.
7. Cardona M., Merlin R. Light scattering in solids IX: Topics in Applied Physics 108. Springer Science & Business Media, 2007. 432 p.
8. Griffiths D. Introduction to elementary particles. United States: John Wiley & Sons, 2020. 470 p.
9. Rivera N., Kaminer I. Light–matter interactions with photonic quasiparticles // Nature Reviews Physics. 2020. V. 2. № 10. P. 538–561.
10. Experimental observation of stimulated low-frequency Raman scattering in water suspensions of silver and gold nanoparticles / N.V. Tcherniega [et al.] // Optics Letters. 2013. V. 38. № 6. P. 824–826.
11. Hahn D.W. Light scattering theory. United States: Department of Mechanical and Aerospace Engineering University of Florida, 2009. 13 p.
12. Новикова В.А., Варжель С.В. Рассеяние света и его применение в волоконной оптике. СПб.: С.-петерб. нац. исследоват. ун-т информ. технологий, механики и оптики, 2019. 39с.

13. Long D.A. The raman effect : a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2002. 640 p.
14. Landsberg G., Mandelstam L. A novel effect of light scattering in crystals // *Naturwissenschaften*. 1928. V. 16. № 5. P. 557.
15. Raman C.V. A change of wave-length in light scattering // *Nature*. 1928. V. 121. № 3051. P. 619–619.
16. Stephanidis B. Modes de vibration de nano-objets: des nanoparticules métalliques aux virus biologiques. Villeurbanne : Université Claude Bernard–Lyon I, 2008. 169p.
17. Single-molecule chemistry with surface-and tip-enhanced Raman spectroscopy / A.B. Zrimsek [et al.] // *Chemical Reviews*. 2017. V. 117. № 11. P. 7583–7613.
18. In situ Raman spectroscopic evidence for oxygen reduction reaction intermediates at platinum single-crystal surfaces / J.C. Dong [et al.] // *Nature Energy*. 2019. V. 4. № 1. P. 60–67.
19. Woodbury E.J., Ng W.K. Ruby laser operation in the near IR // *Proceedings of IRE*. 1962. V. 50. № 11. P. 2347–2348.
20. The stimulated Raman effect / G. Eckhardt [et al.] // *Physical Review Letters*. 1962. V. 9. P. 455–457.
21. Наблюдение ВКР в кристаллических порошках / В.А. Зубов [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. 1967. Т. 5 С. 188–189.
22. Rahn O., Maier M., Kaiser W. Stimulated Raman, librational, and Brillouin scattering in water // *Optics Communications*. 1969. V. 1. № 3. P. 109–110.
23. Bepalov V.I., Verevkin Y.K., Pasmanik G.A. Stimulated Raman scattering (SRS) of ultrashort light pulses in water // *Optics and Spectroscopy*. 1975. V. 38. № 6. P. 643–645.
24. Efficient vibrational Raman conversion in O₂ and N₂ cells by use of superfluorescence seeding / B. Zhang [et al.] // *Optics Letters*. 1993. V. 18. № 14. P. 1132–1134.

25. Ammann E.O., Decker C.D. 0.9-W Raman oscillator // *Journal of Applied Physics*. 1977. V. 48. № 5. P. 1973–1975.
26. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. 576 с.
27. 1120 nm second-Stokes generation in KTiOAsO_4 / Z.J. Liu [et al.] // *Laser Physics Letters*. 2008. V. 6. № 2. P. 121–124.
28. Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy / D. Roy [et al.] // *Chemical Physics Letters*. 2003. V. 373. № 1–2. P. 52–56.
29. Similarities in the Raman RBM and D bands in double-wall carbon nanotubes / P. Puech [et al.] // *Physical Review B*. 2005. V. 72. № 15. P. 155436.
30. The application of NIR Raman spectroscopy in the assessment of serum thyroid-stimulating hormone in rats / C. Medina-Gutierrez [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005. V. 61. № 1–2. P. 87–91.
31. Gao X., Butler I.S., Kremer R. A near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy of epidermal keratinocytes: changes in the protein–DNA structure following malignant transformation // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005. V. 61. № 1–2. P. 27–35.
32. Ландсберг Г. С. Оптика: Учеб. Пособие для вузов. 6-е изд., стереот. М.: Физматлит, 2003. 848 с.
33. Competition between stimulated Brillouin and thermal Rayleigh scattering in Au-nanorods/water system / H. Wu [et al.] // *Journal of Optics*. 2015. V. 17. № 4. P. 045501.
34. Ya Z.B. Correction between the wave fronts of the reflected and exciting liquid in stimulated Mandel'shtam Brillouin scattering // *ZhETF Pis, Red.* 1972. V. 15. P. 160–164.
35. Hellwarth R.W. Theory of phase conjugation by stimulated scattering in a waveguide // *JOSA*. 1978. V. 68. № 8. P. 1050–1056.
36. On relation between wavefronts of reflected and exciting radiation in stimulated Brillouin scattering / B. Ya. Zel'dovich [et al.] // *JETP Lett.* 1972. V. 15. P. 109.

37. Sidorovich V.G. The theory of the Brillouin mirror // *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*. 1976. V. 46. P. 2168–2174.
38. Yariv A. Phase conjugate optics and real-time holography // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1978. V. 14. № 9. P. 650–660.
39. Vidal B., Piqueras M.A., Martí J. Tunable and reconfigurable photonic microwave filter based on stimulated Brillouin scattering // *Optics Letters*. 2007. V. 32. № 1. P. 23–25.
40. Nonlinear integrated microwave photonics / D. Marpaung [et al.] // *Journal of Lightwave Technology*. 2014. V. 32. № 20. P. 3421–3427.
41. A silicon Brillouin laser / N.T. Otterstrom [et al.] // *Science*. 2018. V. 360. № 6393. P. 1113–1116.
42. On-chip correlation-based Brillouin sensing: design, experiment, and simulation / A. Zarifi [et al.] // *JOSA B*. 2019. V. 36. № 1. P. 146–152.
43. Huang X., Fan S. Complete all-optical silica fiber isolator via stimulated Brillouin scattering // *Journal of Lightwave Technology*. 2011. V. 29. № 15. P. 2267–2275.
44. Non-reciprocal Brillouin scattering induced transparency / J. Kim [et al.] // *Nature Physics*. 2015. V. 11. № 3. P. 275–280.
45. Zhu Z., Gauthier D.J., Boyd R.W. Stored light in an optical fiber via stimulated Brillouin scattering // *Science*. 2007. V. 318. № 5857. P. 1748–1750.
46. A chip-integrated coherent photonic-phononic memory / M. Merklein [et al.] // *Nature Communications*. 2017. V. 8. № 1. P. 574.
47. Wise F.W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement // *Accounts of Chemical Research*. 2000. V. 33. № 11. P. 773–780.
48. CdSe nanoparticle elasticity and surface energy / V.M. Huxter [et al.] // *Nano Letters*. 2009. V. 9. № 1. P. 405–409.
49. Gouadec G., Colomban P. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties // *Progress in crystal growth and characterization of materials*. 2007. T. 53. № 1. C. 1–56.

50. Duval E., Boukenter A., Champagnon B. Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass: observation by very-low-frequency Raman scattering // *Physical Review Letters*. 1986. V. 56. № 19. P. 2052–2055.
51. Spectral hole burning and zero phonon linewidth in semiconductor nanocrystals / P. Palinginis [et al.] // *Physical Review B*. 2003. V. 67. № 20. P. 201307.
52. Hartland G.V. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures // *Chemical reviews*. 2011. T. 111. № 6. C. 3858–3887.
53. Low wavenumber Raman scattering of nanoparticles and nanocomposite materials / M. Ivanda [et al.] // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2007. V. 38. № 6. P. 647–659.
54. Raman scattering of light on oscillations of the shape of a spherical liquid particle / Y.A. Bykovskii [et al.] // *Soviet Journal of Quantum Electronics*. 1975. V. 2. № 8. P. 1803–1806.
55. Spherical growth and surface-quasifree vibrations of Si nanocrystallites in Er-doped Si nanostructures / X. Wu [et al.] // *Physical Review Letters*. 2001. V. 86. № 14. P. 3000–3003.
56. Low frequency Raman scattering from acoustic phonons confined in ZnO nanoparticles / H.K. Yadav [et al.] // *Physical Review Letters*. 2006. V. 97. № 8. P. 085502.
57. Lamb H. On the vibrations of an elastic sphere // *Proceedings of the London Mathematical Society*. 1881. V. 1. № 1. P. 189–212.
58. Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂ / X. Zhang [et al.] // *Physical Review B*. 2013. V. 87. № 11. P. 115413.
59. The shear mode of multilayer graphene / P.H. Tan [et al.] // *Nature Materials*. 2012. V. 11. № 4. P. 294–300.
60. Low-frequency Raman scattering from CeO₂ nanoparticles / R. Kostić [et al.] // *Applied Physics A*. 2008. V. 90. P. 679–683.

61. Low frequency Raman scattering from confined acoustic phonons in freestanding silver nanoparticles / V. Mankad [et al.] // *Vibrational Spectroscopy*. 2012. V. 61. P. 183–187.
62. Talati M., Jha P.K. Acoustic phonon quantization and low-frequency Raman spectra of spherical viruses // *Physical Review E*. 2006. V. 73. № 1. P. 011901.
63. Raman scattering from ZnO incorporating Fe nanoparticles: vibrational modes and low-frequency acoustic modes / N. Romčević [et al.] // *Journal of alloys and compounds*. 2010. V. 507. № 2. P. 386–390.
64. Wheaton S., Gelfand R.M., Gordon R. Probing the Raman-active acoustic vibrations of nanoparticles with extraordinary spectral resolution // *Nature Photonics*. 2015. V. 9. № 1. P. 68–72.
65. Plasmonic, low-frequency Raman, and nonlinear optical-limiting studies in copper–silica nanocomposites / S. Mohapatra [et al.] // *Plasmonics*. 2012. V. 7. P. 25–31.
66. Stimulated scattering caused by the interaction of light with morphology-dependent acoustic resonance / N.V. Tcherniega [et al.] // *Optics Letters*. 2010. V. 35. № 3. P. 300–302.
67. Rufo S., Dutta M., Strocio M.A. Acoustic modes in free and embedded quantum dots // *Journal of applied physics*. 2003. V. 93. № 5. P. 2900–2905.
68. Stimulated low-frequency Raman scattering in LaF₃ suspensions / A.V. Safronikhin [et al.] // *Journal of Russian Laser Research*. 2018. V. 39. P. 294–301.
69. Coherent excitation of sodium chloride nanoparticles / H.V. Ehrlich [et al.] // *Journal of Russian Laser Research*. 2016. V. 37. P. 291–296.
70. Laser excitation of gigahertz vibrations in Cauliflower mosaic viruses' suspension / N.V. Tcherniega [et al.] // *Laser Physics Letters*. 2018. V. 15. № 9. P. 095603.
71. Stimulated low-frequency scattering of light in an aqueous suspension of the tobacco mosaic virus / M.V. Arkhipenko [et al.] // *JETP Letters*. 2019. V. 109. P. 578–583.

72. High efficiency stimulated low-frequency Raman scattering in a water suspension of dielectric submicron particles / V.S. Gorelik [et al.] // *Laser Physics Letters*. 2020. V. 17. № 10. P. 105401.

73. Remote sensing of the atmosphere using ultrashort laser pulses / P. Rairoux [et al.] // *Applied Physics B*. 2000. V. 71. P. 573–580.

74. Long-term statistics of laser beam propagation in an optical ground-to-geostationary satellite communications link / M. Toyoshima [et al.] // *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. 2005. V. 53. № 2. P. 842–850.

75. Sevastyanov V.V. An experimental study of the specific features of laser radiation propagation through the optical system of the human eye and the optic nerve // *Biomedical Engineering*. 2019. V. 52. P. 340–343.

76. Svelto O., Hanna D. C. *Principles of lasers* (Vol. 1). New York: Springer, 2010. 620 p.

77. Smooth pulse generation by a Q-switched erbium-doped fiber laser / S.A. Kolpakov [et al.] // *IEEE Photonics Technology Letters*. 2013. V. 25. № 5. P. 480–483.

78. Synthesized spatiotemporal mode-locking and photonic flywheel in multimode mesoresonators / M. Nie [et al.] // *Nature Communications*. 2022. V. 13. № 1. P. 6395.

79. Passively Q-switched fiber laser based on graphene saturable absorber / L.Q. Zhang [et al.] // *Laser Physics*. 2012. V. 22. P. 433–436.

80. High repetition rate passively Q-switched $\text{Nd}^{3+}:\text{Cr}^{4+}$ all-fibre laser / L. Tordella [et al.] // *Electronics Letters*. 2003. V. 39. № 18. P. 1307–1308.

81. Actively Q-switched 1.6-mJ tapered double-clad ytterbium-doped fiber laser / J. Kerttula [et al.] // *Optics Express*. 2010. V. 18. № 18. P. 18543–18549.

82. Tanaka H., Kränkel C., Kannari F. Transition-metal-doped saturable absorbers for passive Q-switching of visible lasers // *Optical Materials Express*. 2020. V. 10. № 8. P. 1827–1842.

83. Khanin Y. I. *Principles of laser dynamics*. North Holland: Newnes, 2012. 407p.

84. Gürs K., Müller R. Breitband-modulation durch steuerung der emission eines optischen masers (Auskoppelmodulation) // *Physics Letters*. 1963. V. 5. № 3. P. 179–181.

85. Statz H., Tang C.L. Zeeman Effect and Nonlinear Interactions between Oscillating Modes in Masers // *Quantum Electronics*. 1964. P. 469.
86. DiDomenico Jr M. Small-signal analysis of internal (coupling-type) modulation of lasers // *Journal of Applied Physics*. 1964. V. 35. № 10. P. 2870–2876.
87. Hargrove L.E., Fork R.L., Pollack M.A. Locking of He–Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation // *Applied Physics Letters*. 1964. V. 5. № 1. P. 4–5.
88. Yariv A. Internal modulation in multimode laser oscillators // *Journal of Applied Physics*. 1965. V. 36. № 2. P. 388–391.
89. Mocker H.W., Collins R.J. Mode competition and self-locking effects in aq-switched ruby laser // *Applied Physics Letters*. 1965. V. 7. № 10. P. 270–273.
90. Shank C.V., Ippen E.P. Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser // *Applied Physics Letters*. 1974. V. 24. № 8. P. 373–375.
91. Generation of 0.1-TW 5-fs optical pulses at a 1-kHz repetition rate / S. Sartania [et al.] // *Optics Letters*. 1997. V. 22. № 20. P. 1562–1564.
92. Minimization of the impact of a broad bandwidth high-gain nonlinear preamplifier to the amplified spontaneous emission pedestal of the Vulcan petawatt laser facility / I.O. Musgrave [et al.] // *Applied Optics*. 2007. V. 46. № 28. P. 6978–6983.
93. Demonstration of a 1.1 petawatt laser based on a hybrid optical parametric chirped pulse amplification/mixed Nd: glass amplifier / E.W. Gaul [et al.] // *Applied Optics*. 2010. V. 49. № 9. P. 1676–1681.
94. High-energy large-aperture Ti: sapphire amplifier for 5 PW laser pulses / Y. Chu [et al.] // *Optics Letters*. 2015. V. 40. № 21. P. 5011–5014.
95. Characterization of focal field formed by a large numerical aperture paraboloidal mirror and generation of ultra-high intensity (10^{22} W/cm²) / S.W. Bahk [et al.] // *Applied Physics B*. 2005. V. 80. P. 823–832.
96. Grasyuk A.Z., Rogul'Skii V.V., Faizulov F.S. Formation of Powerful Nanosecond Pulses with the Aid of Mandel'shtam-Brillouin Scattering and Stimulated

Raman Scattering // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 1969. V. 9. P. 6.

97. Laser power stabilization by means of nonlinear absorption / R.H. Pantell [et al.] // Applied Physics Letters. 1967. V. 11. № 7. P. 213–215.

98. Ammann E.O., Decker C.D. 0.9-W Raman oscillator // Journal of Applied Physics. 1977. V. 48. № 5. P. 1973–1975.

99. 1st-Stokes and 2nd-Stokes dual-wavelength operation and mode-locking modulation in diode-side-pumped Nd: YAG/BaWO₄ Raman laser / H. Shen [et al.] // Optics Express. 2012. V. 20. № 16. P. 17823–17832.

100. Ferreira M.S., Pask H.M., Wetter N.U. Yellow laser at 573 nm generated by intracavity SHG diode-side-pumped Raman laser // Advanced Solid State Lasers, Optica Publishing Group. 2019. P. AW1A-7

101. A single-frequency intracavity Raman laser / Q. Sheng [et al.] // Optics Express. 2019. V. 27. № 6. P. 8540–8553.

102. Highly efficient diode-pumped actively Q-switched Nd: YAG-SrWO₄ intracavity Raman laser / X. Chen [et al.] // Optics letters. 2008. V. 33. № 7. P. 705–707.

103. An intra-cavity Raman laser using synthetic single-crystal diamond / W. Lubeigt [et al.] // Optics express. 2010. V. 18. № 16. P. 16765–16770.

104. Synthetic diamond for intracavity thermal management in compact solid-state lasers / P. Millar [et al.] // IEEE Journal of Quantum Electronics. 2008. V. 44. № 8. P. 709–717.

105. Pask H.M. Continuous-wave, all-solid-state, intracavity Raman laser // Optics letters. 2005. V. 30. № 18. P. 2454–2456.

106. Hill K.O., Kawasaki B. S., Johnson D. C. CW Brillouin ring laser// Applied Physics Letters. 1978. V. 28. № 10. P. 608–609.

107. Numerical modelling of passively Q-switched intracavity Raman lasers / S. Ding [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. V. 40. № 9. P. 2736–2747.

108. Yashkir Y.M., Yashkir Y.Y. Numerical modeling of the intracavity stimulated Raman scattering as a source of subnanosecond optical pulses // In Solid State Lasers and Amplifier. SPIE. 2004. V. 5460. P. 220–227.
109. Diode-pumped passively Q-switched Nd: YAG/SrWO₄ intracavity Raman laser with high pulse energy and average output power / H. Xu [et al.] // Applied Physics B. 2012. V. 107. P. 343–348.
110. High-efficiency pulse compression with intracavity Raman oscillators / R. Frey [et al.] // Optics Letters. 1983. V. 8. № 8. P. 437–439.
111. Passive Q switching of a 1.3- μ m laser resonator using a stimulated Brillouin scattering mirror / N.N. Il'ichev [et al.] // Soviet Journal of Quantum Electronics. 1990. V. 20. № 11. P. 1475–1476.
112. Q-switching of Er³⁺/Yb³⁺-doped fiber laser using backscattering from a fiber ring interferometer / S.V. Chernikov [et al.] // Summaries of papers presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics. IEEE. 1996. P. 529–530.
113. Supercontinuum self-Q-switched ytterbium fiber laser / S.V. Chernikov [et al.] // Optics letters. 1997. V. 22. № 5. P. 298–300.
114. Femtosecond fibre laser / M.E. Fermann [et al.] // Electronics Letters. 1990. V. 20. № 26. P. 1737–1738.
115. Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers / Q. Bao [et al.] // Advanced Functional Materials. 2009. V. 19. № 19. P. 3077–3083.
116. WS₂ mode-locked ultrafast fiber laser / D. Mao [et al.] // Scientific reports. 2015. V. 5. № 1. P. 7965.
117. Widely-tunable, passively Q-switched erbium-doped fiber laser with few-layer MoS₂ saturable absorber / Y. Huang [et al.] // Optics Express. 2014. V. 22. № 21. P. 25258–25266.
118. 2D layered materials: synthesis, nonlinear optical properties, and device applications / B. Guo [et al.] // Laser & Photonics Reviews. 2019. V. 13. № 12. P. 1800327.

119. Tcherniega N.V., Kudryavtseva A.D. Nonlinear-optical properties of photonic crystals // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2009. V. 3. № 4. P. 513–518.

120. Intracavity Stimulated Low-Frequency Raman Scattering / M.A. Shevchenko [et al.] // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2018. V. 45. P. 397–398.

121. Preparation, Characterization, and Application of Au-Shell/Polystyrene Beads and Au-Shell/Magnetic Beads / T. Ji [et al.] // *Advanced Materials*. 2001. V. 13. № 16. P. 1253–1256.

122. Горелик В. С., Wu Mengyuan. Комбинационное рассеяние света в микроструктурированном полистироле // *Необратимые процессы в природе и технике: Труды одиннадцатой Всероссийской конференции. Часть II*. М., 2021. С. 232-235.

123. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин [et al.] // М.: Физматлит, 2003. 566 с.

124. Chemical modification as a versatile tool for tuning stability of silica based mesoporous carriers in biologically relevant conditions / T. Fontecave [et al.] // *Chemistry of Materials*. 2012. V. 24. № 22. P. 4326–4336.

125. Aptamer-functionalized silica nanoparticles for targeted cancer therapy / A. Aravind [et al.] // *BioNanoScience*. 2012. V. 2. P. 1–8.

126. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *Journal of colloid and interface science*. 1968. V. 26. № 1. P. 62–69.

127. Kolbe G. Das komplexchemische verhalten der kieselsaure. Jena: Friedrich-Schiller-Universität, 1956. 113 p.

128. Akhmadeev A.A., Sarandaev E.V., Salakhov M.K. Synthesis optimization of photonic crystals based on silicon and vanadium dioxides // *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. V. 461. № 1. P. 012022.

129. A version of Stöber synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals / D.A. Santamaría Razo [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. 2008. V. 10. P. 1225–1229.
130. Synthesis of nanometric silica particles via a modified Stöber synthesis route / M. Meier [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. V. 538. P. 559–564.
131. Fernandes R.S., Raimundo Jr I.M., Pimentel M.F. Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. V. 577. P. 1–7.
132. Raman Scattering Enhancement Based on High-Pressure High-Temperature Diamonds / Mengyuan Wu [et al.] // *Journal of Russian Laser Research*. 2021. V. 42. № 6. P. 671-676.
133. Forward and backward stimulated Brillouin scattering in aqueous suspension of SiO₂ spherical nanoparticles / Mengyuan Wu [et al.] // *Applied Physics Letters*. 2020. V. 117. № 14. P.141101.
134. Мальшев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 799 с.
135. Stimulated scattering effects in gold-nanorod-water samples pumped by 532 nm laser pulses / J. Shi [et al.] // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. № 1. P. 11964.
136. Stimulated Brillouin scattering with distributed feedback / P. Zaskal'ko [et al.] // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1984. V. 87. P. 1592–1593.
137. Gaeta A.L., Boyd R.W. Stimulated Brillouin scattering in the presence of external feedback // *International Journal of Nonlinear optical physics*. 1992. V. 1. № 03. P. 581–594.
138. He G.S., Lin T.C., Prasad P.N. Stimulated Rayleigh-Bragg scattering enhanced by two-photon excitation // *Optics Express*. 2004. V. 12. № 24. P. 5952–5961.
139. Stimulated Rayleigh-Bragg scattering in two-photon absorbing media / G.S. He [et al.] // *Physical Review A*. 2005. V. 71. № 6. P. 063810.

140. Gorelik V. S. Optics of globular photonic crystals // Laser Physics. 2008. V. 18. P. 1479–1500.
141. Spectral characteristics of the radiation of artificial opal crystals in the presence of the photonic flame effect / V. S. Gorelik [et al.] // JETP letters. 2007. V. 84. P. 485–488.
142. Observation of stimulated Mie-Bragg scattering from large-size-gold-nanorod suspension in water / G.S. He [et al.] // Physical Review A. 2012. V. 85. № 4. P. 043839.
143. Montagna M. Brillouin and Raman scattering from the acoustic vibrations of spherical particles with a size comparable to the wavelength of the light // Physical Review B. 2008. V. 77. № 4. P. 045418.
144. Intracavity Stimulated low-frequency Raman scattering – a spectroscopy method in the gigahertz frequency range / Mengyuan Wu [et al.] // UltrafastLight-2021: Book of Abstracts of the V International Conference on Ultrafast Optical Science. M., 2021. P.195-196.
145. Resonant Raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles / H. Portales [et al.] // The Journal of Chemical Physics. 2001. V. 115. № 8. P. 3444–3447.
146. Electromagnetic microwave generation by acoustic vibrations gives rise to nanoradiophotonics / M. A. Shevchenko [et al.] // Scientific Reports. 2021. V. 11. № 1. P. 7682.
147. Филатов В.В. Спектры электромагнитных и акустических волн в глобулярных фотонных кристаллах: дис. ...канд.физ.-мат.наук. Москва, 2013. 111 с.
148. Глобулярный фотонный кристалл как перспективная среда для получения гигантского комбинационного рассеяния / Мэньюань У [и др.] // Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз-2021: Сборник научных трудов VII Международной конференции. Часть I. М., 2021. С. 205-206.
149. Резонанс Фано поляритонных сингулярностей Ван Хова на краях стоп-зоны фотонного кристалла / Мэньюань У [и др.] // Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз-2023: Сборник научных трудов IX Международной конференции. М., 2023. С. 196.

150. Stimulated low-frequency Raman scattering of light: an effective way to laser Q-switching / Mengyuan Wu [et al.] // *Optics and Laser Technology*. 2022. V. 156. P. 108559.

151. Photon-phonon interaction in submicron particles systems–new method of Q-switching / Mengyuan Wu [et al.] // *ICPPP21: Book of Abstracts of the International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*. Bled (Slovenia), 2022. P. 221-222.

152. Управление временными характеристиками когерентного излучения с помощью внутрирезонаторного низкочастотного комбинационного рассеяния света / Мэнюань У [и др.] // XII Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов. М., 2023. С. 106-107.

153. Mechanical damping of longitudinal acoustic oscillations of metal nanoparticles in solution / M. Pelton [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V. 115. № 48. 23732–23740.

154. Модуляция добротности при внутрирезонаторном вынужденном низкочастотном комбинационном рассеянии в водных суспензиях наночастиц / Мэнюань У [и др.] // *Физика водных растворов: Сборник трудов 5-ой всероссийской конференции*. М., 2022. С. 67.