

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ П. Н. ЛЕБЕДЕВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Шевченко Михаил Александрович

**ВЫНУЖДЕННОЕ НИЗКОЧАСТОТНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ  
РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СИСТЕМАХ НАНОРАЗМЕРНЫХ И  
СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ**

специальность 1.3.6 – оптика

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Чернега Николай Владимирович

Москва - 2021 год

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> .....	4
<b>Глава 1. Низкочастотное Комбинационное Рассеяние света в системах наноразмерных и субмикронных частиц различной природы</b>	
1.1 Акустические колебания нано и субмикронных частиц.....	11
1.2 Модель колебаний свободной сферы.....	14
1.3 Спектральные характеристики спонтанного низкочастотного комбинационного рассеяния света.....	19
1.4 Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние (ВНКР) света.....	25
<b>Глава 2. ВНКР в различных системах - учет влияния матрицы и распределения по размерам. Внутррезонаторное ВНКР.</b>	
2.1 ВНКР в суспензиях наноразмерных и субмикронных частиц – влияние на параметры ВНКР распределения по размерам.....	29
2.2 ВНКР в суспензии SiO – влияние матрицы.....	38
2.3 Внутррезонаторное низкочастотное комбинационное рассеяние света.....	44
<b>Глава 3. ВНКР в системах биологических частиц</b>	
3.1 Введение .....	48
3.2 ВНКР в вирусах мозаики цветной капусты.....	51
3.3 ВНКР в вирусах мозаики костра.....	54
3.4 ВНКР в глобулярных белках.....	61

## **Глава 4. Генерация стоксовых и антистоксовых компонент ВНКР при бигармонической накачке**

4.1 Введение.....	67
4.2 ВНКР в nano и субмикронных системах как источник бигармонической накачки для эффективного резонансного воздействия.....	69
4.3 Экспериментальная реализация генерации спектральной гребенки при использовании бигармонической накачки.....	70
<b>Глава 5. Генерация излучения СВЧ диапазона в системе субмикронных частиц при оптической накачке.</b>	
5.1 Введение.....	80
5.2 Экспериментальные результаты.....	83
<b>Заключение.....</b>	<b>89</b>
<b>Список печатных работ по теме диссертации.....</b>	<b>90</b>
<b>Список Литературы.....</b>	<b>95</b>

## Введение

### Актуальность работы

Одним из центральных вопросов в исследованиях нано и субмикронных объектов является их физическая характеристика, либо с целью решения фундаментальных проблем, таких как влияние эффектов локализации на их электронные характеристики, или для того, чтобы выявить новые свойства, которые могут быть использованы в различных технологических приложениях. Особое место в этих исследованиях занимает изучение колебательной динамики пространственно ограниченных систем, в зависимости от таких существенных особенностей частиц и их агрегатов, как размер, форма, взаимодействие с окружающей средой, кристалличность, упругие характеристики и др. Знание колебательной динамики позволяет существенно расширить возможности использования систем нано и субмикронных частиц для задач нанопотоники, электроники и многочисленных биомедицинских приложений.

Для экспериментального определения упругих свойств нано- и субмикронных частиц, которые во многом определяют их колебательную динамику, обычно используется низкочастотное комбинационное рассеяние (НКР) света [1,2]. НКР представляет собой неупругое рассеяние света, обусловленное взаимодействием электромагнитного излучения с собственными акустическими колебаниями частиц и, соответственно, определяется морфологией системы. Спектр НКР несет в себе информацию об упругих характеристиках системы, как самих частиц, так и их окружения. Эти параметры определяются по спектральному смещению рассеянного излучения [3]. Форма спектральной линии рассеянного излучения позволяет получить информацию о распределении частиц по размерам [4].

Теоретическое описание так называемых лэмбовских мод (названных в честь математика Х. Лэмба) [5], успешно примененное для нахождения

собственных частот нано и субмикронных частиц, позволило создать адекватное теоретическое описание процесса НКР. Подход, основы которого были разработаны в [6], позволил существенно улучшить совпадение экспериментальных результатов с расчетными с учетом затухания акустического возбуждения по различным каналам. Вынужденный режим НКР – вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света (ВНКР) [7,8] представляет собой процесс рассеяния электромагнитного излучения на когерентно осциллирующих на собственных частотах нано или субмикронных частицах. Фазируемость частиц, участвующих в процесс ВНКР, осуществляется за счет поля переизлучения, а затравкой являются спонтанно рассеянные фотоны за счет спонтанного НКР. Отметим, что ВНКР (также, как и НКР) наблюдалось для частиц (субмикронных и наноразмерных) различной физической природы и находящихся в различных системах, как упорядоченных, так и неупорядоченных. Как правило в качестве неупорядоченных систем исследуются суспензии частиц, или случайно распределённые в твердотельной матрице частицы.

Примером упорядоченных систем являются структуры типа фотонных кристаллов, например, синтетические опаловые матрицы. Структура опаловой матрицы представляет собой кубическую гранецентрированную решётку, образованную глобулами диоксида кремния, размеры которых обычно находятся в диапазоне от 100 до 400 нм. Структуры с плотной упаковкой очень эффективны в качестве активной в смысле ВНКР среды. Эффективность преобразования волны накачки в волну ВНКР может достигать 70 процентов [9,10]. Таким образом ВНКР (и его спонтанный аналог НКР) являются процессами, позволяющими получать из анализа спектров важную информацию о морфологии систем наноразмерных и субмикронных частиц. В частности, данные процессы могут быть использованы для дистанционного зондирования и идентификации биологических систем различного типа, в том числе вирусов. Учитывая высокую эффективность процесса ВНКР, данный процесс может быть использован в качестве эффективного перестраиваемого источника бигармонической накачки с возможностью перестройки разностной частоты в диапазоне от единиц гигагерц

до терагерца. Такие источники могут быть использованы как для фундаментальных задач спектроскопии систем, обладающих собственными частотами в гига- и терагерцовой областях, так и для практических задач, таких как генерация электромагнитного излучения в гига- и терагерцовых областях спектра [11], а также реализация селективного и резонансного воздействия на биологические системы.

**Целью** данной работы являлось исследование процессов взаимодействия электромагнитного излучения с системами наноразмерных и субмикронных частиц различной природы включая биологические, получение информации о характеристиках ВНКР в таких системах и изучение возможности их использования в качестве активных сред для генерации электромагнитного излучения СВЧ диапазона при оптической накачке.

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

1. Экспериментальная реализация схемы внутрирезонаторного ВНКР в суспензии субмикронных частиц и сравнение полученных результатов с результатами численного расчета с использованием модели Лэмба.

2. Проведение экспериментов по исследованию генерации спектральной гребенки с разностной частотой в гигагерцовом диапазоне частот при возбуждении бигармонической накачкой в системах субмикронных частиц.

3. Экспериментальное исследование ВНКР в биологических системах, а именно в ряде вирусов растений и демонстрация возможности использования ВНКР для их идентификации.

4. Экспериментальная демонстрация генерации излучения СВЧ диапазона при оптической накачке в синтетических опалах. Расчет собственных акустических частот исследуемых систем и экспериментальное определение значений этих частот методом ВНКР.

### **Научная новизна работы:**

1. Впервые экспериментально реализовано внутрирезонаторное ВНКР света при использовании суспензии нанометровых и субмикронных частиц полистирола.
2. Экспериментально реализована оригинальная схема генерации спектральной гребенки с разностной частотой в гигагерцовом диапазоне при использовании бигармонической накачки. Показано, что эффективная генерация высших стоксовых и антистоксовых компонент возникает при совпадении разностной частоты бигармонической накачки с собственной акустической частотой активной в смысле ВНКР моды.
3. Впервые реализовано ВНКР в ряде биологических систем (вирусов). Показано, что ВНКР может быть использовано для идентификации соответствующих систем.
4. Получена генерация электромагнитного излучения СВЧ диапазона при оптической накачке. Показано, что частоты электромагнитного излучения СВЧ совпадают с собственными акустическими частотами системы.

### **Научная и практическая значимость работы:**

1. ВНКР, возбуждаемое вне резонатора, а также внутрирезонаторное, являются эффективным источником информации о морфологии систем наноразмерных и субмикронных частиц различной физической природы, включая биологические. Анализ спектров ВНКР позволяет также получить информацию об акустических свойствах матрицы, в которой находятся частицы.
2. Учитывая высокую эффективность ВНКР, этот процесс можно использовать в качестве источника бигармонической накачки с возможностью перестройки разностной частоты в гига- и терагерцовом диапазонах. Используя излучение ВНКР в качестве бигармонической накачки, можно экспериментально получать частотные гребенки с разностной частотой в гигагерцовом диапазоне при несущей частоте видимого диапазона.
3. Системы упорядоченных диэлектрических субмикронных частиц, а именно, синтетические опаловые матрицы, могут применяться для генерации

электромагнитного излучения СВЧ диапазона на частотах, соответствующих частотам собственных акустических колебаний глобул, образующих матрицу, при оптической накачке. Зависимость собственной акустической частоты от размеров глобулы, а также от параметров среды заполняющей пустоты матрицы, открывает возможность перестройки частоты генерируемого излучения СВЧ диапазона.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Использование сред, способных к эффективной генерации вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния (ВНКР) света внутри лазерного резонатора, приводит к интенсивной генерации первого и высших порядков рассеяния и к модуляции добротности лазера.
2. Эффективная генерация антистоксовой компоненты ВНКР возникает при использовании бигармонической накачки в случае совпадения её разностной частоты с собственной частотой системы. Увеличение интенсивности бигармонической накачки приводит к генерации частотной гребенки, состоящей из стоксовых и антистоксовых компонент высших порядков.
3. ВНКР является эффективным инструментом для анализа и идентификации частиц и структур субмикронных и нанометровых масштабов, в том числе биологических объектов.
4. Системы частиц наноскопических и мезоскопических масштабов, способные к эффективной генерации низкочастотного комбинационного рассеяния света, являются источником электромагнитного излучения СВЧ диапазона при оптической накачке на частотах, совпадающих с их собственными акустическими частотами.

### **Достоверность результатов**

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается использованием сертифицированного высокоточного оборудования, воспроизводимостью, согласием результатов расчетов и теоретического

моделирования с экспериментальными данными, докладами на международных конференциях и публикациями в ведущих мировых научных журналах.

### **Личный вклад автора**

Автором лично были выполнены экспериментальные исследования, а также проведен детальный анализ и интерпретация полученных результатов. Им были сформулированы основные выводы проведенных исследований и защищаемые положения. Наряду со своим научным руководителем автор принимал активное участие при написании научных статей по теме диссертации.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертации докладывались автором на 20 международных и всероссийских конференциях:

1. XIII Международная конференция по импульсным лазерам и применениям лазеров AMPL-2017, 10-15 сентября 2017 года, Томск.
2. Photonics Europe, Strasbourg, France, 22 - 26 April 2018
3. Laser Ultrasonics 2018, University of Nottingham, Nottingham, UK, 9-13 July 2018.
4. International School of Quantum Electronics; Progress in Photoacoustic and Photothermal Phenomena: Focus on Biomedical, Nanoscale, NDE and Thermophysical Phenomena and Technologies, Erice-Sicily, Italy, September 6-12, 2018.
5. X Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2018». Санкт-Петербург. 15-19 октября 2018.
6. XVIII International conference “Laser Optics” ICLO 2018, Saint-Petersburg, June 4-8, 2018.
7. Конференция «Физика водных растворов», ИОФ РАН 12 декабря 2018 г.
8. Десятая Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике», 29-31 января 2019 г., Москва, МГТУ им.Н.Э. Баумана.
9. 20<sup>th</sup> International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, July 7-12, 2019, Moscow, Russia.

10. Imaging and Applied Optics Congress, June 24-27, 2019, Munchen, Germany.
11. International Congress on Ultrasonics, Bruges, Belgium, 3-6 September 2019.
12. XIV International Conference on Pulsed Lasers and Laser Applications, Tomsk, 11 December 2019.
13. IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике, Москва, НИЯУ МИФИ, 29-31 января 2020 г.
14. VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз», Москва, 11-14 февраля 2020.
15. International Conference Laser Optics (ICLO), Saint Petersburg, 2-6 ноября 2020 г.
16. XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2020». Санкт-Петербург. 19-23 октября 2020.
17. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике БПИО-2020», Москва, 24-26 ноября 2020 г.
18. 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 2020 г.
19. Одиннадцатая Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике», 26-29 января 2021 г., Москва, МГТУ им.Н.Э. Баумана.
20. VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз», Москва, 23-26 марта 2021 г.

### **Публикации.**

Основные результаты диссертации опубликованы в 7 статьях в научных журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, 28 публикациях в тезисах докладов и трудах конференций. Полный список печатных работ, в которых опубликованы основные результаты диссертации, представлен на стр. 90-95.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав и Заключения и списка цитированной литературы из 73 наименований. Полный объём диссертации составляет 101 страницу, включая 33 рисунка и 7 таблиц.

# Глава 1. Низкочастотное комбинационное рассеяние света в системах наноразмерных и субмикронных частиц различной природы

## 1.1 Акустические колебания нано и субмикронных частиц

Любое пространственно-ограниченное тело, независимо от его размеров, обладает набором собственных акустических частот, значения которых определяются размерами тела, его упругими характеристиками, а также характеристиками окружающей среды. Для тел субмикронного масштаба собственные частоты лежат в гигагерцовом диапазоне частот, частоты наноразмерных тел находятся в терагерцовом диапазоне. При определенных условиях эти колебания могут проявляться в спектрах неупруго рассеянного света в виде дополнительных спектральных линий, смещенных относительно частоты падающего на систему излучения на величину равную собственной акустической частоте системы. Этот процесс аналогичен спонтанному комбинационному рассеянию (КР) света на молекулярных колебаниях. Отличие заключается в частотном сдвиге, который для КР света на молекулярных колебаниях существенно больше, чем при рассеянии света на собственных акустических колебаниях наноразмерных и субмикронных частиц. Неупругое рассеяние света на акустических колебаниях наноразмерных и субмикронных частиц различной формы в современной научной литературе получил название спонтанное низкочастотное комбинационное рассеяние (НКР) света. Описание процесса НКР основано на использовании теории упругости. Теория упругости непрерывных однородных сред очень развита в большинстве классических учебников, посвященных физике твердого тела. Рассмотрим общий подход изложенный, например в [12,13]. Классическая теория упругости не учитывает в первом порядке микроскопическую атомную структуру объекта и предполагает его как непрерывную среду, где любая точка описывается радиус-вектором  $\sim r$  с координатами  $(x_1, x_2, x_3)$  в декартовой системе

координат. В результате бесконечно малой деформации эта точка изменит свои координаты. Вектор деформации  $\vec{u}(\vec{r})$  будет выражаться как:

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{r}' - \vec{r} \quad (1.1)$$

Если учитывать величины этих радиус-векторов, то:

$$dr = \sqrt{(dx_1)^2 + (dx_2)^2 + (dx_3)^2} \quad \text{и} \quad dr' = \sqrt{(dx'_1)^2 + (dx'_2)^2 + (dx'_3)^2} \quad .$$

Классическая теория деформации предполагает малость деформации. Это означает, что вклад плотности энергии тела в точке  $r$  зависит только от величины  $u(r)$  и, следовательно, от первой производной от  $u(r)$ , тогда как вторая производная равна нулю. Записывая  $du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j$  и помня, что  $du_i = dx'_i - dx_i$ ,

можно показать,

$$(dr')^2 \approx (dr)^2 + 2\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) dx_i dx_j \quad (1.2)$$

где выражение  $e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$  называется тензором деформации.

Согласно закону упругости Гука сила, действующая на единицу поверхности, по сути является растягивающим напряжением. В общем трехмерном случае для бесконечно малых деформаций растягивающее напряжение и деформация являются тензорами второго порядка (это означает, что каждый из них имеет 9 компонент), и выражение этого закона выглядит следующим образом  $\sigma_{ij} =$

$$C_{ijnk} \frac{\partial u_n}{\partial x_k}, \quad (1.3)$$

где  $C_{ijnk}$  - тензор упругих постоянных четвертого порядка, который имеет 81 компоненту, но можно показать, что компоненты тензора  $C_{ijnk}$  симметричны относительно порядка индексов, так что только 21 компонента является независимым. Если рассматривать среду, представляющую собой кубический кристалл (часто именно этот тип типом решетки используется в эксперименте), количество независимых коэффициентов уменьшается до двух, и закон Гука может быть записан в следующем виде:

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \sum_n e_{nn} + 2\mu e_{ij}, \quad (1.4)$$

где  $\lambda$  - первый коэффициент Ламе, а  $\mu$  - модуль сдвига (его также называют вторым коэффициентом Ламе). Эти коэффициенты определяются материалом и связаны с модулем Юнга и коэффициентом Пуассона материала [14]. Как мы упоминали ранее, напряжение — это сила, разделенная на поверхность. Если надо перейти к объему, необходимо использовать теорему Гаусса-Остроградского, которая связывает поток векторного поля через поверхность и дивергенцию этого поля внутри объема. Таким образом, мы можем переформулировать определение напряжения, сказав, что дивергенция напряжения — это сила, действующая на единицу объема, и можно написать, что

$$\rho \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (1.5)$$

Это уравнение является стандартной формой уравнения движения в упругой среде с постоянной плотностью. В случае изотропной трехмерной среды, где применим закон Гука, получаем уравнение Навье:

$$\rho \ddot{\vec{u}} = (\lambda + 2\mu) \cdot \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \mu \cdot \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) \quad (1.6)$$

Мы можем переписать это выражение в следующем виде:

$$\ddot{\vec{u}} = v_L^2 \cdot \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - v_T^2 \cdot \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}), \quad (1.7)$$

где  $v_L$  и  $v_T$  связаны с коэффициентами Ламе и плотностью среды. Эти два коэффициента имеют следующие выражения:

$$v_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad (1.8)$$

$$v_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (1.9)$$

Эти параметры имеют размерность скорости [м/с] и с физической точки зрения представляют собой соответственно продольную и поперечную скорости звука внутри среды. Уравнение (1.7) имеет периодическое решение следующего вида:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (1.10)$$

и теперь можно переписать уравнение Навье в виде

$$-\omega^2 \vec{u} = v_L^2 \cdot \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - v_T^2 \cdot \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}). \quad (1.11)$$

Применим этот подход для конкретной системы. Рассмотрим простой случай продольных колебаний одномерной цепочки атомов, который демонстрирует общие свойства колебаний объектов конечных размеров. Рассмотрим цепочку атомов длиной  $L$ . В этом случае уравнение Навье принимает вид

$$-\omega^2 u = v_L^2 \frac{d^2 u}{dx^2}. \quad (1.12)$$

Это линейное дифференциальное однородное уравнение второго порядка. Если мы рассмотрим случай закрепленной на концах цепочки, что означает  $u(0) = u(L) = 0$ , то мы можем записать

$$u_n(x) = B \sin \frac{\omega_n}{v_L} x \quad (1.13)$$

$$\omega_n = n \frac{\pi v_L}{L}, \quad (1.14)$$

где  $B$  - произвольная постоянная. Таким образом, основная частота цепочки атомов определяется (1.14).

Этот простой пример иллюстрирует важный результат: основная частота колебаний системы конечных размеров обратно пропорциональна ее размеру. Эта особенность дает нам возможность оценивать размеры исследуемых объектов по экспериментально измеренным частотам колебаний.

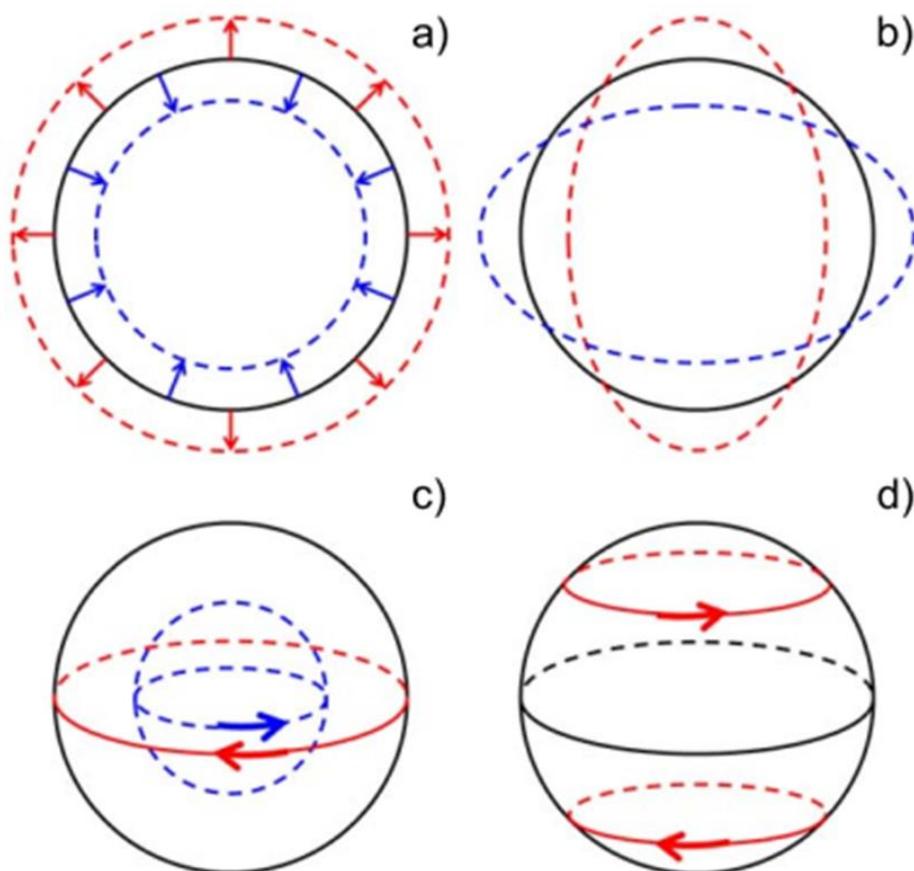
## 1.2 Модель колебаний свободной сферы

Двух- и трехмерные модели сложнее моделировать. Объект случайной формы в трехмерном пространстве чрезвычайно сложен для анализа его упругих

свойств, и вычислить его режимы колебаний практически невозможно, но эта задача становится намного проще, если мы рассматриваем объекты с высокой симметрией, такие как цилиндр или сфера. Так как математическое решение уравнения Навье для трехмерного тела произвольной формы представляет весьма трудную задачу обычно рассматриваются колебания свободной сферы. Эта модель обычно рассматривается в связи с тем, что по результатам экспериментов моды многих наноразмерных и субмикронных частиц обычно исследуемые с помощью низкочастотного комбинационного рассеяния света, хорошо аппроксимируются сферами. То есть достаточно большое количество систем наноразмерных и субмикронных частиц, исследуемых в настоящее время, в том числе и в этой работе, имеют сферическую форму.

Лэмб был первым, кто решил эту задачу для случая однородных упругих сфер в 1882 г. [5]. Отметим, что в работе Лэмба не акцентировалось, на какой частоте осциллирует сфера и какого она размера. Данный подход используется для оценки колебаний объектов различных размеров. Благодаря решению уравнения Навье можно рассчитывать колебательные моды объектов сферической формы самого разного размера от планет ( $\sim$  мГц) до наночастиц ( $\sim$  ТГц).

Лэмб в своей работе (отметим, что эта работа появилась в 1882 году) исследовал колебательные частоты для свободной однородной упругой сферы. В ней он показал, что результатом решения уравнения движения для сферы со свободной границей, имеющего вид (1.6) являются два типа колебательных мод: сферические и торсионные, описываемые орбитальным квантовым числом и номером гармоники. Пример этих мод приведен на рисунке 1.



*Рис.1.1 Схематическое изображение низкочастотных мод Лэмба: (a) сферидально-симметричная мода, (b) сферидальная квадрупольная мода, (c) различные типы торсионных мод.*

Общий подход, примененный Лэмбом, использовался (и используется) при описании собственных колебаний трехмерных объектов различной морфологии. В частности, в работе [15], ставшей классической, Тамуга рассматривает колебания сферической частицы, находящейся в матрице, и оценивает влияние матрицы на параметры колебания частицы. Как правило, в том числе и в [16], рассматриваются свободные колебания упругого тела сферической формы со свободными границами. Рассматривается выражение движения трехмерного упругого тела в виде:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{D}) + \mu \nabla^2 \mathbf{D}, \quad (1.15)$$

где  $\mathbf{D}$  - смещение,  $\lambda, \mu$  - постоянные Ламе.

Это уравнение может быть решено введением скалярного потенциала и векторного потенциала. Мы не будем приводить весь ход решения который можно найти в работах [15,16], отметим лишь что в результате анализа этого уравнения, как и было показано Лэмбом, получается два типа мод: сфероидальная и торсионная.

Для определения значения частоты сфероидальной моды, которая представляет основной интерес при рассмотрении процесса низкочастотного комбинационного рассеяния, получается уравнение:

$$2 \left[ \eta^2 + (l-1)(l+2) \left\{ \frac{\eta j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} - (l+1) \right\} \right] \left[ \frac{\xi j_{l+1}(\xi)}{j_l(\xi)} - \frac{1}{2} \eta^4 + \right. \\ \left. + (l-1)(2l+1)\eta^2 + \left( \eta^2 - 2l(l-1)(l+2) \right) \frac{\eta j_{l+1}(\eta)}{j_l(\eta)} \right] = 0, \quad (1.16)$$

где  $\xi = hR = \frac{\omega R}{c_l}$       $\eta = kR = \frac{\omega R}{c_t}$  и  $j_l(\eta)$  - функции Бесселя.

Таким образом, задача определения частоты колебаний упругой сферы, решена и может быть применена для определения частот колебаний систем пространственно ограниченных сред различного размера и различной физической природы.

Экспериментально полученные значения собственных частот частиц в большинстве экспериментальных работ согласуются с частотами, рассчитанными по методу, разработанному Лэмбом, в котором поверхность частицы предполагается свободной. Как правило, в реальных условиях наночастицы не являются свободными, но в случае сильного изменения акустического импеданса на границе частицы и среды, когда константы Ламэ и плотность частицы и матрицы значительно отличаются, влияние матрицы не значительно. В противном же случае, когда упругие характеристики отличаются не очень сильно, необходимо учитывать изменение частоты, обусловленное влиянием окружающей

частицу среды. Локализованные акустические фононы в наносистемах являются механическими колебаниями с частотой порядка отношения скорости звука в среде к размеру объекта. Для частицы, находящейся в твердой матрице, происходит постепенное затухание колебаний за счет излучения звуковых волн в окружающую матрицу.

Задача нахождения собственных частот для сплошной сферы окруженной бесконечной сплошной средой впервые, применительно к колебаниям твердого тела была решена Дубровским [6]. Полученные в данной работе значения частот являются комплексными, мнимая часть которых соответствует затуханию колебаний. Для расчета необходимо знать значения плотностей и скоростей звука для матрицы и частицы, находящейся внутри. Этот подход используется для практического расчета значений частот с учетом влияния матрицы. Большой интерес представляет исследование акустического возбуждения суспензий, то есть твердых частиц, находящихся в жидкости. Случай наночастицы находящейся в жидкости можно рассмотреть, как частный случай решения, полученного Дубровским, учитывая нулевую поперечную скорость звука в жидкости, что было сделано в ряде работ, например [18]. Однако, в этом случае не учитывается вязкость жидкости, оказывающая значительное влияние на колебания частицы. В ряде работ вязкость учитывалась только для торсионных колебательных мод биологических структур. В настоящее время существует теоретический расчет колебательных частот твердой частицы, находящейся в вязкой сжимаемой жидкости. Наиболее важным следствием этого подхода является тот факт, что эффект вязкости среды значительно влияет на колебания объектов, размеры которых не превышают 100нм. Для больших размеров эффект вязкости можно частиц не учитывать. Учитывая общепринятую терминологию, можно утверждать, что для наноразмерных частиц этот эффект надо учитывать, а для субмикронных – нет.

### 1.3 Спектральные характеристики спонтанного низкочастотного комбинационного рассеяния света.

При взаимодействии электромагнитного излучения с системой наноразмерных или субмикронных частиц происходит его переизлучение. Учитывая, что частицы колеблются с собственной акустической частотой и тот факт, что в процессе колебаний происходит изменение размеров и формы частиц, вследствие чего модулируется поляризуемость частицы, это может приводить к появлению в рассеянном спектре стоксовых и антистоксовых компонент, спектральный сдвиг которых соответствует собственным колебаниям частицы. Для этого колебания должны быть комбинационно активны. На основе теории групп было показано, что только сферические моды с  $l=0$  (радиальная) и  $l=2$  (квадрупольная) являются комбинационно активными и могут проявляться в спектре НКР. Однако это является справедливым для сферических частиц с размерами много меньше длины волны и более нескольких нанометров, когда эффект дискретности кристаллической решетки еще можно не учитывать. С увеличением размера частиц, появления анизотропии, а также с отклонением формы от сферической, моды с различными  $l$ , а также торсионные моды становятся активными.

Радиальная мода ( $l=0$ ) является полностью поляризованной, в то время как квадрупольная ( $l=2$ ) деполаризована.

Частоты торсионных мод зависят только от поперечной скорости звука, так как они не связаны с растягивающими смещениями.

Физический механизм фотон-фононного взаимодействия зависит от системы и определяет относительную активность двух типов колебаний. В металлических частицах колебания  $l=2$  доминируют в комбинационном спектре. В диэлектрических частицах квадрупольные моды или симметричные моды преобладают в спектрах, в зависимости от того какой механизм преобладает, связанный с движением диполей или с электронной поляризуемостью, вследствие смещения атомов.

Отметим, что применительно к случаю НКР модель Лэмба для колебаний свободной изотропной сферы была дополнена для случаев, когда частица находится в окружении твердой или жидкой среды, наличия различных неоднородностей в среде, а также для случая отклонения формы от сферической. Так же в случае изучения наноразмерных систем в жидкости была продемонстрирована важность учета ее вязкости для расчета собственных частот.

Впервые об экспериментальном обнаружении НКР на коллоидах серебра в галогенидах щелочных металлов и на микрокристаллитах стекла сообщается в работах [18,19]. В [18] в рассеянном спектре наряду с “бозонным пиком”, соответствующему кластерам в аморфной структуре стекла, имелся также пик, лежащий в низкочастотной области и соответствующий акустическим колебаниям самих микрокристаллитов. Частотное смещение обнаруженного пика соответствовало размерам микрокристаллитов определённых с помощью рассеяния нейтронов или рентгеновского излучения под малыми углами. Теоретически рассчитанные собственные частоты находились в соответствии с экспериментальными спектральными сдвигами.

С тех пор спонтанное НКР является объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. НКР получено для частиц из различных материалов (полупроводниковых, металлических и диэлектрических) разных форм и размеров, находящихся в различных средах (жидкости, твердые матрицы), образующих как неупорядоченную, так и упорядоченные системы (фотонные кристаллы), составных частиц типа core-shell, а также для биологических объектов.

Отметим, что большинство работ связанных с исследованием НКР относится к изучению металлических частиц, соответственно важным фактором является поглощение электромагнитного излучения частицей. При этом случай сильного поглощения (совпадения частоты источника электромагнитного излучения с частотой плазмонного резонанса), обычно в литературе называют резонансным. При этом НКР в диэлектрических частицах обычно называется нерезонансное рассеяние. Достаточно большой цикл работ посвященный

различным аспектам НКР в диэлектрических частицах [3,21,22]. В работе [3,22] был приведен метод расчета низкочастотного комбинационного спектра диэлектрических наночастиц. Подход аналогичен тому который используется для расчета спектра молекулярного комбинационного рассеяния света. Рассмотрим этот подход в соответствии с работами [3,22].

Спектральная плотность рассеянного света определяется по формуле

$$I_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) \propto \int dt e^{-i\omega t} \langle \delta\epsilon_{\alpha\beta}^*(\vec{q}, 0) \delta\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{q}, t) \rangle, \quad (1.17)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – направления поляризации падающих и рассеянных фотонов соответственно,  $\hbar\omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_s$  – энергия фонона,  $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_s$  – волновой вектор.

Фурье преобразование тензора плотности макроскопической поляризуемости  $\mathbf{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$  определяет флуктуации диэлектрической проницаемости

$$\delta\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{q}, t) \propto \int d\vec{r} e^{i\vec{q}\vec{r}(t)} P_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) = \sum_i e^{i\vec{q}\vec{r}^i(t)} \pi^i_{\alpha\beta}(t), \quad (1.18)$$

которые в различных системах (включая атомные и молекулярные) могут быть описаны микроскопически с помощью эффективного тензора микроскопической поляризуемости  $\pi^i_{\alpha\beta}(t)$   $i$ -го рассеивателя в точке пространства определяемой вектором  $\vec{r}^i(t) = \vec{x}^i + \vec{u}^i(t)$ , где  $\vec{u}^i(t)$  – смещение из положения равновесия  $\vec{x}^i$ .  $\pi^i_{\alpha\beta}(t)$  можно разложить в ряд по степеням смещений  $\vec{u}^j$ ,  $\vec{u}^i$  можно выразить через собственные вектора колебаний  $\mathbf{e}(i,p)$  с частотой  $\omega_p$ ,  $\pi^i_{\alpha\beta}(t) = \pi^i_{\alpha\beta} + Q^i_{\alpha\beta}$ ,

где  $Q^i_{\alpha\beta} = \sum_j \sum_\gamma \frac{\partial \pi^i_{\alpha\beta}}{\partial u^j_\gamma} [e_\gamma(j,p) - e_\gamma(i,p)]$ . Интенсивность моды  $p$  в общую интенсивность рассеянной волны записывается в виде

$$I_{\alpha\beta}(\vec{q}) \propto \frac{n(\omega^P)+1}{\omega^P} \left| \sum_i e^{-iqx^i} [-iq \cdot e(i,p) \pi^i_{\alpha\beta} + Q^i_{\alpha\beta}] \right|^2 = \frac{n(\omega^P)+1}{\omega^P} C_{\alpha\beta}(\omega^P), \quad (1.19)$$

где  $n(\omega^P)$  фактор Бозэ-Эйнштейна и  $C_{\alpha\beta}(\omega^P)$  – коэффициент фотон-фононной связи.

Первый член,  $-i \sum_i \pi_{\alpha\beta}^i e^{-iqx^i} q \cdot e(i, p)$  описывает флуктуационные изменения поляризации из-за смещения, элементов которые из которых состоит наночастица и которые смещаются относительно равновесного положения. Можно сказать, что акустические колебания модулируют микроскопическую поляризацию составных элементов, а именно атомов, ионов, а также их связей. Этот тип рассеяния называется бриллюэновским. Причиной бриллюэновского типа рассеяния являются продольные акустические волны, порождающие флуктуации плотности. Соответственно первый член формулы (1.19) описывает бриллюэновский механизм рассеяния.

Второй член формулы (1.19), а именно  $\sum_i e^{-iqx^i} Q_{\alpha\beta}^i$  относится к комбинационному механизму возбуждения, причем он затрагивает два классических механизма. Первый относится к движению диполей которое приводит к изменению локального поля. Второй описывает изменение электронной поляризации из-за изменения межатомных расстояний. Этот член описывает комбинационный механизм и его роль в низкочастотном комбинационном рассеянии.

Для случая, малого размера частиц рассеяние происходит по комбинационному типу. То есть частицу можно рассматривать как большую молекулу, обладающую некой поляризуемостью и ее отличными от нуля производными по координатам нормальных колебаний. Принципиальным свойством рассеяния по комбинационному типу в отличии от рассеяния бриллюэновского типа является отсутствие зависимости рассеяния от волнового вектора (отсутствие  $q$ - зависимости). Рассеяние бриллюэновского типа является зависимым от волнового вектора, что легко проверяется экспериментально. Если рассматривать частицы размеры которых сравнимы с длиной волны электромагнитного излучения, то оба механизма рассеяния будут реализовываться и их необходимо учитывать при описании процесса рассеяния. Если частица больше длины волны электромагнитного излучения, то основной вклад в рассеяние вносит бриллюэновский механизм.

Описывается этот механизм [3] в приближении сплошной среды тем, что вместо  $\pi^i_{\alpha\beta}$  берётся тензор равновесной макроскопической плотности поляризуемости  $P_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = P\delta_{\alpha\beta}$ , где  $P$  – макроскопическая плотность поляризуемости. Таким образом амплитуда рассеяния  $p$ -й моды может быть записана в следующем виде

$$B_{\alpha\alpha}^B(p, q) = C_{\alpha\alpha}^B(p, q)^{1/2} = -iqP \int_V e^{-iqz} e_z^p(x) dx \quad (1.20)$$

Ось  $z$  совпадает по направлению с вектором  $\mathbf{q}$ .

Для сравнения запишем аналогичное выражение для  $p$ -й моды, обусловленной комбинационным механизмом

$$B_{\alpha\beta}^R(p, q) = N \sum_{k\gamma\delta} A_{\alpha\beta\gamma\delta}^k \int \frac{\partial e_\gamma(x, p)}{\partial x_\delta} \exp(-iq \cdot x^i) dx, \quad (1.21)$$

Где  $\frac{\partial e_\gamma(x^i, p)}{\partial x_\delta}$  - члены обусловленные деформацией  $x^i$ , для нормальной моды  $e(i, p)$ .

Коэффициенты  $A_{\alpha\beta\gamma\delta}$  - значения, определяемые в положении равновесия  $i$ -го члена.  $N$  — это число элементарных ячеек в частице, а суммирование по  $k$  осуществляется по всем атомам или ионам в элементарной ячейке.

Таким образом, колебания частиц могут проявляться в спектре неупругого рассеяния света по двум механизмам – комбинационному и бриллюэновскому.

В настоящей работе превалирующим механизмом, который является причиной неупругого рассеяния света, будет комбинационный.

В процессе колебаний происходит изменение размеров и формы частиц, вследствие чего модулируется поляризуемость частицы, что приводит к появлению в рассеянном спектре стоксовых и антистоксовых компонент, спектральный сдвиг которых соответствует собственным колебаниям частицы. По сути, этот процесс аналогичен обычному спонтанному комбинационному рассеянию, только вместо молекул в нем принимают участие в качестве активной среды нано и субмикронные частицы. Отметим ряд наиболее интересных результатов, полученных с помощью спектроскопии НКР.

Метод НКР был использован в [23] для получения низкочастотных спектров рассеяния на кристаллах NaCl с коллоидами Na, образующими фрактальную

структуру(фрактон). При этом наблюдалось усиление рассеяния, вследствие возбуждения поверхностных плазмонов металлических частиц. Наличие фрактальной структуры наблюдалось методом НКР также в силикагеле [24].

Низкочастотные спектры, соответствующие собственным акустическим колебаниям наноразмерных полупроводниковых кристаллов в стеклянной матрице, изучались в [25].

Важным фактом, обнаруженным с помощью НКР, явилось установление факта смещения акустических частот из-за небольшой анизотропии частицы [18]. В работе [26] авторы применили метод НКР для получения распределения по размерам наночастиц  $\text{SnO}_2$ , полученными из золь-геля. Полученные распределения согласуются с прямыми измерениями с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Впервые эффект был продемонстрирован для коллоидной мицеллярной суспензии в работе [27]. Наблюдались спектральные компоненты, соответствующие собственным частотам полимерных мицелл, находящихся в жидкости.

В работе [28] НКР продемонстрировано для суспензии частиц ПММА и кремнезема. Показано различие в характере амплитуды рассеяния для случаев сильного и слабого различия упругих характеристик частиц и окружающей среды.

В работе [29] получены низкочастотные спектры для составных Ni-Ag частиц в твердой матрице. Продемонстрирован эффект резонанса с вкладом электронов проводимости серебра в возбуждение поверхностного дипольного плазмона. НКР света от наночастиц чистого никеля не наблюдалось. Частоты колебательных мод согласуются с ядрно-оболочечной структурой частиц. Показано, что рассеяние возникает из-за колебаний серебряной оболочки, слабо связанной с никелевым сердечником.

В работе [30] НКР впервые наблюдалось в синтетической опаловой матрице. Было зарегистрировано до 7 спектральных компонент, соответствующих собственным акустическим частотам глобул, составляющих опаловую структуру.

Неупругое рассеяние света от одиночной изолированной сферы из диоксида кремния субмикронного размера было измерено как функция размера сферы с помощью спектроскопии НКР в работе [31].

В работе [32] методом НКР исследовались синтетические кристаллы, образованные как монодисперсными частицами полистирола и кремнезема, так и состоящие из частиц с отличающимся размером. Было показано наличие фононной брэгговской стопзоны в таких системах.

Как видно из выше приведенных ссылок, спектроскопия НКР в настоящее время является эффективным инструментом исследования систем, состоящих из субмикронных и наноразмерных частиц различной физической природы. Однако и сам метод НКР активно развивается, особенно в части теоретического описания взаимодействия сложных (составных) систем с электромагнитным излучением. Большой интерес в настоящее время представляют также системы с фононной запрещенной зоной.

#### **1.4 Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние (ВНКР) света.**

Как известно любому типу спонтанного рассеяния света можно поставить в соответствие его вынужденный аналог [33]. Исключения могут составлять ситуации, когда численное значение энергетического порога возбуждения окажется выше порога разрушения исследуемой среды. Для спонтанного рассеяния крыла линии Рэлея таким аналогом будет вынужденное рассеяние крыла линии Рэлея, для спонтанного комбинационного рассеяния (КР) света это вынужденное комбинационное рассеяние света (ВКР), для рассеяния Мандельштама-Бриллюэна – вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ) и так далее.

Аналогом НКР является вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света (ВНКР) [34]. ВНКР наблюдалось как в упорядоченных, так и неупорядоченных системах. Примером первых являются синтетические опаловые матрицы, состоящие из кварцевых глобул с размером от 100 до 400 нм, образующих ГЦК решетку [35-37]. Отличительной чертой таких структур является наличие фотонной запрещенной зоны. Неупорядоченные системы это, как правило, суспензии различных субмикронных или наноразмерных частиц различной природы [8,10]. Процесс ВНКР сопровождается когерентным акустическим возбуждением ансамбля нано или субмикронных частиц на собственных акустических частотах. Частотные смещения первой стоксовой компоненты ВНКР, экспериментально зарегистрированные на сегодняшний день занимают диапазон от нескольких ГГц до ТГц в зависимости от морфологии системы. Сам процесс ВНКР представляет собой процесс рассеяния электромагнитного излучения на ансамбле сфазированных акустических колебаний субмикронных или наноразмерных частиц. Фашировка этих колебаний происходит за счет поля переизлучения. Затравкой возникновения процесса ВНКР является спонтанное НКР. Физическим механизмом, связывающим электромагнитное излучения и акустические колебания, является пондеромоторное взаимодействие аналогично процессу ВКР в молекулярных системах. Интенсивное ВНКР наблюдалось в различных системах, в том числе и в биологических.

Рассмотрим на примерен работы [38] механизм генерации ВНКР в системе биологических частиц цилиндрической формы. Исследовались суспензии вируса табачной мозаики (ВТМ) представляющего собой макромолекулу рибонуклеиновой кислоты (РНК) [39] в белковой оболочке. ВТМ представляет собой упругий цилиндр длиной 300 нм и диаметром 18 нм. Механизм ВНКР в принципе аналогичен механизму традиционного ВКР отличаясь лишь тем, что в излучении участвуют акустические колебания, частоты которых отличаются от молекулярных и лежат в гига и терагерцовых областях спектра. В случае ВТМ, источником возбуждения акустических колебаний являются пондеромоторные

силы, возникающие под действием световых волн. Отметим, что эти акустические возбуждения отличаются от наблюдаемых в случае ВРМБ уже тем, что локализованы на частице (вирусе). Авторы [38] экспериментально зарегистрировали спектр ВНКР, сравнили экспериментально измеренные частоты с расчетными и рассмотрели пондеромоторный механизм возбуждения акустических колебаний вирусов. Авторы рассматривали системы частиц в поле бигармонической (двухчастотной) накачки типа

$$E = \frac{1}{2} E_0 e^{i(\omega t - kz)} + \frac{1}{2} E_s e^{i((\omega - \Delta\omega)t - (k - \Delta k)z)} + c. c.. \quad (2.1)$$

Пондеромоторная сила  $F$ , действующая на единицу площади поверхности цилиндра, равна

$$j_{p.em} = \langle P \rangle \cdot n[E], \quad (2.2)$$

где  $P$  – средняя поляризуемость суспензии, определяемая поляризуемостью включений и растворителя,  $n$  – вектор нормали к поверхности цилиндра,  $[E]$  – скачок нормальной составляющей поля на поверхности цилиндрических вирусов. В генерацию поля вынужденного излучения будут вносить вклад следующие компоненты пондеромоторного взаимодействия:

$$f_{p.em} = \alpha \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} E^2 \cos^2 \theta. \quad (2.3)$$

Учитывая, что поле является бигармоническим, уравнение для взаимодействия можно переписать в следующем виде:

$$f_{p.em} = \frac{1}{8} \alpha_0 \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} E_0 E_s^* (1 + \cos 2\theta) e^{i\Delta\omega t} + c. c..$$

Принимая во внимание, что  $\frac{V_s}{c_l}, \frac{\rho_0}{\rho} < 1$  авторы [38] получили условие резонансного возбуждения акустических колебаний и ВНКР в виде:

$$J'_v \left( \frac{\Delta\omega}{c_l} R \right) = 0.$$

Из этого условия была определена частота резонанса, которая совпала с экспериментально измеренной. Отметим хорошее согласие рассчитанных и измеренных значений частотного сдвига ВНКР, что подтверждает возможности использования вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния света

в качестве спектрального метода для анализа систем нано и субмикронных частиц различной физической природы в том числе таких сложных как вирусы.

Отметим, что в исследуемых системах одновременно с ВНКР возможно возбуждение других типов вынужденных рассеяний света, таких как вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ) или ВКР. На параметры этих рассеяний, таких как пороги возбуждения и эффективность преобразования, влияют температура, условия возбуждения (геометрические и энергетические), характеристики активной среды (прежде всего концентрация).

## **Глава 2. ВНКР в различных системах – учет влияния матрицы и распределения по размерам. Внутривибраторное ВНКР**

### **2.1 ВНКР в суспензиях наноразмерных и субмикронных частиц – влияние на параметры ВНКР распределения по размерам.**

В связи с развитием нанотехнологий, физические свойства различных суспензий наноразмерных и субмикронных частиц (в том числе упругих) в настоящее время являются предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. Характеризация таких систем подразумевает получение информации о системе в целом, а также о свойствах составляющих её частиц, прежде всего их морфологии. Одним из достаточно большого числа методов исследования является метод НКР, позволяющий получать информацию об акустических свойствах исследуемых систем, а также об их размерах и форме. Отметим так же что параметры спектральной линии НКР содержат информацию о распределении частиц по размерам, то есть с использованием метода НКР возможно создание анализатора размеров частиц. Суспензии различных наноразмерных и субмикронных частиц являются примером неупорядоченных систем, и если такая система является достаточно монодисперсной, то может быть реализовано ее когерентное акустическое возбуждение. Это возбуждение может быть реализовано с помощью когерентного лазерного излучения и может привести к вынужденному низкочастотному комбинационному рассеянию (ВНКР), которое является вынужденным аналогом низкочастотного комбинационного рассеяния (НКР). Преимущества использования суспензий отличается простотой приготовления, а также способностью легко изменять концентрацию и тип растворителя. Естественно, что монодисперсность системы определяет эффективность коэффициента преобразования волны накачки в волну ВНКР. В данной главе приведены данные по ВНКР в суспензии частиц  $\text{LaF}_3$  и продемонстрирована зависимость эффективности преобразования от параметров распределения частиц по размерам. Для исследования были синтезированы

несколько образцов суспензий, отличающихся параметрами распределения по размерам. Процесс синтеза был реализован на химическом факультете МГУ в лаборатории под руководством Г.В. Лисичкина.  $\text{LaF}_3$  бинарное неорганическое соединение, соль металла лантана и плавиковой кислоты. Фторид лантана (III) образует бесцветные кристаллы гексагональной сингонии, не растворим в воде.

Все химические вещества, включая гептагидрат хлорида лантана, фторид натрия, глицин и гидроксид натрия, были чистыми для аналитических реактивов и использовались без дополнительной очистки. Использовался метод синтеза, подробно описанный в работах [40, 41]. Водный раствор  $\text{NaOH}$  добавляли к 100 мл водного раствора глицина (Gly) до достижения pH 8,5. Полученный раствор нагревали до  $75^\circ\text{C}$ . Далее в раствор Gly одновременно добавляли по каплям 15 мл раствора  $\text{LaCl}_3$  и 15 мл раствора  $\text{NaF}$  (так называемая методика двухструйного осаждения [42-44]) при  $75^\circ\text{C}$ ., затем смесь перемешивали. Когда перемешивание было закончено, системе давали остыть. Свежеприготовленный раствор наночастиц  $\text{LaF}_3$  был использован для дальнейших исследований. Поверхности образцов, модифицированные Gly, помечены как  $\text{Gly@LaF}_3$ . Этим методом были синтезированы наночастицы  $\text{LaF}_3$  и  $\text{Gly@LaF}_3$  при разном соотношении реагентов (таблица 1.)

*Таблица.1 Основные характеристики образцов синтезированных частиц.*

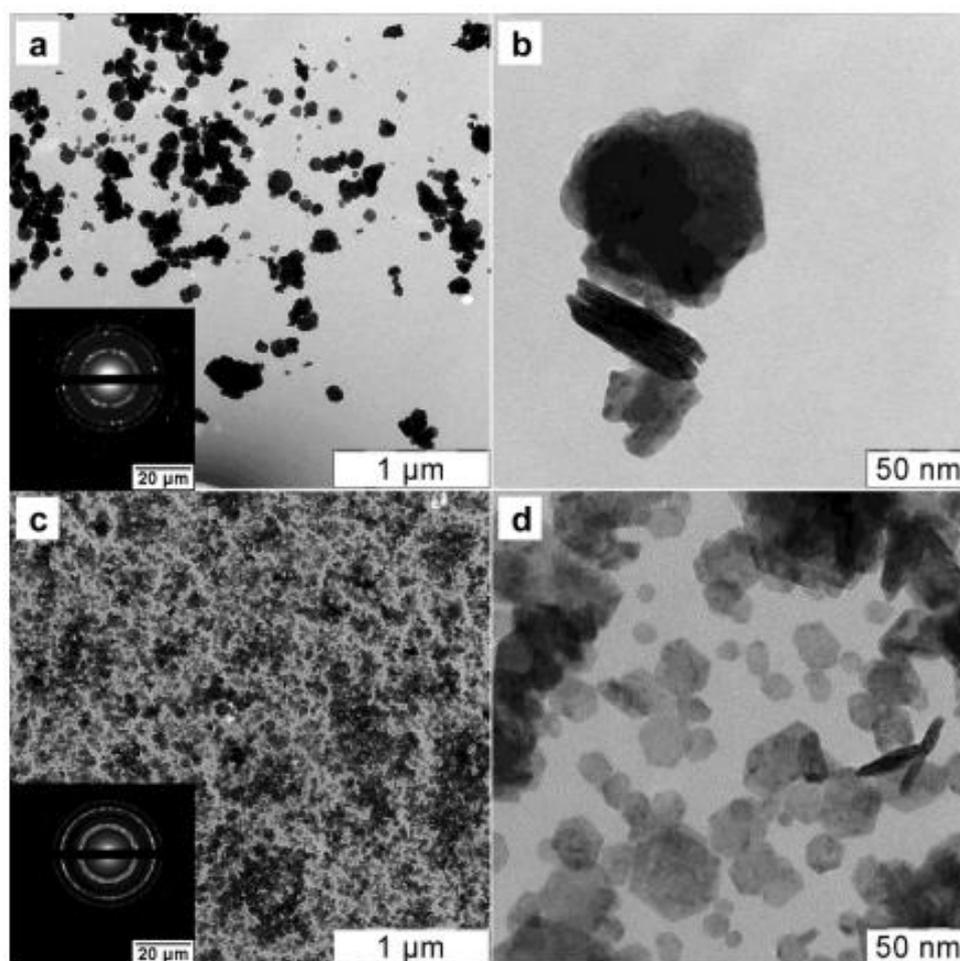
Образец	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{NaF}$		Gly	
	п, моль	м, г	п, моль	м, г	п, моль	м, г
1	0.005	1.8575	0.015	0.6300	0	0
2	0.005	1.8575	0.015	0.6300	0.005	0.3750
3	0.005	1.8575	0.005	0.2100	0.005	0.3750
4	0.0067	0.6192	0.005	0.2100	0.00167	0.1250

Синтез  $\text{LaF}_3$  методом двухструйного осаждения в присутствии Gly приводит к образованию коллоидов. Коллоиды 3 и 4 показали высокую стабильность. Они не оседают в течение месяца. Коллоид 2 выпадал в осадок в течение нескольких

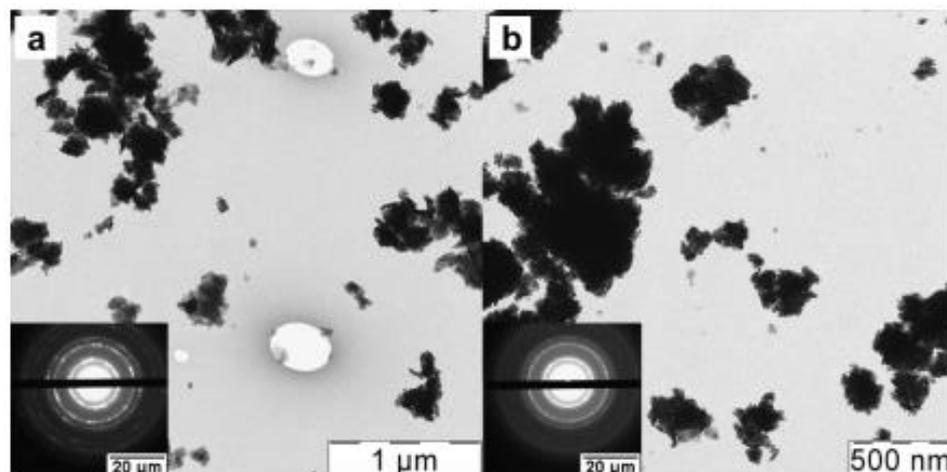
часов; однако осадок легко диспергируется при перемешивании. Синтез в отсутствие Gly (образец 1) привел к образованию белого осадка.

Размеры и морфологию синтезированных частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO912 AB OMEGA. Это оборудование также использовалось для получения дифракции электронов на выбранной площади (SAED). Относительные отклонения размеров коллоидов изучали методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern). Спектры поглощения растворов Gly, LaF<sub>3</sub> и Gly @ LaF<sub>3</sub> в УФ-видимой области измерены с помощью спектрометра UV-1800 Shimadzu. Спектры фотолюминесценции этих растворов получены на спектрофлуориметре ФЛУОРАТ-02-ПАНОРАМА.

На рис.2.1 приведены ПЭМ-изображения немодифицированных (Образец 1) и модифицированных глицином (Образец 3) частиц LaF<sub>3</sub>.



*Рис.2.1 ПЭМ-изображения образцов 1 (а, б) и 3 (в, г) при разном увеличении. Изображения на вставках представляют собой образцы SAED.*



*Рис.2.2 ПЭМ-изображения образцов 4 (а) и 2 (б). Изображения на вставках представляют собой образцы SAED.*

Gly@LaF<sub>3</sub> (Образец 3) состоял из отдельных нанопластинок со средним радиусом ~ 20 нм и узким распределением частиц по размерам. Образцы 4 и 2 состоят из стабильных агрегатных частиц разного размера неправильной формы (рис. 2.2). Эти агрегаты, образованные первичными наночастицами, менее уплотнены, чем агрегаты Образца 1 (рис. 2.1 а, б).

Картины SAED синтезированных образцов указывают на образование гексагональной фазы LaF<sub>3</sub>. На картине Gly@LaF<sub>3</sub> отсутствуют рефлексы Gly и Gly-комплексов. Это может свидетельствовать о том, что Gly не образует отдельных фаз, не входит в кристаллическую решетку LaF<sub>3</sub> и, очевидно, находится на поверхности частицы. В работе [45] методом ИК-спектроскопии было показано, что Gly образует комплексы на поверхности наночастиц LaF<sub>3</sub>.

Основной целью данной работы является определение параметров ВНКР. Было измерено распределение наночастиц LaF<sub>3</sub> по размерам в водной суспензии для исследованных образцов. Ширина спектральной линии спонтанного низкочастотного комбинационного рассеяния света определяется распределением наночастиц по размерам. Чем уже спектральная линия спонтанного рассеяния, тем больше значение коэффициента усиления для вынужденного рассеяния.

Таким образом, монодисперсность системы наночастиц очень важна для возбуждения SLFRS. Для измерения распределения по размерам использовали анализатор Zetasizer Nano ZS (Malvern). Так же с экспериментальной точки зрения система частиц, используемых для исследований, должна быть устойчивой в смысле образования агрегатов. Так в образце 1, синтезированным в отсутствие Gly, процесс образования агрегатов приводил к выпадению в осадок в течение нескольких минут, что не позволяло использовать его для измерений ВНКР. При этом распределение по размерам до выпадения осадка имело вид, представленный на рисунке 2.3.

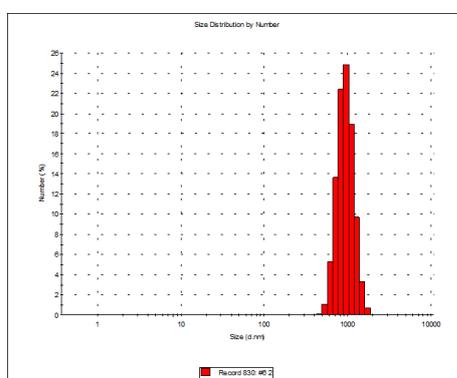


Рис.2.3 Распределение по размерам образца 1

Распределение частиц Gly @ LaF3 по размерам, полученное методом DLS, представлено на рис.2.4.

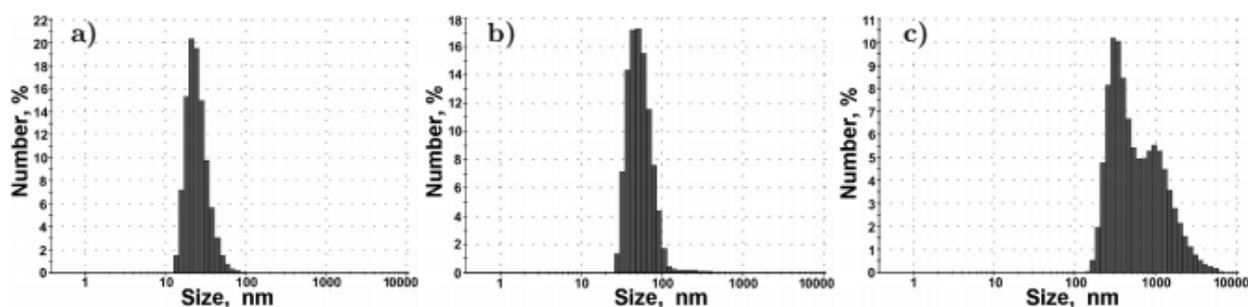
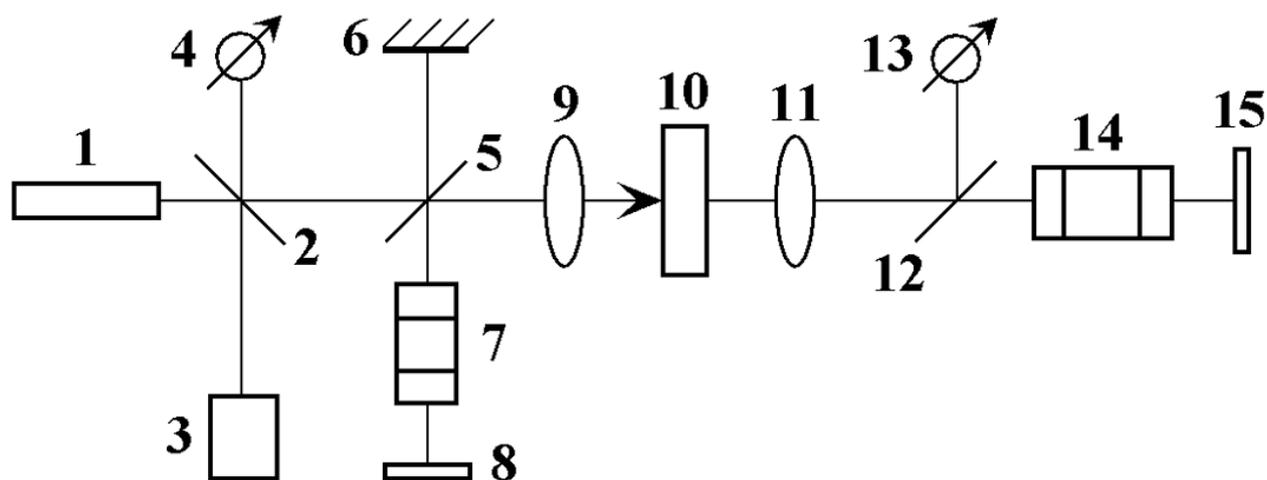


Рис.2.4 Распределение частиц по размеру в образцах 3 (а), 4 (б) и 2 (с).

Образцы 3 и 4 имеют относительно узкое распределение по размерам со средним размером частиц 23 и 52 нм соответственно. Образец 2 имеет бимодальное

распределение частиц по размерам с максимумами при 295 и 955 нм (гистограммы представлены для радиусов наночастиц).

Таким образом, можно предположить, что аминокислота препятствует агрегации наночастиц  $\text{LaF}_3$  и повышает стабильность суспензии. Избыток ионов  $\text{La}^{3+}$  при синтезе  $\text{LaF}_3$  приводит к устранению первичной агрегации наночастиц  $\text{LaF}_3$ , очевидно, за счет сорбции ионов  $\text{La}^{3+}$  на поверхности наночастиц, что увеличивает поверхностный заряд. Кроме того, перед изучением взаимодействия лазерного излучения с растворами  $\text{Gly@LaF}_3$  методами УФ-видимой спектроскопии поглощения и фотолюминесценции было показано, что растворы  $\text{Gly}$ ,  $\text{LaF}_3$  и  $\text{Gly@LaF}_3$  не поглощают в видимой области и не излучают при  $\lambda = 694,3$  нм.



*Рис.2.5 Экспериментальная установка для исследования ВНКР в суспензии  $\text{LaF}_3$  1- лазер на рубине, 2,5,12 – поворотные пластины, 3 – система контроля параметров лазерного излучения, 4,13 – система измерения параметров рассеянного излучения в направлениях «назад» и «вперед» соответственно, 6 – зеркало, 7,14 – интерферометры Фабри-Перо, 8,15 – камеры для регистрации интерферограмм,9,11 – фокусирующие системы, 10 – кварцевая кювета с исследуемой средой.*

В качестве источника возбуждения использовались наносекундные импульсы рубинового лазера (1) ( $\lambda = 694,3$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $E_{\text{max}} = 0,3$  Дж,  $\Delta\nu = 0,015$   $\text{см}^{-1}$ ). В качестве образцов использовали суспензии наночастиц  $\text{LaF}_3$  с

концентрацией  $10^{-3}$  М. Суспензии помещали в ячейки (10) длиной 3 см. Лазерное излучение фокусировалось на образец линзами (9,12). Использовались линзы с разным фокусным расстоянием, различное расстояние от образца до линзы и энергия возбуждающего света, что позволяло проводить эксперименты при разных плотностях мощности на входе в образец и при разных распределениях поля внутри образца. Таким образом, были найдены оптимальные условия для возбуждения ВНКР. Энергия рассеянного света в прямом и обратном направлениях измерялась с помощью калиброванных фотодиодов (4,13). Для определения относительной интенсивности ВНКР использовались следы почернения (получаемые с помощью ступенчатого ослабителя). Зеркало (6) позволяло регистрировать спектр возбуждающего света одновременно со спектром ВНКР в обратном направлении.

Спектры ВНКР в прямом и обратном направлениях регистрировались интерферометрами Фабри – Перо. Свет, отражаясь от параллельных зеркал интерферометра, образовывал интерферограмму в виде концентрических колец. Расстояние между соседними кольцами равно области дисперсии, который определяется расстоянием между зеркалами Фабри – Перо. Изменяя это расстояние, изменялся частотный диапазон, в котором регистрировалось рассеяние. В этом конкретном случае расстояние область дисперсии была равна величине  $0,625 \text{ см}^{-1}$  (18,75 ГГц). При интенсивностях возбуждающего света ниже определенного порога наблюдалась только одна система колец, соответствующая лазерному излучению. При превышении порога ВНКР возникали дополнительные системы колец, соответствующие компонентам рассеянного света. С помощью компьютерной обработки, учитывая несколько порядков кольцевой системы в интерференционной картине, можно найти частотные сдвиги между возбуждающим и рассеянным излучением [46]. Эти частотные сдвиги соответствуют собственным частотам колебаний наночастиц.

Когда интенсивность лазерного излучения превышала некоторое пороговое значение, в исследуемой системе возникало ВНКР в образцах 3 и 4, что является результатом взаимодействия света с акустическими колебаниями наночастиц

LaF<sub>3</sub>. Экспериментально наблюдалась дополнительная линия в стоксовом диапазоне спектра со сдвигом частоты от лазерного излучения, определяемым собственными значениями колебаний наночастиц, лежащими в диапазоне нескольких ГГц. Излучение ВНКР наблюдалось как в прямом, так и в обратном направлении. Сдвиги частот в обоих направлениях были одинаковыми для каждого образца. Именно этот факт – равенство частотных сдвигов рассеянного излучения в прямом и обратном направлениях, является подтверждением  $q$  независимости данного типа рассеяния и, следовательно, подтверждением комбинационного механизма данного процесса. Расходимость рассеянного света была близка к соответствующим значениям возбуждающего света. Спектральная ширина линии рассеянного света была примерно в десять раз больше ширины линии лазера. Пороговое значение эффекта составило 0,05 ГВт /см<sup>2</sup>. Эффективность преобразования - более 20% и зависит от характеристик образца. Спектр ВНКР в суспензии LaF<sub>3</sub> показан на рис.

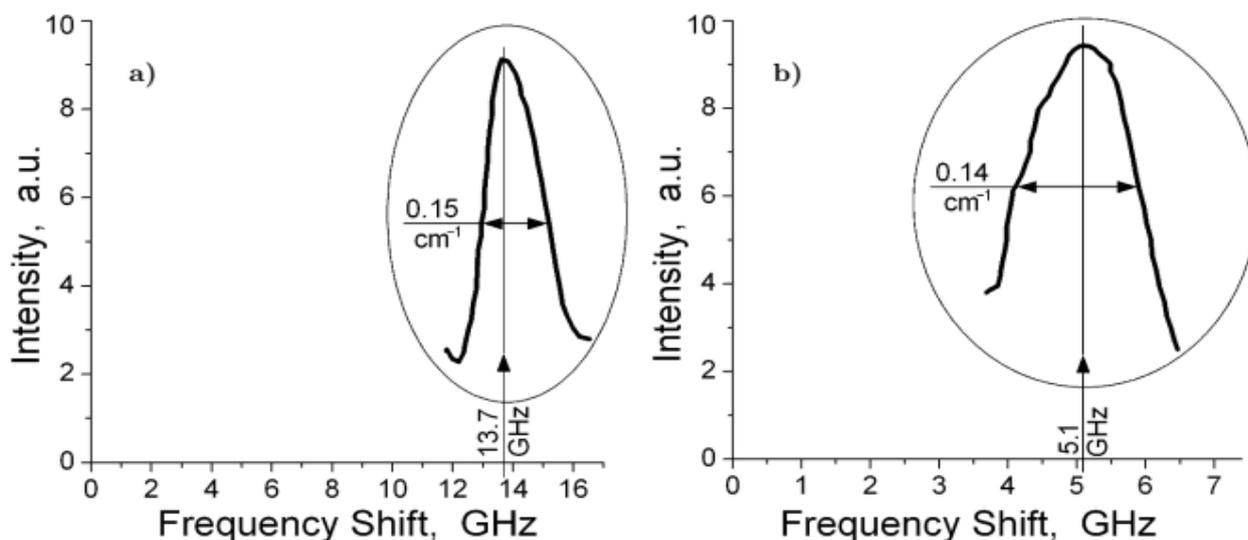


Рис.2.6 Спектры ВНКР, распространяющиеся в прямом направлении; образец 3 (а) и образец 4 (б).

Сдвиги частоты рассеянного света в прямом и обратном направлениях одинаковы. Этот факт является прямым доказательством того, что это рассеяние представляет собой процесс рамановского типа, определяемый взаимодействием лазерного импульса с локализованными колебаниями наночастиц. В таблице 2 показаны

максимальная суммарная эффективность преобразования возбуждающего света в ВНКР ( $\eta$ ), порог регистрации ВНКР ( $P_{thr}$ ), частотный сдвиг первой стоксовой компоненты ( $\nu$ ) и диаметр наночастиц ( $D$ ).

Таблица.2 Основные характеристики ВНКР для суспензии  $LaF_3$ .

Образец	$\eta$ , %	$P_{thr}$ , ГВт/см <sup>2</sup>	$\nu$ , ГГц	$D$ , нм
$LaF_3$	27	0.05	13.7	46
$LaF_3$	22	0.05	5.1	104

В отличие от 3 и 4 образцов в образце 2 ВНКР не возбуждалась. В этом образце распределение наночастиц по размерам было широким с двумя максимумами (см. Рис.2.4). Отметим, что увеличение интенсивности лазерного излучения до порога оптического пробоя не приводило к возбуждению ВНКР. Главное отличие образцов в форме распределения по размерам. Уширение распределения и появления дополнительных максимумов в распределении приводит к повышению энергетического порога возбуждения. При используемых в экспериментах интенсивностях лазерного излучения другие виды вынужденного рассеяния (вынужденное комбинационное рассеяние света, вынужденное рассеяние Мандельштам-Бриллюэна) в исследуемых образцах не возбуждались. Это контролировалось с помощью дополнительной спектральной аппаратуры.

Таким образом, средний размер, константы Ламе материала наночастиц и характеристики жидкости определяют сдвиг частоты ВНКР в конкретной суспензии. Если рассматривать наночастицу как свободную упругую сферу, мы можем вычислить ее собственные частоты колебаний [5]. В случае свободной наносферы частота моды обратно пропорциональна размеру частицы  $D \nu \approx D^{-1} \nu_1$ , где  $\nu_1$  - скорость звука. Для материалов с наночастицами, имеющими форму, близкую к сферической, расчетные частоты соответствуют экспериментальным значениям. Отклонение формы наночастиц от сферической и влияние среды и

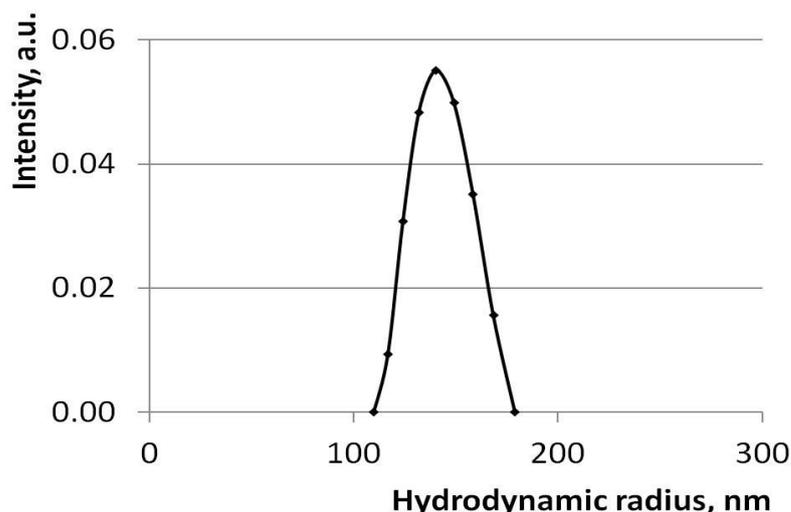
окружающей наночастицы может приводить к различию экспериментальных и теоретических значений частотных сдвигов ВНКР. Во всех исследованных нами наноматериалах уменьшение размеров наночастиц приводило к увеличению частотного сдвига ВНКР.

Форма наночастиц  $\text{LaF}_3$  существенно отличается от сферической, поэтому вычислить частоты ее колебаний довольно сложно, тем не менее экспериментальные частоты находятся в хорошем соответствии со значениями, полученными как отношение размера к усредненной скорости звука.

Таким образом подведем итог: были исследованы четыре образца  $\text{LaF}_3$ , различающихся размером и распределением наночастиц по размерам. В образце 1 (не модифицированном глицином) наночастицы образовывали большие агрегаты. Образец 2 показал широкую гистограмму распределения наночастиц по размерам с двумя максимумами в диапазонах 250 и 1100 нм. В этом образце ВНКР не возбуждалась. Первая стоксова компонента ВНКР возбуждалась с высокой эффективностью в образцах 3 и 4.

## **2.2 ВНКР в суспензии $\text{SiO}_2$ – влияние матрицы**

Цель этих экспериментов оценить влияние среды в которой находятся частицы на процесс ВНКР. Исследовалось возбуждение ВНКР в водной суспензии частиц  $\text{SiO}_2$  сферической формы с радиусом 150 нм. На рис.2.7 показано распределение частиц по значению гидродинамического радиуса частиц, полученное методом динамического рассеяния света. Концентрация частиц  $\text{SiO}_2$  в воде составляла  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ .



*Рис.2.7 Распределение гидродинамического радиуса частиц  $\text{SiO}_2$  в водной суспензии*

Для возбуждения ВНКР использовались одиночные импульсы рубинового лазера ( $\lambda = 694,3$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $E_{\text{max}} = 0,3$  Дж,  $\Delta\nu = 0,015$  см $^{-1}$ , расходимость  $3,5 \cdot 10^{-4}$  рад). Параметры импульса контролировались во время измерений с использованием калиброванного диода. Лазерный импульс фокусировался линзой с фокусным расстоянием 5 см в центре 5 см кварцевой кюветы с суспензией. Спектры ВНКР регистрировались с помощью интерферометров Фабри-Перо с различными областями дисперсии (от  $0,3$  см $^{-1}$  до  $8,3$  см $^{-1}$ ) одновременно в прямом и обратном направлениях. Все наши измерения проводились при комнатной температуре. Экспериментальная установка для исследований ВНКР в суспензиях  $\text{SiO}_2$  показана на рис. 2.8

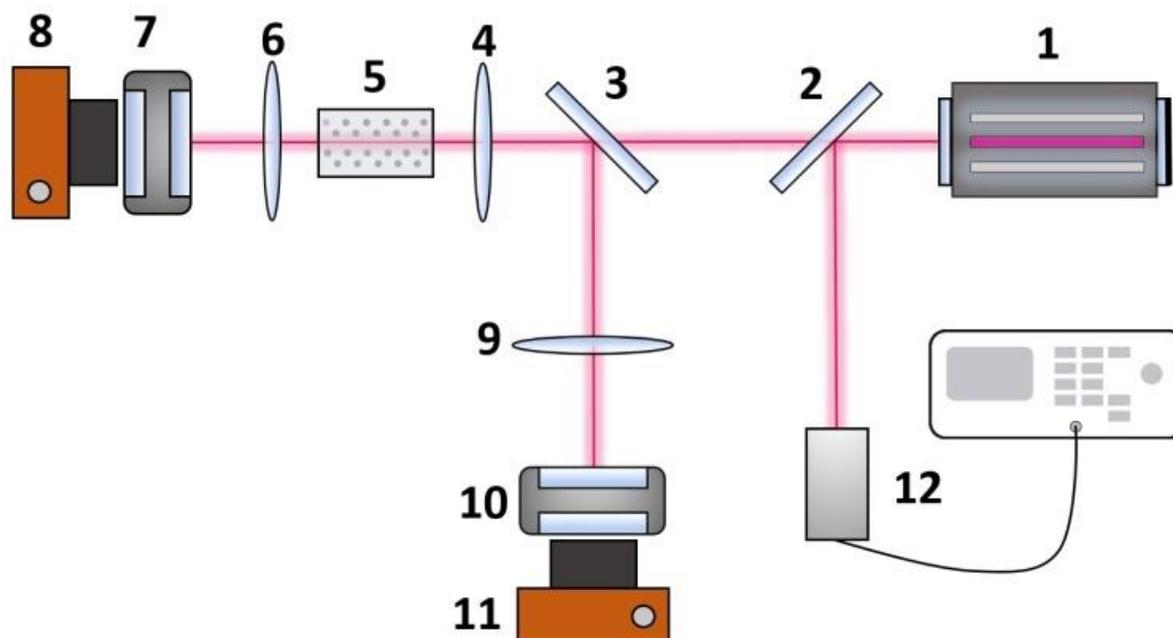
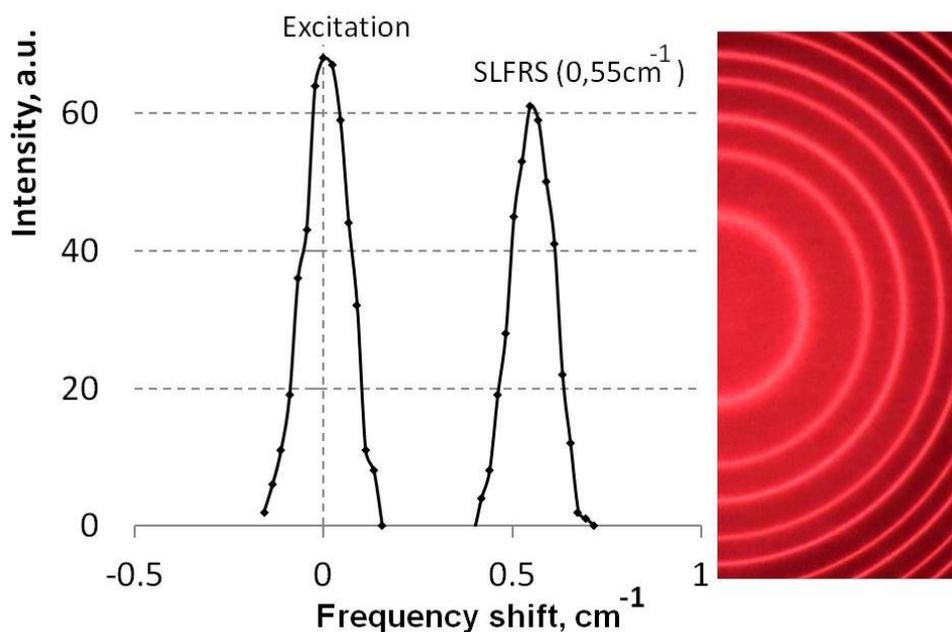


Рис.2.8 Экспериментальная установка: 1 – рубиновый лазер; 2,3– стеклянные пластины; 5 – кварцевая кювета с образцом; 4,6,9– линзы; 7,10 – интерферометр Фабри-Перо; 8,11 – цифровые фотокамеры; 12 – система измерений характеристик лазерного импульса;

Отметим, что при данных концентрациях частиц, в исследуемой среде возбуждалось ВРМБ, причем его порог был ниже чем порог возбуждения ВНКР. Вынужденное рассеяние, распространяющееся в обратном направлении (ВРМБ), было зарегистрировано, когда интенсивность лазера превышала значение  $0,05 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ . Сдвиг частоты составил  $0,19 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует вынужденному рассеянию Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ) в воде. Когда интенсивность лазера превышала пороговое значение  $0,1 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ , появились дополнительные спектральные линии со сдвигом частоты  $0,55 \text{ см}^{-1}$  как в прямом, так и в обратном направлении. Эти линии соответствуют ВНКР, возбуждаемому в исследуемой суспензии.

На рис.2.9 приведены спектры ВНКР, полученные для водной суспензии наносфер  $\text{SiO}_2$ . Как видно на рисунке, интенсивность низкочастотной компоненты практически такая же, как и у возбуждающей, что соответствует 50% эффективности преобразования. Максимальная эффективность преобразования

волны накачки в ВРМБ составила величину около 5 процентов. Спектральные ширины этих двух компонентов также сопоставимы.



*Рис.2.9 Интерферограмма полученная с помощью интерферометра Фабри-Перо ВНКР спектральной компоненты (справа) и соответствующий низкочастотный спектр (слева), измеренные для суспензии наночастиц SiO<sub>2</sub> в воде в прямом направлении.*

Задача нахождения частот колебаний свободной непрерывной изотропной упругой сферы была исследована Лэмбом в его оригинальной работе 1882 года [5]. Напомним, что результатом решения уравнения движения с граничными условиями без напряжений являются два типа колебательных мод: сфероидальная (СФ) и торсионная (ТОР), описываемые квантовым числом орбитального момента  $l$  и гармоникой  $n$ . СФ мода — это колебание с расширением, и их собственные значения обратно пропорциональны радиусу частицы  $R$ :

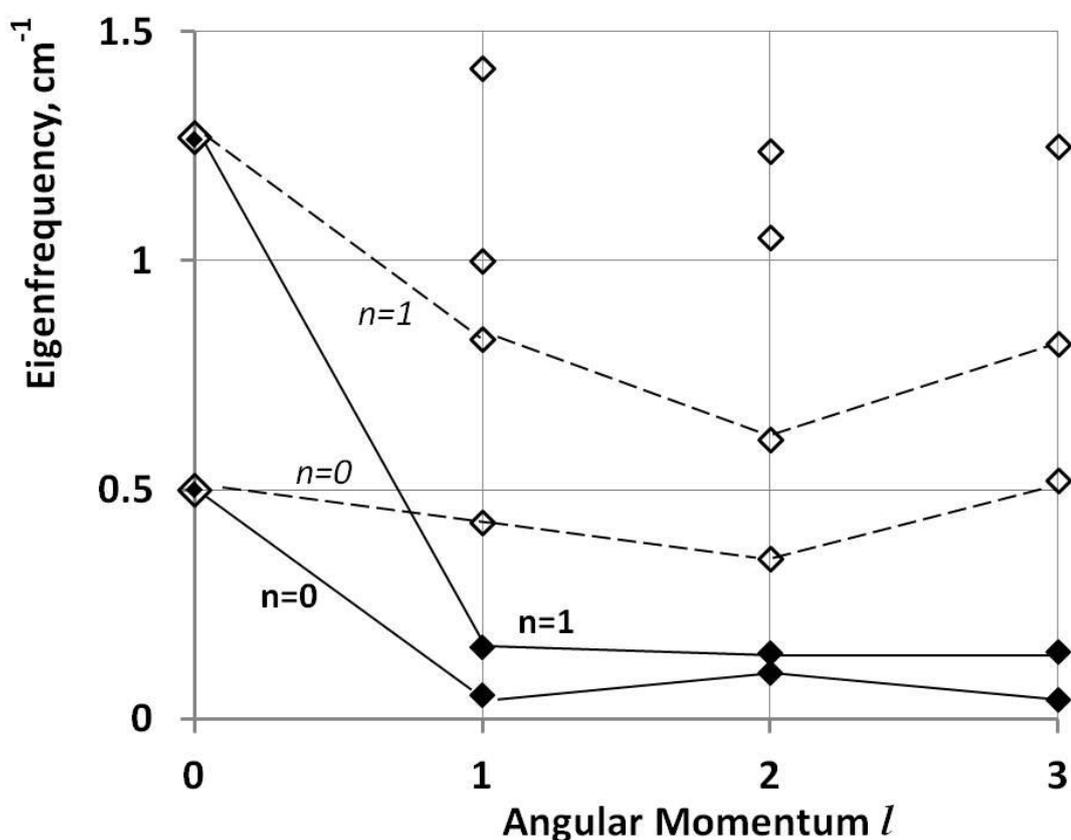
$$\omega = \xi V / R,$$

где  $V$  - скорость звука, а  $\xi$  - безразмерный параметр, зависящий от соотношения между продольной и поперечной скоростями звука.

Затем модель была расширена для случая, когда сфера окружена упругой матрицей или жидкостью [15], и эти данные хорошо согласуются с экспериментами по ВНКР для различных наносистем.

Используя эти методы, были получены дисперсионные соотношения СФ мод для наночастиц  $\text{SiO}_2$ , поскольку ВНКР спектры разрешены только для мод этого типа. Хотя в случае анизотропии или несферичности формы эффект ТОР моды также возможен [9]. Также в работе [18] было предложено разделить моду СФ на продольную и поперечную.

На рис.2.10 показаны дисперсионные соотношения собственных частот сферической моды для наносфер  $\text{SiO}_2$  в свободном пространстве и с учетом вязкости окружающей среды. Как известно, только сферические моды с  $\ell = 0$  и  $\ell = 2$  являются комбинационно-активными [11]. Полученная экспериментально спектральная компонента ВНКР соответствует поверхностной ( $n = 0$ ) радиальной ( $l = 0$ ) сферической продольной моде. Как видно из рис. окружающая среда не оказывает никакого влияния на радиальные моды, в отличие от мод с  $l \geq 1$ .



*Рис.2.10 Дисперсионные соотношения сферических мод ( $R=150\text{nm}$ ) в условиях свободной границы (пустые квадраты) и с учетом влияния окружающей среды (заполненные квадраты)*

При учете эффекта среды собственные частоты являются комплексными и их мнимые части связаны со временем затухания соотношением  $\tau_D = -1/\text{Im}(\omega)$ . Для наночастиц  $\text{SiO}_2$  в воде рассчитанное время затухания составило  $\tau_D = 0,4$  нс, что соответствует 6-7 периодам колебаний. Связанная с затуханием ширина на полувысоте составила  $0,08 \text{ см}^{-1}$ . В нашем эксперименте наблюдаемая ширина линии комбинационного рассеяния определяется в первую очередь распределением наночастиц по размерам в исследуемом образце.

Таким образом, возможно эффективное возбуждение низкочастотной компоненты, соответствующей «дышащей» моде ( $n = 0, l = 0$ ) кварцевой сферы в суспензии наночастиц, что подтверждается экспериментом и расчетом, с учетом влияния окружающей среды. Принимая во внимание, что собственная частота зависит от размера наночастицы, и размер глобул  $\text{SiO}_2$  может легко варьироваться в процессе изготовления, суспензия может использоваться в качестве источника бигармонической накачки с различными частотными сдвигами. Такой источник, в частности, может использоваться для эффективного резонансного воздействия на различные наноразмерные системы, такие как вирусы или в низкочастотной спектроскопии КАРС.

Отметим, что ВНКР может также эффективно возбуждаться не только в системах нано и субмикронных частиц, но и в тонких пленках. Для тонких пленок характерно наличие дискретного спектра собственных акустических частот, определяемых их упругими и пространственными характеристиками. В них возможно наблюдение спонтанного низкочастотного комбинационного рассеяния света. Экспериментально была продемонстрирована принципиальная возможность нелинейного возбуждения наноразмерной алмазной структуры, приводящая к вынужденному рассеянию в терагерцовом диапазоне частот. Показано, что результатом возбуждения субмикронных монокристаллических

алмазных пленках с заглубленным графитизированным слоем импульсным лазерным излучением является генерация интенсивного когерентного излучения со сдвигом частоты на величину порядка 10 GHz, которая является характерной для данного типа нелинейного рассеяния в наноструктурах периодом порядка сотен нанометров.

### **2.3 Внутриврезонаторное низкочастотное комбинационное рассеяние света.**

Отметим ещё одно направление исследований которое может позволить получать информацию о морфологии систем нано и субмикронных частиц различной природы. Речь идёт о внутриврезонаторном вынужденном низкочастотном комбинационном рассеянии света.

Впервые экспериментально реализовано внутриврезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света в водной суспензии субмикронных частиц латекса.

Одним из основных практических применений вынужденных рассеяний (ВР) света различных типов является, использование их для преобразования амплитудных, энергетических, временных и спектральных характеристик когерентного излучения. Схемы возбуждения внутриврезонаторного ВР, что фактически эквивалентно использованию обратной оптической связи, позволяют снижать пороговую величину интенсивности возбуждающего лазерного излучения и повышать эффективность преобразования. При внутриврезонаторном возбуждении возможно одновременное протекание различных типов вынужденных рассеяний света таких как вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) и вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ) [47]. Внутриврезонаторное ВРМБ может быть успешно использовано для получения режима пассивной модуляции добротности на длинах волн, для которых отсутствуют традиционные насыщающиеся поглотители [48], при этом

такие эффекты, как ОВФ при ВРМБ, играют существенную роль для получения высокого качества пространственного распределения лазерного излучения [49]. Естественно, что процесс вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния света может быть использован в схеме внутриврезонаторного возбуждения. Ведь ВНКР – вынужденный аналог спонтанного низкочастотного комбинационного рассеяния света, которое представляет собой неупругое рассеяние электромагнитного излучения на акустических колебаниях нано и субмикронных частиц, поэтому фактически по аналогии с ВКР и ВРМБ возможно его использование. Частотное смещение рассеянного излучения при ВНКР определяется морфологией наночастиц и для различных систем лежит в диапазоне от единиц гигагерц до терагерца. ВНКР в водной суспензии наночастиц латекса исследовалось в работе [50] при возбуждении второй гармоникой наносекундного Nd-Yag лазера. В этой работе были определены пороги возбуждения ВНКР, экспериментально измерены частотные смещения первой стоксовой компоненты и отмечена наличие концентрационной зависимости порога возникновения рассеяния. В нашей работе в качестве активной среды мы использовали образцы водной суспензии частиц латекса со средним размером 200 и 600 нм. Предварительно, с использованием экспериментальной схемы, показанной на рисунке 2.8, были исследованы параметры ВНКР, возбуждаемого в кюветах, расположенных вне лазера, сфокусированным лазерным излучением. Исследовались образцы суспензий латекса в воде со средним размером 200 нм и 600 нм. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

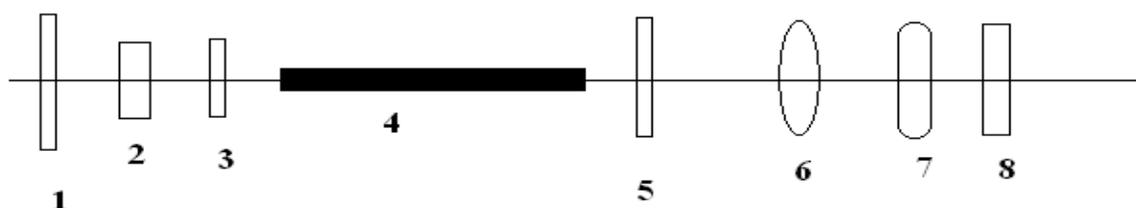
*Таблица 3. Параметры ВНКР возбуждаемого вне резонатора.*

Размер частиц нм	Пороговое значение интенсивности ВНКР ГВт/см <sup>2</sup>	Максимальная эффективность преобразования %	Спектральное смещение $f_{p.em} =$ $\alpha \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} E^2 \cos^2 \theta$ ВНКР

			см <sup>-1</sup>
200	0,03	35	0,265
600	0,027	40	0,1

Для всех исследованных образцов при достижении порогового значения интенсивности в спектрах излучения прошедшего кювету и отраженного от неё регистрировалось излучение ВНКР, причем спектральное смещение рассеянной волны было одинаково как для рассеяния «вперёд», так и для рассеяния «назад». С максимальной эффективностью преобразования 40%. Концентрация частиц в суспензиях была порядка  $10^{11}$  шт/см<sup>3</sup>. При таких концентрациях в исследуемом частотном интервале возбуждалось только ВНКР. При уменьшении концентрации частиц в спектре рассеянного излучения направлении навстречу накачке регистрировалась спектральная компонента, соответствующая вынужденному рассеянию Мандельштама-Бриллюэна в воде.

Для исследования внутрирезонаторной генерации ВНКР нами использовалась экспериментальная установка на основе лазера на рубине, работающего в режиме модуляции добротности (Рис.2.11).



*Рис.2.11 Схема эксперимента. 1- 99 % зеркало, 2 – модулятор добротности (раствор криптоцианина в этаноле), 3- кювета с суспензией субмикронных частиц латекса, 4- рубиновый стержень с лампами накачки, 5 – выходное зеркало, 6- оптическая система, 7- интерферометр Фабри-Перо, 8 – система регистрации интерферограмм.*

Кювета с суспензией наночастиц латекса длиной 10 мм помещалась в резонатор лазера между кристаллом рубина и пассивным модулятором добротности. Длина резонатора была 0,5 метра. Длительность импульса лазерной генерации при отсутствии в резонаторе кюветы суспензией частиц латекса была 20 нс. Контролировалась энергия лазерного импульса, его длительность и спектральный состав излучения. Энергия накачки варьировалась в диапазоне от 2,8 кДж до 4 кДж. Для всех исследуемых образцов (200 и 600 нм) были определены режимы генерации, соответствующие возбуждению внутрирезонаторному ВНКР. Для случая использования суспензии латекса 200 нм в спектре излучения лазера были получены 2 стоксовы спектральные линии со смещением  $0,267 \text{ см}^{-1}$  и  $0,544 \text{ см}^{-1}$ , а для второго образца – одна стоксова компонента со смещением  $0,1 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом в данной главе показано, что ВНКР является эффективным спектральным методом, позволяющем из анализа спектра рассеянного излучения получать информацию о морфологии исследуемых систем нано и субмикронных частиц, а также использовать метод внутрирезонаторного ВНКР, для повышения чувствительности, по аналогии с внутрирезонаторным ВКР. Также, экспериментально показано влияние вида распределения частиц, составляющих исследуемую систему на характеристики ВНКР, прежде всего на порог возбуждения рассеяния.

## Глава 3. ВНКР в системах биологических частиц.

### 3.1 Введение

Очевидно, что изучение свойств биологических объектов, прежде всего вирусов - важная научная и практическая задача. Вирусы вызывают болезни людей, животных, растений и периодические вспышки эпидемий; поэтому они являются объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. Возможность быстро и точно характеризовать новые штаммы вирусов важна для прогнозирования и борьбы с такими вспышками, поэтому активно развиваются различные методы их идентификации. Еще более важным для практических целей является разработка методов дистанционной диагностики определенных вирусов в реальном масштабе времени. Оптические методы являются одними из наиболее эффективных для этих целей. Важность исследования вирусов не вызывает сомнений. Процессы неразрушающей идентификации в реальном времени как правило основаны на эффекте комбинационного рассеяния света.

Методы спектроскопии комбинационного рассеяния, используемые для исследования биологических, прежде всего вирусных систем, активно развиваются и совершенствуются [51]. Среди них такие как резонансная ультрафиолетовая комбинационная спектроскопия, спектроскопия поляризованного комбинационного рассеяния, комбинационная спектроскопия поверхностного усиления, которые активно развиваются и успешно применяются для практических задач идентификации различных видов вирусов, позволяя получить важную информацию о молекулярном строении изучаемых объектов. Недавно была представлена компактная и удобная платформа для захвата и идентификации вирусов [52], в которой процесс неразрушающей идентификации в реальном времени был основан на эффекте поверхностно усиленного комбинационного рассеяния света. Комбинационная спектроскопия дает важную информацию о молекулярном составе исследуемых систем. Отметим, что

системы многих биологических частиц, включая вирусы в большинстве случаев можно рассматривать как монодисперсные частицы субмикронного или нанометрового размера находящиеся в жидкости. Так как ВНКР эффективно возбуждается в системах нано и субмикронных частиц различной физической природы, то и биологические частицы, в том числе вирусы, не являются исключением.

Вирусы состоят из белковой оболочки (капсида), содержащей внутри генетический материал (РНК или ДНК). Капсиды большинства вирусов имеют сферическую или цилиндрическую форму с размерами от десятков до сотен нанометров, а сами вирусные системы являются достаточно монодисперсными. Они являются достаточно упругими и способны изменять свой размер или форму в процессе колебаний или изменения внешних условий. Большой интерес представляют исследования упругих свойств вирусных систем. Активно разрабатываются различные диагностические методы для этой задачи, среди которых оптические являются одними из наиболее эффективных.

Для задач изучения морфологии и упругих свойств различных вирусных систем используется спектроскопия спонтанного НКР, позволяющая определять параметры низкочастотных акустических колебаний отдельных вирусов. Экспериментальная реализация НКР в системах различных вирусов является нетривиальной задачей. Собственные частоты большинства вирусов лежат в гигагерцовом диапазоне и определяются их размером, формой, а также упругими свойствами как самих вирусов, так и окружающей среды. Упругие характеристики вирусов как правило близки к упругим характеристикам сред, в которых они находятся. Это обстоятельство делает затруднительным процесс измерения характеристик НКР.

При близких значениях акустических импедансов частицы и окружающей среды  $Z$

$$Z = \rho V \left[ \left( \frac{\omega R}{V} \right)^2 - i \left( \frac{\omega R}{V} \right) \right] / \left[ 1 + \left( \frac{\omega R}{V} \right)^2 \right] \quad (\text{где } \rho - \text{плотность, } V - \text{ скорость звука, } R - \text{ радиус частицы})$$

происходит сильное затухание колебаний, что реализуется при исследовании суспензии вирусов в жидких буферных системах. Учитывая этот факт, а также вязкость жидкости, также приводящей к затуханию, эффективность преобразования при НКР может быть крайне малой. В таком случае для исследования морфологии и упругих свойств системы можно использовать вынужденный процесс, а именно ВНКР. Так как для адекватного сравнения экспериментально полученных низкочастотных спектров необходимо знать их собственные акустические частоты, необходимо проведение расчетов значений собственных колебательных мод вирусов. Учитывая сложность системы, задача расчета частот является достаточно трудной. Баландин и Фоноберов [53] впервые рассчитали частоту колебаний для вируса цилиндрической формы в воздухе и воде. Экспериментально низкочастотные моды колебаний в таких вирусах (M13 phage) были обнаружены в работе [54]. Было показано, что наблюдаемая мода относится к одной из комбинационно-активных осевых торсионных мод белковой оболочки вируса. Также теоретически и экспериментально было показано, что в эксперименте наблюдаются только осевые моды, тогда как радиальные моды сильно затухают за счет сильного рассеивания акустической энергии в окружающую среду.

В работе [55] для расчета дискретного спектра собственных акустических частот вирусов было рассмотрено две модели - упругой сферы и жидкой капли, где было показано что первая модель более точно подходит для описания. В модели жидкой капли впервые для расчета собственных частот было рассмотрено влияние вязкости.

Затем Murray и Saviot [56] показали влияние вязкости на частоту колебаний упругих частиц (в том числе вирусов в воде). Talati и Jha [57] в своей работе исследовали влияние затухания колебаний в различных средах при изменении температуры на частотный сдвиг и на уширение спектральной линии. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ по НКР в вирусных системах, на сегодняшний день нет единой модели, описывающей процесс взаимодействия этих систем с электромагнитным излучением.

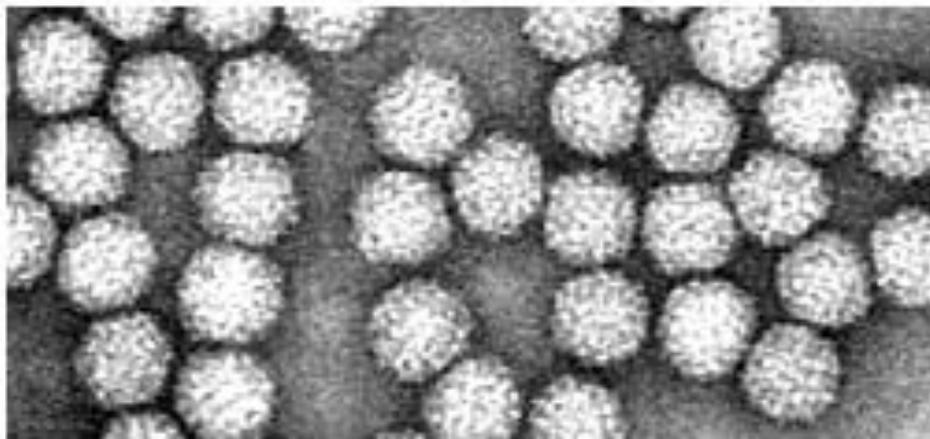
Одним из наиболее важных направлений в исследовании низкочастотных акустических возбуждений биологических систем (прежде всего вирусов различного типа), является разработка методов селективного и резонансного воздействия на них. В числе способов резонансного воздействия на такие системы, которые активно исследуются в настоящее время – резонансное микроволновое поглощение [58], акустическое излучение гигагерцового и терагерцового диапазонов [59] и импульсное вынужденное комбинационное рассеяние света [60-63]. Общее, что объединяет эти методы, это резонансная раскачка акустических колебаний биологических частиц, составляющих исследуемую систему. В условиях резонанса увеличение амплитуды колебаний должно приводить к деструкции этих частиц. Сильное поглощение электромагнитного излучения в микроволновом диапазоне в воде и малая длина распространения акустических волн в гигагерцовом диапазоне делают применение этих методов воздействия на реальные биологические системы весьма проблематичным. Преимуществом ВНКР, как потенциальный источник излучения, воздействующего на такие системы, является тот факт, что излучение ВНКР представляет собой излучение видимого диапазона с модуляцией в гигагерцовом диапазоне. Причем, конкретную длину волны видимого диапазона можно варьировать в зависимости от конкретной системы, чтобы добиться наиболее максимального взаимодействия.

Таким образом, в дополнение к спектральным приложениям, метод ВНКР, благодаря своей высокой эффективности преобразования, также может применяться в качестве источника бигармонической накачки для эффективного резонансного воздействия на вирусы.

### **3.2. ВНКР в вирусах мозаики цветной капусты**

Вирусы мозаики цветной капусты имеют форму икосаэдра и характерные размеры 35 нм. Концентрация вирионов в исследуемом образце составляла 50 мкг/мл, количество частиц в образце анализировалось с помощью анализа

«Nanoparticle tracking (NTA)» и составило  $0.5 \times 10^{12}$  частиц/см<sup>3</sup>. Изображение вирусов мозаики цветной капусты приведено на рисунке 3.1.



*Рис.3.1. Вирусы ВМЦК в буфере Tris-HCl. Изображение получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии.*

ВНКР возбуждалось импульсами рубинового лазера ( $\lambda = 694.3$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $E_{\text{max}} = 0.3$  Дж,  $\Delta\nu = 0.015$  см<sup>-1</sup>, расходимость  $3.5 \cdot 10^{-4}$  рад). Лазерный свет фокусировался в центре кварцевой кюветы с образцом. Спектры ВНКР регистрировались с помощью интерферометров Фабри-Перо с различными базами. Спектры света, рассеянного суспензией вирусов, регистрировались одновременно в прямом и обратном направлениях. При небольшой интенсивности волны накачки регистрировалась только одна система колец, соответствующая частоте возбуждающего излучения. При интенсивности, превышающей определенный порог, в спектре появлялись дополнительные линии как в прямом, так и в обратном направлении, которые соответствовали компонентам ВНКР. Типичные интерферограммы ВНКР в вирусах ВМЦК приведены на Рис.3.2. Область дисперсии составляла  $2.5$  см<sup>-1</sup> (75 ГГц).

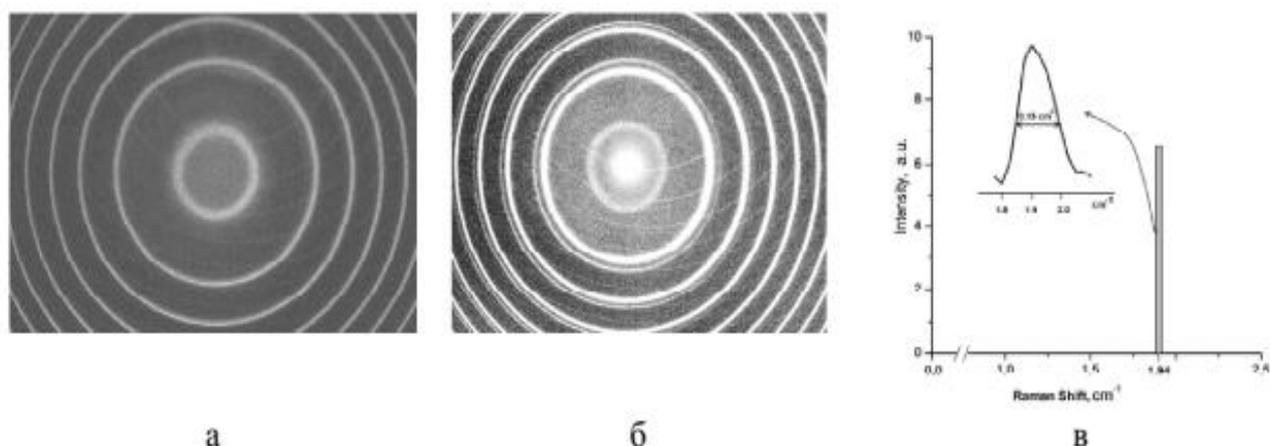


Рис. 3.2. Спектры ВНКР в ВМЦК в буфере при интенсивности лазерного излучения а)  $0.05 \text{ ГВ/см}^2$  (ниже порога возбуждения ВНКР), б)  $0.12 \text{ ГВ/см}^2$  (выше порога возбуждения ВНКР),  $\Delta\nu = 1,94 \text{ см}^{-1}$  (58 ГГц); в) результат цифровой обработки интерферограммы для линии ВНКР.

Необходимо отметить, что при тех же условиях ВНКР в кювете, заполненной только буфером Tris-HCl pH 7.5, не наблюдалось. Ширина линии ВНКР и расходимость рассеянного излучения близки к соответствующим величинам возбуждающего излучения. Коэффициент преобразования возбуждающего излучения в рассеянное ( $\eta$ ), порог возбуждения ВНКР ( $P$ ), частотный сдвиг компоненты ВНКР ( $\Delta\nu$ ), диаметр вирусов ( $D$ ) и область дисперсии для образцов ВМЦК приведены в Таблице 3.

**Таблица. 4** Характеристики ВНКР в вирусах ВМЦК.

Вид вируса	$\eta$ , %	$P$ , ГВт/см <sup>2</sup>	$\Delta\nu$ , ГГц	$D$ , нм	Обл. дисперсии, см <sup>-1</sup>
ВМЦК	20	0.10	58	35	2.5

Основная сложность вычисления собственных частот биологических нанообъектов заключается в отсутствии точных значений их акустических характеристик (скорости звука). Обычно для расчетов используется скорость звука для основных белков, составляющих вирус. Вирус мозаики цветной капусты имеет форму икосаэдра, близкую к сферической. Теоретические оценки его собственной частоты дают величину 52 ГГц, т.е. того же порядка,

что и наше экспериментальное значение 58 ГГц. Анализ спектров ВНКР в биологических структурах может дать очень важную информацию об их механических свойствах и может быть использован для их идентификации. Любая спектральная составляющая ВНКР соответствует колебательной моде вируса. Знание этой величины очень важно для реализации резонансного воздействия на вирус и его дезактивации. Это важное применение может быть реализовано в случае точного совпадения частоты внешнего воздействия с собственной частотой колебаний вируса. Перспективным способом эффективной реализации эффекта является бигармоническая накачка - электромагнитное излучение, содержащее две спектральные компоненты, разделенные частотой, соответствующей собственной частоте колебаний вируса. ВНКР может быть эффективным способом ее реализации. В рассеянном излучении присутствует две волны с близкими длинами волн и интенсивностями, а частотный сдвиг совпадает с собственной частотой колебаний вируса.

### **3.3 ВНКР в вирусах мозаики костра (BMV)**

BMV представляет собой небольшой (27-30 нм, 86 S) растительный вирус с положительной цепью икосаэдрической РНК, принадлежащий к роду *Bromovirus*, семейству *Bromoviridae*, в надсемействе альфавирусоподобных. Вирион BMV состоит из 180 идентичных субъединиц капсидного белка, расположенных в форме икосаэдра с  $T = 3$ . Структура вириона определена методом рентгеновской кристаллографии с разрешением 0,34 нм. Субъединицы капсида существуют в трех различных формах, образуя 12 пентамерных и 20 гексамерных капсомеров. В центре каждого капсомера есть канал диаметром 0,5-0,6 нм. Сам капсид имеет толщину 5-6 нм и весит примерно  $3,6 \times 10^6$  Да. Частицы вируса содержат примерно 22% нуклеиновой кислоты и 78% белка. Геномная РНК не полностью заполняет внутреннюю часть частицы, оставляя центральную полость размером около 8 нм. Молекулярная масса полного вириона составляет примерно  $4,6 \times 10^6$

Да. Изоэлектрическая точка, определенная методом изоэлектрической фокусировки, равна 6,8.

Вирионы вируса мозаики костра очищены [64] с небольшими модификациями. Инфицированные листья ячменя (*Hordeum vulgare* L.) смешивали в 0,1 М фосфатном буфере при pH 5,0. Сок листьев фильтровали через марлю, инкубировали в течение двух часов при комнатной температуре и подвергали высокоскоростному центрифугированию (100000 g, 2,5 ч; CP100WX, Hitachi). Осадок растворяли в 0,1 М фосфатном буфере при pH 7,0.

Измерения ВНКР проводились на установке, описанной выше. Для возбуждения ВНКР использовались импульсы рубинового лазера ( $\lambda = 694,3$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $E_{\max} = 0,3$  Дж,  $\Delta\nu = 0,015$  см<sup>-1</sup>). Длина активной среды (BMV в фосфатном буфере) составляла 10 мм. Спектры ВНКР регистрировались интерферометрами Фабри-Перо с разными областями дисперсии (от 0,3 см<sup>-1</sup> до 8,3 см<sup>-1</sup>) одновременно в прямом и обратном направлениях. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Распределение гидродинамического радиуса BMV в фосфатном буфере, полученное методом динамического рассеяния света с помощью анализатора Photocor CompactZ, представлено на рисунке 3.3. На вставке показаны изображения вирусов мозаики брома, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные с помощью JEOL JEM-1400. Пик с максимумом при 16 нм соответствует отдельным вирусам BMV. Кроме того, присутствует пик большего размера (38 нм), соответствующий скоплениям вирусов.

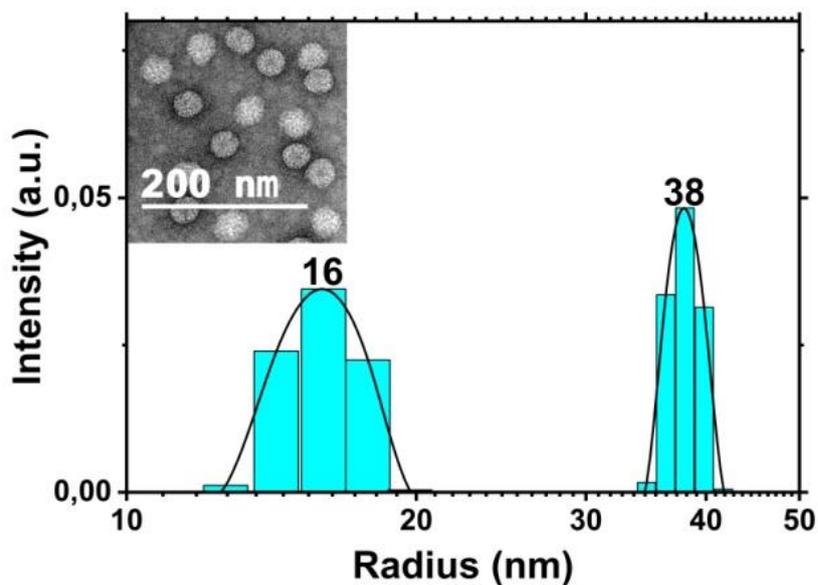


Рис.3.3 Распределение гидродинамического радиуса ВМВ в фосфатном буфере и изображение ПЭМ.

На рис.3.4 показаны спектры ВНКР, полученные для ВМВ в фосфатном буфере в геометрии рассеяния вперед.

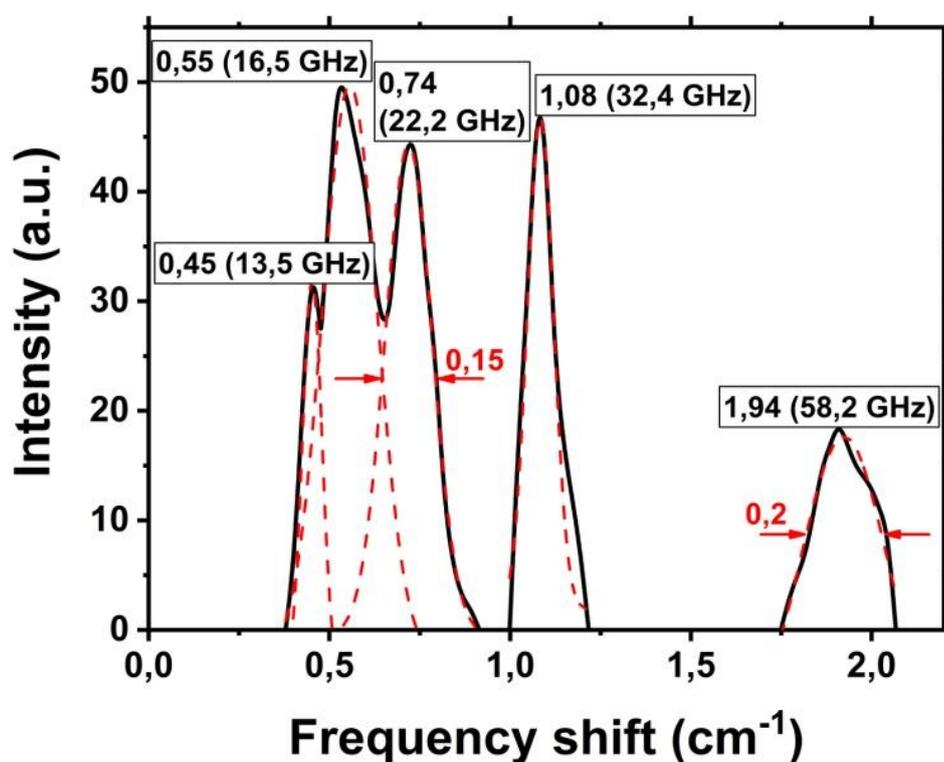


Рис.3.4 Спектры ВНКР, измеренные для суспензии ВМВ в прямом направлении (интенсивность лазера 0,2 ГВт / см<sup>2</sup>)

Пики со спектральными сдвигами  $0,45 \text{ см}^{-1}$  ( $13,5 \text{ ГГц}$ ),  $0,55 \text{ см}^{-1}$  ( $16,5 \text{ ГГц}$ ),  $0,74 \text{ см}^{-1}$  ( $22,2 \text{ ГГц}$ ),  $1,08 \text{ см}^{-1}$  ( $32,4 \text{ ГГц}$ ) и  $1,94 \text{ см}^{-1}$  ( $58,5 \text{ ГГц}$ ) регистрировались как для рассеяния вперед, так и назад. Их максимальная эффективность преобразования составляла 30%, 45%, 35%, 35% и 15% соответственно. Чтобы классифицировать эти частотные сдвиги, необходимо определить собственные колебательные моды вирусных частиц.

Для случая свободной непрерывной изотропной упругой сферы эта задача, как уже было отмечено выше, была решена Лэмбом. В своей работе в результате решения уравнения движения для свободной границы он получил два типа колебательных мод: сфероидальную (SPH) и торсионную (TOR).

На рис.3.5 показаны нижние сфероидальные собственные моды, оцененные для модели свободной сферы без учета жидкого окружения и с ее учетом, а также экспериментально полученные значения.

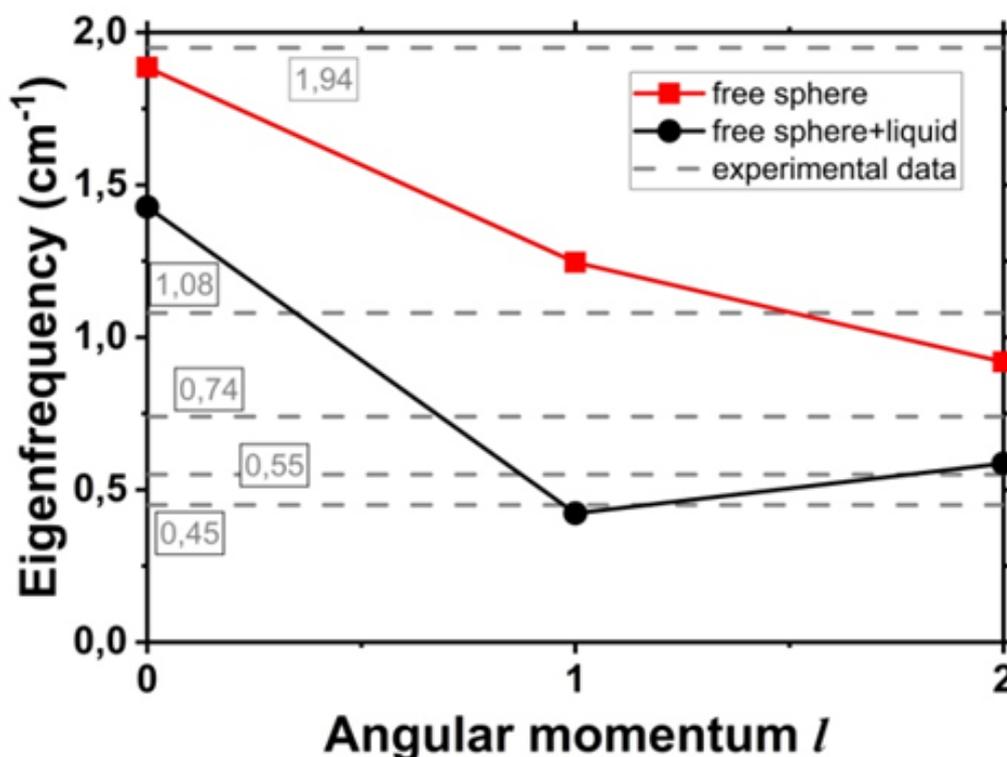
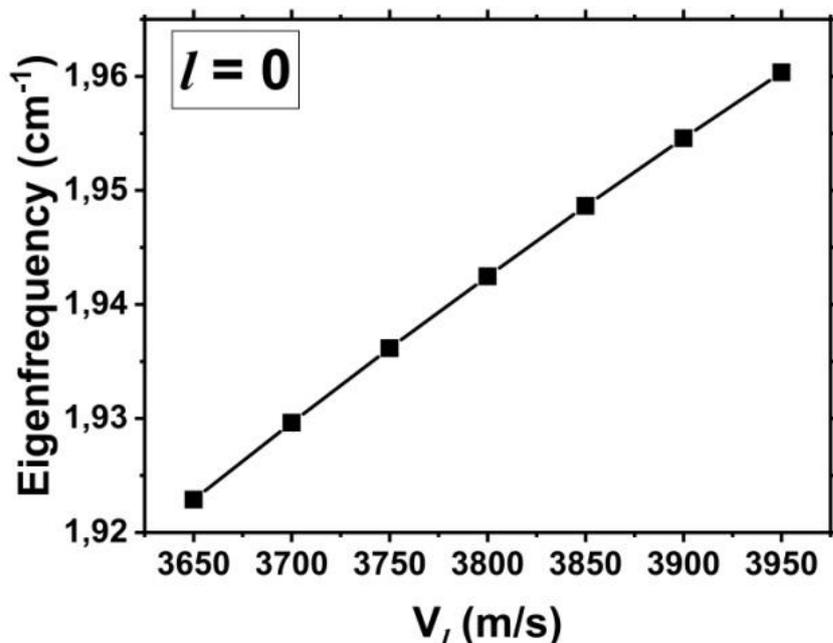


Рис.3.5 Дисперсионные соотношения низших мод SPH для BMV, рассчитанные для модели свободной сферы и жидкой среды. Пунктирные линии соответствуют нашим экспериментальным значениям.

Продольные и поперечные скорости звука, использованные в расчетах, соответствуют значениям для лизоцима  $V_L = 1817$  м / с  $V_T = 915$  м / с, как это обычно принято для вирусов. Как видно на рис.3.5, спектральный сдвиг  $1,94$   $\text{cm}^{-1}$  ( $58,5$  ГГц), скорее всего, соответствует режиму дыхательной ( $l = 0$ ) моды колебаний.

Если рассматривать вирус как частицу ядро-оболочка, граничные условия на различных границах раздела меняются. Для свободных поверхностей используется нулевое поверхностное сцепление, а для поверхностей раздела двух различных материалов смещение и связанное с ним поверхностное сцепление являются непрерывными [29]. Чтобы получить собственные частоты вируса BMV с помощью метода CSM, необходимо знать значения скоростей звука в ядре РНК, но не удалось найти эти данные в литературе. Поэтому, изменяя значение продольной скорости звука и принимая коэффициент Пуассона равным  $0,33$ , плотность РНК  $\rho = 1,21$  г/см<sup>3</sup>, была получена зависимость от собственных частот для дыхательной ( $l=0$ ) и квадрупольной ( $l=2$ ) сферической мод вируса в жидкости. (рис.3.6).



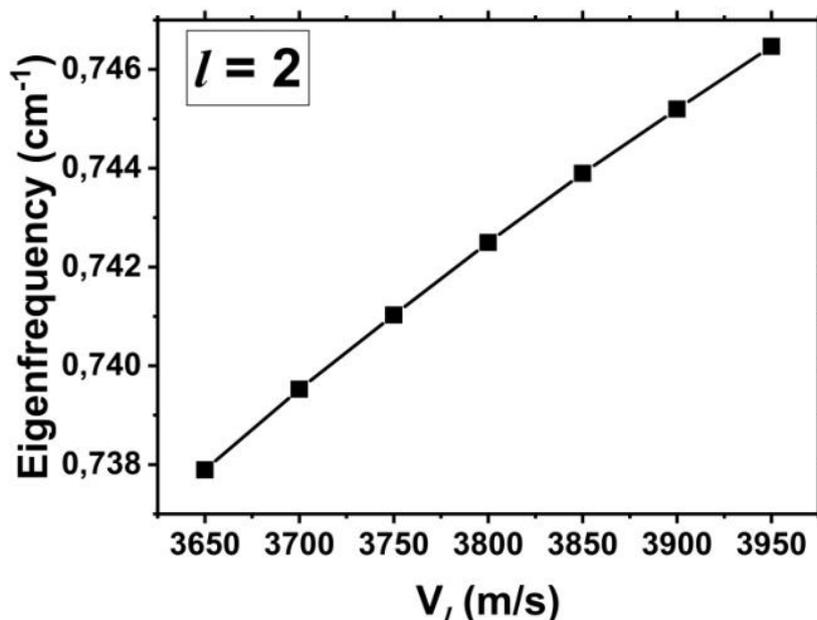


Рис.3.6 Собственная частота мод SPH  $l = 0$  и  $l = 2$  как функция продольной скорости звука в ядре РНК ВМВ.

При этих предположениях собственные частоты совпадают с экспериментальными при продольной скорости звука в РНК от 3700 до 3800 м/с, что сопоставимо со значениями для ДНК (3400-3800 м/с) [65]. В этом случае спектральный сдвиг  $0,74 \text{ cm}^{-1}$  (21,3 ГГц) соответствует квадрупольной ( $l = 2$ ) сфероидальной моде.

Стоит отметить, что значения скорости звука в ядре вирусной частицы играют важную роль, поскольку жесткость составной частицы может сильно зависеть от ее ядра, состоящего из ДНК / РНК, а не от оболочки капсида.

Как было показано раньше, колебательные моды вирусов, погруженных в жидкость, должны сильно затухать из-за слабого рассогласования акустического импеданса и вязкости. При рассмотрении влияния среды собственные частоты являются комплексными, и их мнимые части связаны со временем затухания соотношением  $\tau_D = -1/\text{Im}(\omega)$ . Для суспензии ВМВ «дыхательная» мода намного сильнее затухает, чем квадрупольная. Спектральная компонента,

соответствующая дыхательной моде, шире и имеет меньшую эффективность преобразования, чем квадрупольная мода.

Следовательно, возможность наблюдать эти режимы в таких условиях экспериментально возможна только из-за стимулированного характера процесса ВНКР. ВНКР дает возможность экспериментально измерять значения собственных акустических частот для случая, когда сигнал НКР слабый из-за сильного затухания.

Наименьшие собственные частоты, оцененные для различных моделей, представлены в таблице 5. Спектральные линии, соответствующие 0,45, 0,55 и 1,08  $\text{cm}^{-1}$ , могут указывать на присутствие агрегатов со средним размером 38 нм в исследуемой системе, которое было определено методом ДРС. Он также может соответствовать режимам SPH с нечетным  $l$  или режимам TOR, которые могут быть комбинационно активными, с учетом анизотропии вируса, как было показано выше.

Таблица 5. Собственные частоты  $BMV$  для различных моделей.

	Free sphere, $\text{cm}^{-1}$		Sphere+liquid (Freq/FWHM), $\text{cm}^{-1}$		Core-Shell, $\text{cm}^{-1}$		Core-Shell+liquid (Freq/FWHM), $\text{cm}^{-1}$	
	SPH	TOR	SPH	TOR	SPH	TOR	SPH	TOR
$l=0$	1.88				2.69		1.94/2.08	
$l=1$	1.25	1.99	1.43/1.42	1.86/0.22	1.51	2.34	1.17/0.65	2.09/0.37
$l=2$	0.92	0.87		0.62/0.48	1.39	1.02	0.74/0.56	0.72/0.56
$l=3$	1.37	1.34	0.42/1.76	1.00/0.72	1.87	1.47	1.02/0.73	1.07/0.79
			0.59/0.30					
			0.89/0.47					

Полуширина спектральной линии SLFRS обратно пропорциональна квадратному корню из интенсивности лазера, и выражение для полуширины линии рассеянной компоненты имеет вид:

$$\Delta\omega \cong \sqrt{\frac{\ln 2}{2gIz}},$$

где  $g$  - коэффициент усиления (см/МВт),  $z$  - длина взаимодействия (см),  $\Gamma$  - полуширина спектральной линии НКР,  $I$  - интенсивность лазера (МВт/см<sup>2</sup>). Используя выражение для полуширины, экспериментальные значения спектральной ширины линии ВНКР, интенсивности лазерного излучения и приведенные в таблице значения ширины линии спонтанного рассеяния (FWHM), можно получить значения коэффициента усиления для моды  $l = 0$  и  $l = 2$ . Эти значения составляют 0,175 см/МВт и 0,024 см/МВт соответственно. Отметим, что усиление для моды  $l = 0$  больше, чем усиление вынужденного рассеяния Бриллюэна для такой сильно нелинейной жидкости, как CS<sub>2</sub>, для которой оно составляет 0,15 см/МВт.

### 3.4 ВНКР в глобулярных белках

Альбумин представляет собой полипептидную цепь, образующую глобулу размером примерно 8 \* 8 \* 3 нм. Человеческий (ЧА) и бычий (БА) альбумины гомологичны и отличаются только некоторыми аминокислотными остатками. Они играют важную роль в плазме крови, определяемую широким спектром функций этих белков. Оба альбумина в настоящее время хорошо изучены, и хорошо известно, что они могут образовывать ассоциаты размером в сотни нанометров. В связи с широким применением сывороточного альбумина возникает задача измерения параметров мономеров и образующихся агрегатов. На рис. 3.7 показано распределение агрегатов в 20% -ном водном растворе по радиусу по динамическому светорассеянию. Как видно из рисунка, помимо мономера размером 8 нм в растворе присутствовали агрегаты с радиусом 50 нм.

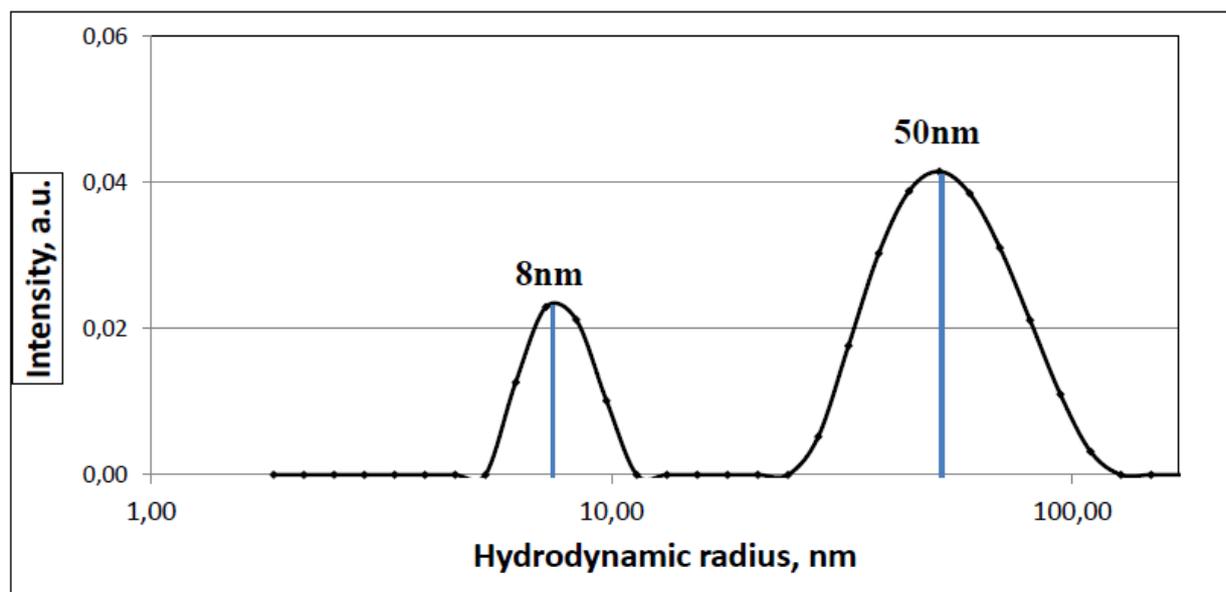
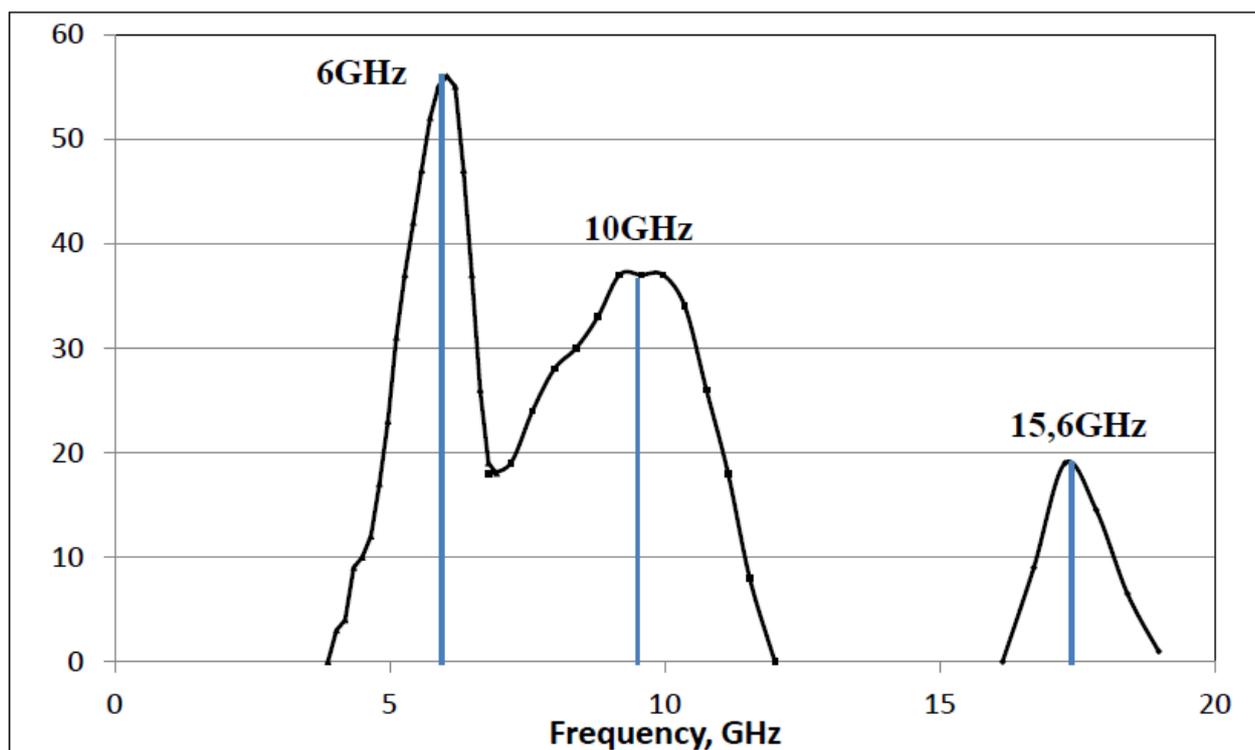
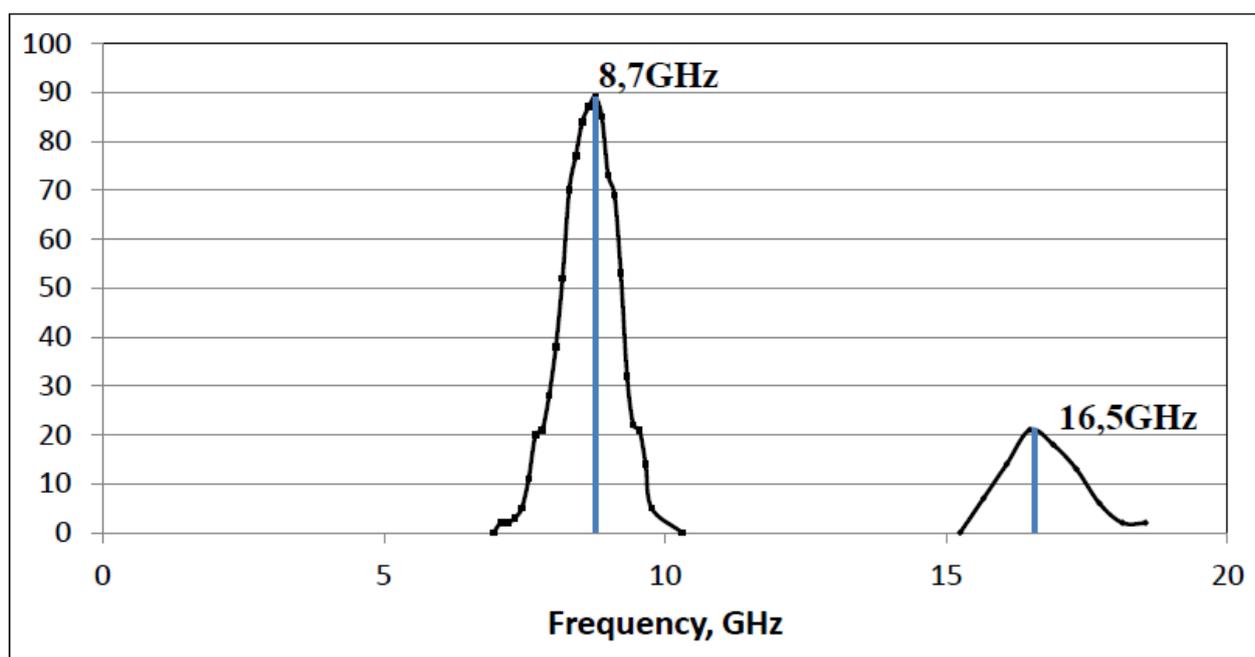


Рис.3.7 Распределение гидродинамического радиуса агрегатов ЧА в 20% - ном водном растворе.

Экспериментальная установка для измерения ВНКР в альбумине была аналогична установки используемой для измерения параметров ВНКР в субмикронных частицах различной природы и показана на рис. 2.8. Излучение рубинового лазера ( $\lambda = 694,3$  нм,  $\tau = 20$  нс,  $E_{\max} = 0,3$  Дж,  $\Delta\nu = 0,015$  см<sup>-1</sup>, расходимость  $3,5 \cdot 10^{-4}$  рад) фокусировалось в центр кварцевой кюветы размером 1 см с образцом линзой с фокусным расстоянием 5 см. Для измерения спектрального сдвига рассеянного излучения использовались интерферометры Фабри-Перо с различными диапазонами дисперсии от 0,3 см<sup>-1</sup> до 8,3 см<sup>-1</sup> (9-250 ГГц). Одновременно со спектральными измерениями измерялись эффективность преобразования и порог ВНКР. ВНКР возбуждали в 20% растворе ЧА, когда интенсивность лазера достигала порогового значения. Для БА порог был достигнут только при температуре жидкого азота (77 К). Максимальная эффективность преобразования накачки света в рассеянный свет составила 55%. Порог ВНКР для рассеяния, распространяющегося в прямом и обратном направлениях, составлял около 0,1 ГВт / см<sup>2</sup>. Экспериментальные частотные сдвиги показаны на рисунках 3.8 и 3.9.



*Рис.3.8 Спектр ВНКР для ЧА*



*Рис.3.9 Спектр ВНКР для БА при температуре жидкого азота.*

Для ЧА полученный набор собственных частот составил 6 ГГц ( $0,2 \text{ см}^{-1}$ ), 10 ГГц ( $0,33 \text{ см}^{-1}$ ) и 15,6 ГГц ( $0,52 \text{ см}^{-1}$ ), для БА - 8,7 ГГц ( $0,29 \text{ см}^{-1}$ ), 16,5 ГГц ( $0,55 \text{ см}^{-1}$ ). Значения частот для ЧА и БА близки, хотя и немного отличаются, что

связано с их похожей структурой. Из-за довольно сложной морфологии этого белка не существует физической модели, которая могла бы использоваться для расчета колебательной динамики.

Но принимая во внимание теорию Лэмба, относящуюся к свободным колебаниям однородного сферического упругого тела при свободном от напряжений граничном условии, и принимая скорость звука в белке равной 1550 м / с, мы можем заключить, что результирующие частоты относятся к агрегатам со средним размером в сотни нанометров.

Анализ низкочастотного спектра неупругого рассеянного света в различных биологических структурах, как и в любой системе наночастиц, может дать очень важную информацию об их механических свойствах и может быть использован для их идентификации. Любая спектральная составляющая ВНКР соответствует колебательной моде объекта. Используя ВНКР для экспериментального получения значений собственных частот, можно определить размер образца или скорость звука.

В таблице 6 для всех исследованных систем приведены характеристики ВНКР, а именно, максимальная эффективность преобразования ( $\eta$ ), пороговое значение интенсивности ( $P$ ), частоты ( $\nu$ ), размеры частиц.

Табл. 6 Параметры ВНКР для различных биологических объектов

Virus type	$\eta$ %	P GW/c $m^2$	$\nu$ GHz	DxL nm
TMV	5	0.07	60	18x300
TMV	5	0.07	9; 13.5	18x300
PVA	10	0.03	9, 18	15x730
PVX	10	0.035	6, 12	13.5x715
CMV	20	0.10	58	35
CMV	20	0.10	6	35
HSA	55	0.10	6, 10, 15	50
BSA	25	0.10	8.7, 16.5	46
BMV	35	0.10	13.5, 16,5, 22,2 32,4, 58,2	28

Как видно из приведенных в таблице данных ВНКР, может быть использовано для определения собственных частот различных биологических объектов, а при наличии базы данных объектов для их идентификации. Причем процесс идентификации может быть дистанционный и в реальном масштабе времени.

Помимо идентификации, ВНКР в различных биологических объектах может использоваться как источник бигармонической накачки для исследования систем с собственными частотами в гигагерцовом диапазоне, а также для мощного воздействия на такие системы. Хорошо известно, что конформация альбумина, а также вирусные капсиды сильно зависят от различных внешних условий, таких как pH, температура и другие. Таким образом, изменяя эти внешние параметры, мы можем изменять частотный сдвиг между лазерным возбуждением и стоксовой составляющей. Если направить это излучение на исследуемый объект, то в случае точного совпадения сдвига частоты с собственной частотой объекта происходит

резонансное воздействие на систему. Использование электромагнитного излучения видимого или ближнего инфракрасного диапазона имеет преимущество перед другими способами возможных резонансных воздействий на биологические системы - резонансным поглощением микроволн и акустическим излучением в гигагерцовом или терагерцовом диапазоне. Это связано с сильным поглощением в воде электромагнитного излучения СВЧ диапазона и малой длиной распространения акустических волн гигагерцового диапазона.

Отметим, что для эффективного использования процесса ВНКР в качестве спектрального метода, для исследования систем биологических нано и субмикронных частиц необходимо создание спектральной базы данных, в которой будет содержаться информация о низкочастотных спектрах, полученных методами спонтанного и вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния света. Также, для идентификации регистрируемых мод, необходимо использование компьютерных расчетов, позволяющих определить конкретную комбинационно-активную моду.

## **Глава 4. Генерация стоксовых и антистоксовых компонент ВНКР при бигармонической накачке.**

### **4.1 Введение**

Учитывая, что при ВНКР происходит эффективное когерентное возбуждение акустических колебаний субмикронных (или наноразмерных) частиц на собственных частотах, представляет интерес как с практической, так и с фундаментальной точки зрения рассмотреть возможность эффективной раскачки колебаний частиц бигармонической накачкой. Под бигармонической накачкой имеется в виду излучение, спектр которого состоит из двух спектральных линий,

разностная частота которых лежит в гигагерцовом диапазоне частот. Возможность варьировать разностную частоту в таком излучении позволяет реализовать резонансные условия возбуждения, то есть ситуацию, когда разностная частота совпадает с собственной акустической частотой системы. В этом случае возможна реализация резонансной раскачки субмикронных (или наноразмерных) частиц. Идейно эта ситуация близка к той которая реализуется в молекулярных системах. В случае если поле, падающее на молекулярную систему, содержит компоненты с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , разность между которыми совпадает с собственной частотой молекулярных колебаний  $\Omega$ , то возникает сила пондеромоторного взаимодействия, с частотой молекулярных колебаний, которая может привести к их резонансной «раскачке». При такой раскачке на хаотическое внутримолекулярное движение накладываются регулярные вынужденные колебания, фаза которых задаётся фазой электромагнитного излучения.

Спектроскопические возможности вынужденных процессов были реализованы после создания эффективных перестраиваемых лазеров, видимого и инфракрасного диапазонов.

Использование любого вида вынужденного рассеяния света, в случае применение его для задач спектроскопии, испытывают сильные ограничения вследствие целого ряда причин, прежде всего сильной конкуренции различных компонент рассеяния, возникающей в условиях неустойчивости, существенной роли конкурирующих нелинейных процессов (таких, как, например самофокусировка) и возможному одновременному возбуждению различных типов вынужденных рассеяний света. Поэтому очень важен метод, занимающий промежуточное место между методами спонтанного и вынужденного рассеяния света, который сочетает широкие спектроскопические возможности спонтанного рассеяния света, а также возможности фазирование молекулярных колебаний в большом объеме, что существенно повышает эффективность рассеяния.

В работе Мейкера и Терхьюна [66] был предложен новый, для своего времени, подход к использованию вынужденных процессов в спектроскопии комбинационного рассеяния света, суть которого заключалась во взаимодействии двух волн с частотами, разность между которыми близка к частоте комбинационного перехода. Спектроскопическую информацию о комбинационно-активном переходе предлагалось получать путем изучения дисперсии интенсивности новой волны частоты  $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ . Эта волна генерируется в комбинационно-активной среде, находящейся под воздействием двух волн частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (так называемой бигармонической накачки), разность которых сканируется вблизи частоты собственной частоты молекулярных колебаний. Этот метод лежит в основе широко используемого в настоящее время метода КАРС. КАРС позволяет исследовать достаточно слабые полосы комбинационного рассеяния, причем даже в случае близких частот. Отметим, что основой этого подхода в спектроскопии является использование бигармонической накачки и возможность сканирования разностной частоты вблизи частоты комбинационно-активного перехода.

#### **4.2 ВНКР в нано и субмикронных системах как источник бигармонической накачки для эффективного резонансного воздействия.**

Рассмотрим систему, состоящую из диэлектрических наночастиц, совершающие тепловые колебания с частотой определяемой их морфологией. При падении на систему монохроматической электромагнитной волны, происходит поляризация частиц, и они приобретают определенный дипольный момент, осциллирующий с собственной частотой наночастиц. Излучаемой таким диполем поле, взаимодействуя с падающим полем приводит к генерации низкочастотного комбинационного рассеяния, по аналогии с комбинационным рассеянием для внутримолекулярных колебаний. Возникающей таким образом спонтанное неупругое рассеянное излучение в свою очередь является источником

(затравкой) для возникновения вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния света. Усиление спонтанно рассеянных Стоксовых фотонов при распространении через активную среду приводит к образованию когерентного направленного интенсивного Стоксова излучения в направлениях как попутно с накачкой, так и навстречу накачке. ВНКР, возникающая в таких системах, является источником бигармонического электромагнитного излучения с разностной частотой, точно соответствующей собственной акустической частоте наночастиц, составляющих систему. Затем это двухчастотное излучение может быть значительно усилено, например в лазерном резонаторе, и далее использовано для резонансного селективного воздействия на системы, имеющие свои собственные акустические частоты, совпадающие с разностной частотой накачки. Отметим, что процесс ВНКР очень эффективен – преобразование волны накачки в рассеянную волну может превышать пятьдесят процентов. Учитывая, что используемые для возбуждения ВНКР лазеры имеют мощности порядка сотен мегаватт, получаемое излучение рассеяния и накачки в однопроходном режиме, при отсутствии поглощения в среде, будет обладать суммарно той же энергетикой и может быть использовано в качестве бигармонической накачки. Физическим механизмом, обеспечивающим эффективное влияние бигармонической накачки на исследуемые системы, является пондеромоторное взаимодействие. Как известно, диэлектрическая наночастица в электрическом поле приобретает дипольный момент

$$\vec{P} = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) R^3 \vec{E}_{loc},$$

где  $n = n_2/n_1$ ,  $n_1$ -показатель преломления окружающей среды,  $n_2$  -показатель преломления наночастицы,  $R$ -радиус наночастицы,  $\vec{E}_{loc}$  – локальное поле, действующее на наночастицу.

Пондеромоторная сила, возникающая в результате действия электромагнитного поля на частицу

$$\vec{F} = (\vec{P} \nabla) \vec{E}.$$

Если электромагнитное поле состоит из двух волн с разностью частот  $\Omega$ :

$$\vec{E} = \frac{1}{2}\vec{E}_0 e^{i\omega t} + \frac{1}{2}\vec{E}_S e^{i(\omega-\Omega)t} + \text{c.c.},$$

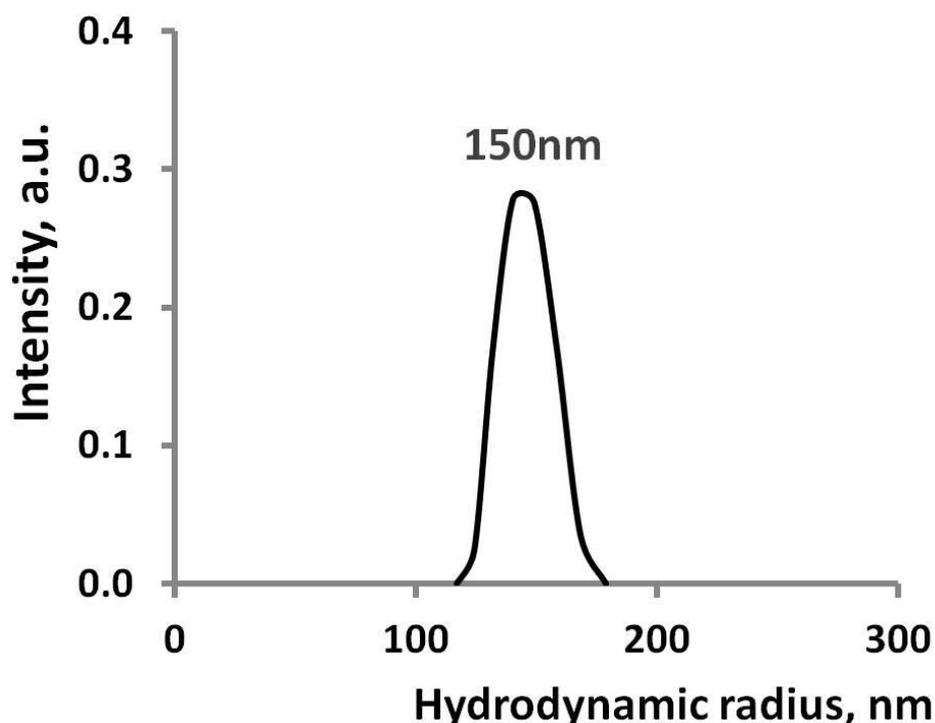
то возникает компонента пондеромоторной, силы осциллирующая на частоте  $\Omega$ :

$$F \approx E_1 E_2 e^{i\Omega t},$$

которая будет возбуждать гармонические акустические колебания в наночастице. Отметим, что в процессе формирования ВНКР, именно пондеромоторная сила через поле переизлучения обуславливает фазировку осциллирующих частиц. При вынужденном рассеянии любого типа (в том числе и ВНКР), именно фазировка излучателей приводит к высокой энергетической эффективности процесса. При каскадной генерации, возможно возбуждение стоксовых компонент более высокого порядка, а также антистоксовых компонент.

### **4.3 Экспериментальная реализация генерации спектральной гребенки при использовании бигармонической накачки.**

В качестве нелинейной среды использовали водо-масляную эмульсию (эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости (ЖК) ЭМ-1 в воде) со средним размером капель масла 300 нм. Эмульсии были приготовлены с использованием бидистиллированной воды, дополнительно очищенной фильтрованием через фильтры SUPERPURE PVDF и EM-1 LC (плотность  $\rho = 0,92 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ , показатель преломления  $n = 1,521$ ). Отметим, что перед оптическими измерениями эмульсия подвергалась ультразвуковой обработке. Ультразвуковая обработка была необходима для ускорения процесса стабилизации параметров эмульсии. Измерения начинали через 30 мин после ультразвуковой обработки, когда прекращалось изменение размера капель и интенсивности светорассеяния. Распределение масляных капель по размеру было получено методом динамического рассеяния света (ДРС) и показано на рис.4.1.



*Рис 4.1 Гидродинамические радиусы частиц масла, измеренные с помощью ДРС.*

Концентрация масляных капель в воде составляла  $10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Экспериментально измеренный коэффициент поглощения используемой эмульсии составлял  $0,001 \text{ м}^{-1}$  для длины волны используемого лазера.

Рисунок 4.2 иллюстрирует типичную экспериментальную установку для измерения спектра ВНКР. Для возбуждения ВНКР использовался рубиновый лазер ( $\lambda = 694,3 \text{ нм}$ ,  $\tau = 20 \text{ нс}$ ,  $E_{\text{max}} = 0,3 \text{ Дж}$ ,  $\Delta\nu = 0,015 \text{ см}^{-1}$ , расходимость  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ рад}$ ). Лазерный свет фокусировался линзой с фокусным расстоянием 5 см в центр кварцевой кюветы размером 1 см, заполненной эмульсией. Спектры ВНКР регистрировались с помощью интерферометров Фабри-Перо (интерферометры 7 и 12 использовались для спектральных измерений рассеянного излучения, распространяющегося навстречу накачке (назад) и вдоль с излучением накачки (вперед) соответственно). Все спектральные измерения проводились в диапазоне дисперсии интерферометра Фабри-Перо от  $0,3 \text{ см}^{-1}$  до  $8,3 \text{ см}^{-1}$  (9-250 ГГц). Спектральная регистрация проводилась одновременно для света, рассеянного в прямом и обратном направлениях. Дополнительное зеркало 4 использовалось для

измерения спектра рассеянного излучения в обратном направлении. Отметим, что в данных условиях эксперимента никакие другие виды рассеяния в исследуемой системе при данной концентрации и используемых интенсивностях не возбуждались.

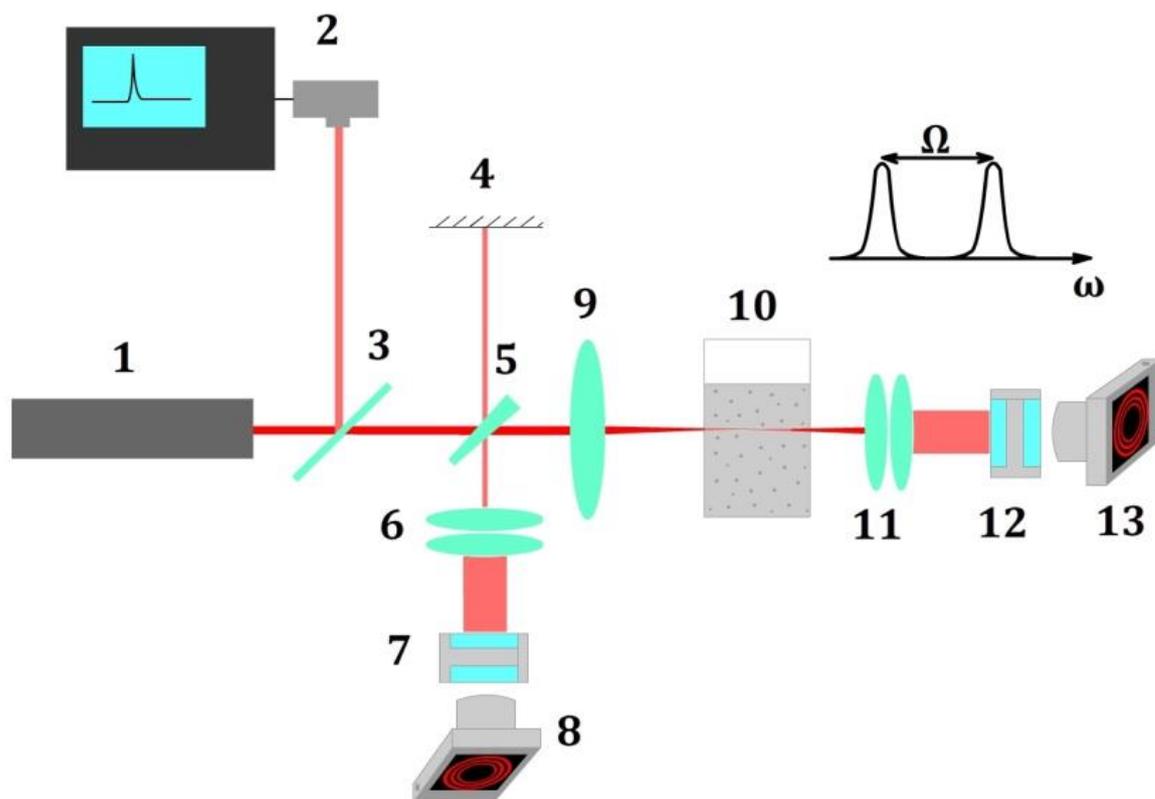
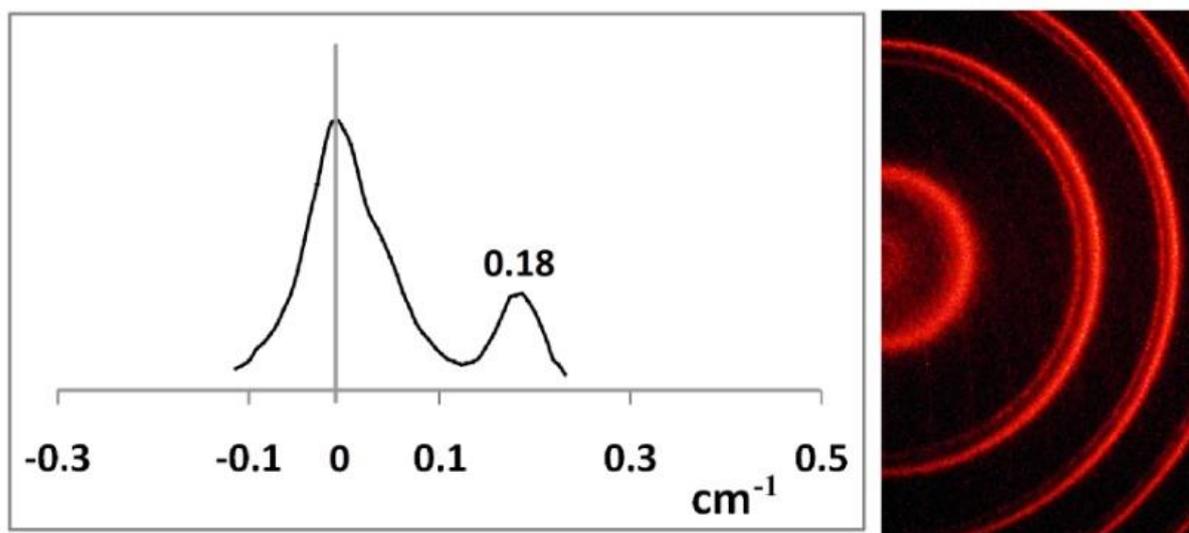


Рис 4.2. Экспериментальная установка: 1 - рубиновый лазер; 2 - система измерения характеристик лазерного импульса; 3,5 - светоделители; 4 - зеркало; 6,11 - оптическая система; 7,12 - интерферометры Фабри-Перо; 8,13 - камеры CCD; 9 - линза; 10 – кварцевая ячейка;

Параллельно измерялись эффективность преобразования, порог ВНКР и спектральный сдвиг излучения ВНКР.

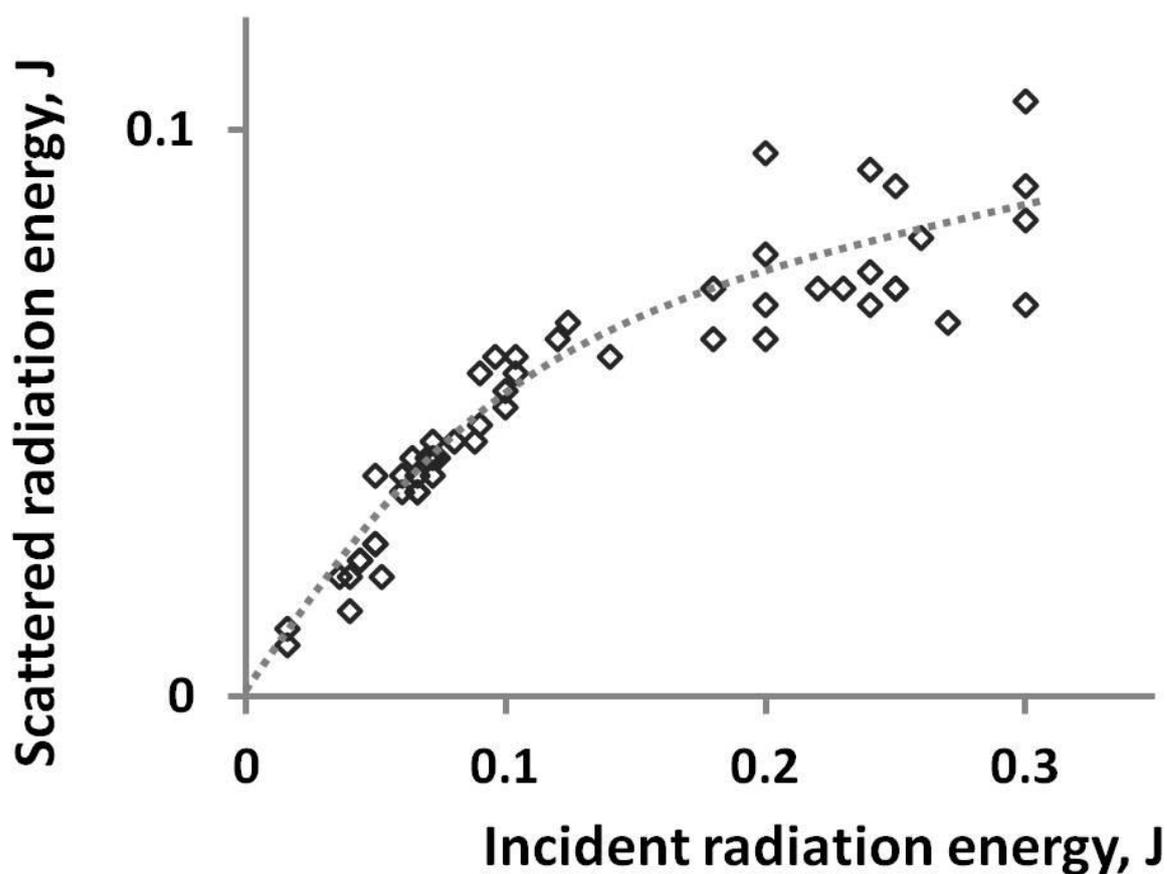
Типичный спектр ВНКР показан на рис.3.



*Рис. 4.3 Спектр SLFRS на выходе из кюветы 10 при интенсивности лазерного излучения  $0,1 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ . На вставке справа показана интерферограмма Фабри-Перо, соответствующая этому спектру.*

Порог ВНКР для рассеяния, распространяющегося в прямом и обратном направлениях, составлял около  $0,1 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ . Экспериментально измеренный сдвиг частоты первой стоксовой компоненты составил  $5,4 \text{ ГГц}$  ( $0,18 \text{ см}^{-1}$ ) для прямого и обратного ВНКР. Этот сдвиг частоты примерно соответствует радиальным колебаниям масляной капли.

Экспериментально измеренная зависимость энергии рассеянного излучения от энергии импульса накачки показана на рисунке 4.4. Максимальная эффективность преобразования света накачки в рассеянный свет для этих экспериментальных условий возбуждения составляла более 60% для ВНКР вперед.



*Рис.4.4 ВНКР, распространяющееся в прямом направлении, в зависимости от энергии возбуждающего лазерного импульса.*

В данных экспериментальных условиях в направлениях вперед и назад возбуждалась только первая стоксова компонента. Отметим, что расходимость рассеянного в направлении вперед излучения не превышала расходимость лазерного излучения. ВНКР, распространяющееся в направлении вперед, использовалась в качестве бигармонической накачки для эффективного возбуждения антистоксовой и стоксовой составляющих более высоких порядков.

На рисунке 4.5 изображена схема эксперимента по использованию бигармонической накачки для возбуждения ВНКР во второй кювете.

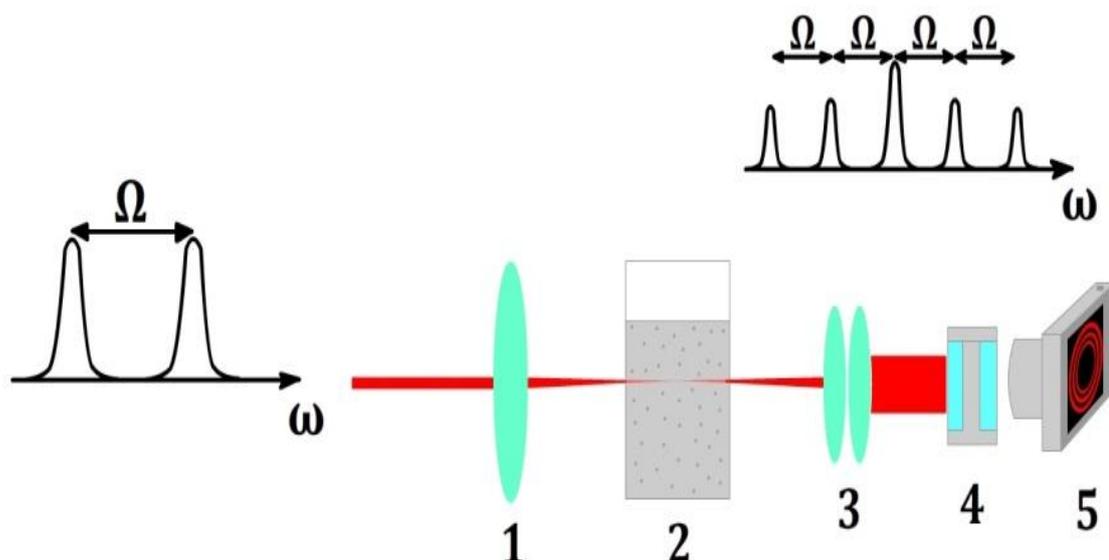
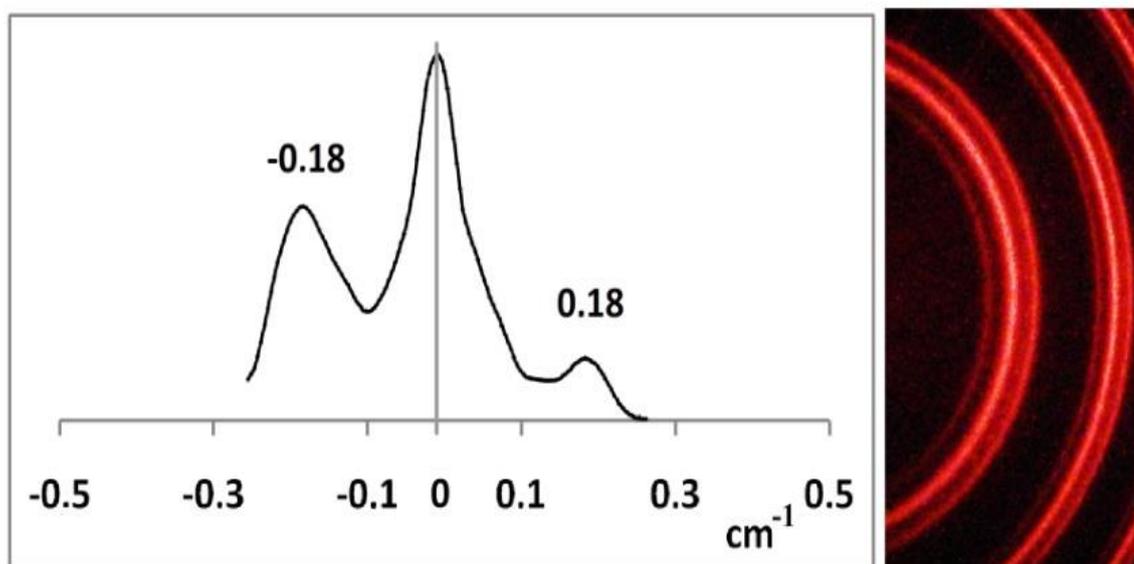


Рис. 4.5. Экспериментальная установка: 1 - линза; 2 – кварцевая ячейка; 3 - оптическая система; 4 - интерферометр Фабри-Перо; 5 - ПЗС-камера;

Кварцевая кювета 2, заполненная водомасляной эмульсией, освещалась сфокусированным бигармоническим излучением. Бигармоническое излучение фокусировалось в центр кварцевой кюветы 2 диаметром 1 см линзой 1 с фокусным расстоянием 20 см. Интерферометр Фабри-Перо 4 использовался для спектральных измерений излучения, выходящего из кюветы 2. Во время измерений максимальная интенсивность бигармонической накачки в кювете 2 составляла  $0,03 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ , что соответствовало уровню интенсивности более чем в три раза меньшему, чем пороговое значение возбуждения ВНКР одночастотным возбуждением. Если в спектре излучения, поступающего в кювету, присутствуют две спектральные составляющие (рис. 4.3), то в спектре излучения, выходящего из кюветы, появляется антистоксова составляющая (рис. 4.6). Высокая эффективность процесса генерации антистоксовой компоненты не связана с движением населенностей по колебательным уровням при лазерном возбуждении, а обусловлена индукцией бигармонической накачкой когерентного дипольного момента в объеме активной среды.

Таким образом, взаимодействие бигармонической накачки с системой, собственная акустическая частота которой совпадает с разностной частотой накачки, приводит к эффективной генерации антистоксовой составляющей ВНКР.



*Рис.4.6 Экспериментальный спектр излучения на выходе из ячейки 2 при бигармонической интенсивности излучения, соответствующей случаю, показанному на рис.3.*

Увеличение интенсивности бигармонической накачки приводит к увеличению количества стоксовых и антистоксовых составляющих в излучении, выходящем из ячейки 2. На рисунке 4.7 представлен спектр излучения, выходящего из ячейки 2 при интенсивности бигармонической накачки  $0,005 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ .

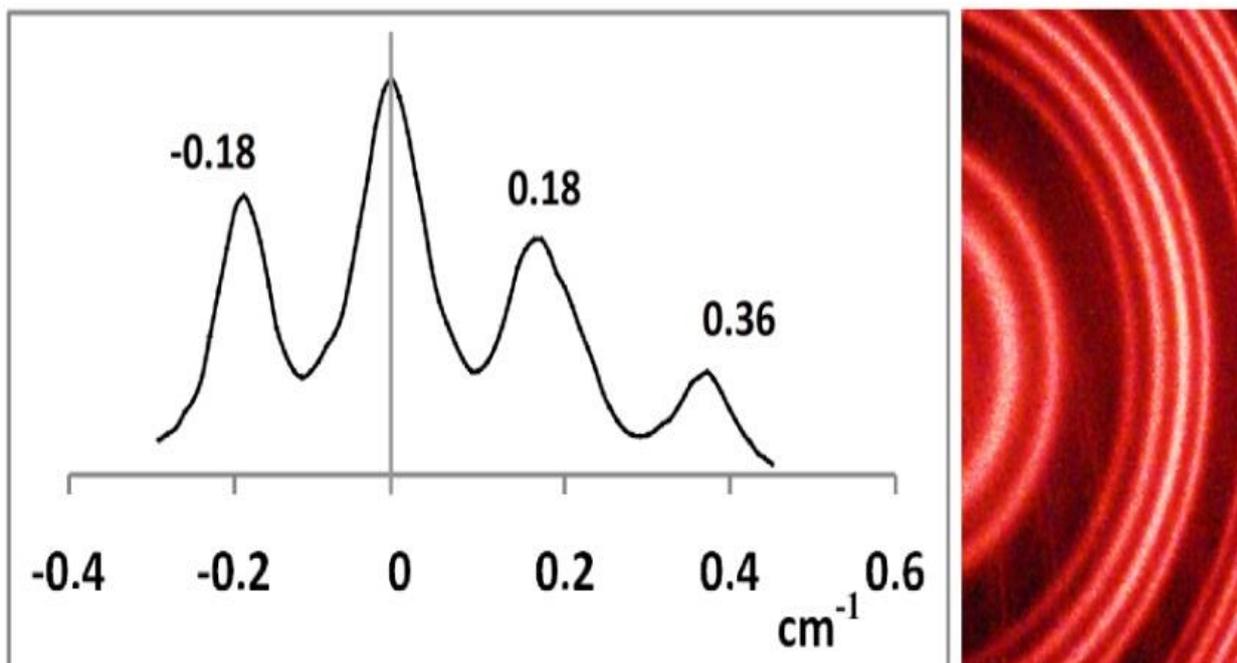


Рис. 4.7 Экспериментальный спектр излучения на выходе из ячейки 2 при бигармонической интенсивности излучения  $0,005 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ .

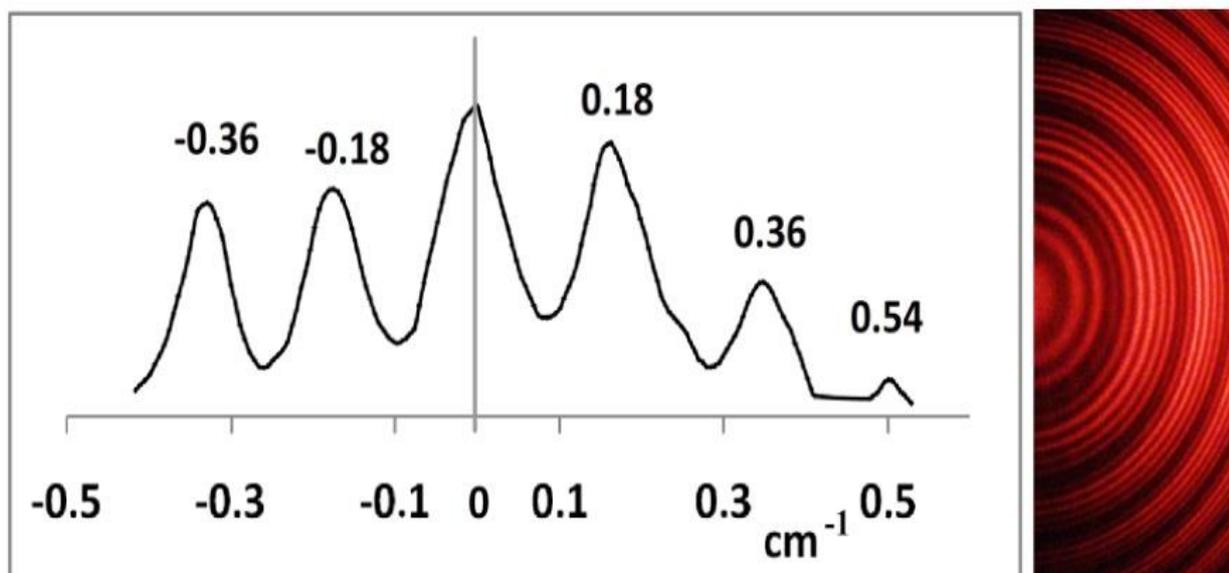


Рис.4.8 Экспериментальный спектр излучения на выходе из кюветы 2 при бигармонической интенсивности излучения  $0,03 \text{ ГВт} / \text{см}^2$ .

Три стоксовых и две антистоксовых компоненты соответствуют случаю, когда интенсивность бигармонической накачки составляла  $0,03 \text{ ГВт/см}^2$  (рисунок 4.8). Одновременное облучение активной среды первой стоксовой составляющей вместе с излучением накачки увеличивает эффективность генерации высших антистоксовых компонент.

Чтобы продемонстрировать резонансный характер взаимодействия бигармонической накачки с системой субмикронных частиц, мы использовали набор синтетических опаловых матриц в качестве источника двухчастотного излучения с разными разностными частотами. ВНКР можно возбуждать в синтетических опаловых матрицах с высокой эффективностью [67]. Частотный сдвиг ВНКР в основном определяется размером кварцевых глобул, составляющих матрицу синтетического опала, и лежит в гигагерцовом диапазоне.

Основные характеристики ВНКР, возбуждаемых в использованных опаловых образцах, приведены в таблице 1.

*Таблица 7. Параметры ВНКР, распространяющегося в прямом направлении, возбуждаемого в синтетических опаловых матрицах.*

N	Средний размер частиц, нм	Частотный сдвиг ВНКР, $\text{см}^{-1}$	Эффективность преобразования, %	Порог возбуждения, $\text{ГВт см}^{-2}$
1	315	0.17	55	0.11
2	290	0.22	50	0.12
3	270	0.26	50	0.14
4	245	0.37	43	0,15

Измерения характеристик ВНКР проводились с использованием установки, показанной на рисунке 4.2. Синтетические опаловые матрицы были пропитаны этанолом и использовались в качестве источника бигармонической накачки для возбуждения ВНКР в водомасляной эмульсии. В этих случаях разностная частота не совпадает с собственной акустической частотой частиц эмульсии. Антистоксова составляющая не возбуждалась во всем диапазоне интенсивностей используемого лазерного излучения. То есть, фактически, осуществлялось возбуждение активной среды бигармонической накачкой с перестройкой разностной частоты вдали от резонанса. Экспериментальные результаты, приведенные в данной главе, демонстрируют эффективный метод получения спектральной гребенки в системе субмикронных частиц при использовании для возбуждения бигармонической накачки, при условии совпадения разностной частоты бигармонической накачки с собственной акустической частотой частиц, составляющих исследуемую систему.

## **Глава 5. Генерация излучения СВЧ диапазона в системе субмикронных частиц при оптической накачке.**

Предложен новый метод генерации электромагнитного излучения тера- и гигагерцового диапазонов, основанный на раскачке акустических колебаний системы нано или субмикронных частиц, обладающих дипольным моментом. Для накачки активных систем используется импульсное лазерное излучение оптического диапазона. Пондеромоторное взаимодействие является основным физическим механизмом, обеспечивающим эффективную раскачку акустических колебаний частиц.

### **5.1 Введение**

Одной из наиболее актуальных проблем современной оптики является разработка и создание устройств позволяющих реализовать генерацию когерентного электромагнитного излучения с возможностью спектральной перестройки в диапазоне от ультрафиолетового до инфракрасного. Подобные работы, целью которых является создание генераторов электромагнитного излучения в тера и гигагерцовом диапазонах спектра при оптической накачке, также являются актуальными. Такие устройства позволят существенно расширить спектр функциональных возможностей систем, работающих в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах частот. Такие источники востребованы как для решения чисто практических задач, таких как радиолокация, создание распределенных сотовых, беспроводных и спутниковых сетей, систем обработки сигналов и визуализации, так и в задачах, связанных с решением фундаментальных физических проблем в астрофизике, прецизионной спектроскопии, оптомеханике.

Целью данной работы являлось исследование возможности экспериментальной реализации генерации импульсного электромагнитного

излучения СВЧ диапазона в нано и субмикронных системах при оптической накачке.

Как известно, диэлектрическая наночастица в электрическом поле приобретает дипольный момент

$$\vec{P} = \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) R^3 \vec{E}_{loc},$$

где  $n = n_2/n_1$ ,  $n_1$ -показатель преломления окружающей среды,  $n_2$ -показатель преломления наночастицы,  $R$ -радиус наночастицы,  $\vec{E}_{loc}$  – локальное поле, действующее на наночастицу. Если частица находится в электромагнитном поле, то на неё действует пондеромоторная сила  $F \sim E^2$ . Если электромагнитное поле состоит из двух волн с разностью частот  $\Omega$ , то возникает компонента пондеромоторной силы осциллирующая на этой частоте. В результате действия пондеромоторной силы на частицу произойдёт раскачка механических колебаний этой частицы на частоте  $\Omega$ . Учитывая, что частица имеет дипольный момент в поле, существует вероятность, что она будет излучать на этой частоте. Существует возможность резонансной раскачки механических колебаний частицы при условии совпадения её собственной акустической частоты с частотой пондеромоторной силы. Собственные акустические частоты частиц легко рассчитываются с помощью подхода развитого в работах Лэмба [5]. Источником же электромагнитного излучения, содержащего две спектральные компоненты, сдвинутые на частоту собственного акустического колебания, может быть процесс вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния света (ВНКР) [8,10]. Наличие двух спектральных компонент в спектре электромагнитного излучения, падающего на частицу, приводит к резонансной раскачке собственных акустических колебаний частицы.

Таким образом, воздействие мощных лазерных импульсов на систему нано или субмикронных частиц приводит к когерентному возбуждению собственных акустических колебаний данной системы на частотах, лежащих в тера или гигагерцовом диапазонах соответственно. Если в качестве такой системы выступает синтетическая опаловая матрица, то в результате колебаний

происходит разрыв силоксановых связей между кварцевыми глобулами, и на их поверхности образуется заряд. Кроме того, возможна поляризация глобул вследствие их деформации в процессе колебаний на несимметричных модах. Образование зарядов, осциллирующих с частотой собственных колебаний частиц, должно приводить к генерации излучения в гигагерцовом диапазоне, мощность которого  $P \sim q^2 w^2$ , где  $P$ -мощность излучения,  $w$ - ускорение колеблющегося заряда  $q$ .

Подобный механизм генерации электромагнитного излучения описан в работах по радиоизлучению грозовых облаков, где в качестве излучателя выступают заряженные колеблющиеся капли воды субмикронного размера. Эта проблема, а именно, фоновое излучение почти сплошного спектра в диапазоне СВЧ, которое появлялось при сильной облачности, но отсутствии грозовых разрядов, являлась объектом интенсивных исследований с семидесятых годов прошлого века [68-73]. Подход для описания явления основывался на рассмотрении акустических колебаний заряженных водяных капель на собственных частотах. Частота излучения определялась размерами капель, а так как разброс капель по размерам достаточно большой, то спектр регистрируемого излучения был широкий – от сотен мегагерц до терагерца. Частоту собственных акустических колебаний, в случае водяных капель, рассчитывали с помощью капельной модели, которая дает значения частот, несколько отличающиеся от модели Лэмба.

Частота однородной упругой сферической частицы  $\omega = \xi V / R$ , где  $V$  – скорость звука, а  $\xi$  – безразмерный параметр, зависящий от соотношения между продольной и поперечной скоростями звука. В случае жидкой капли  $\omega \sim \sqrt{\gamma / (\rho R^3)}$ , где  $\gamma$ -коэффициент поверхностного натяжения,  $\rho$ -плотность жидкости,  $R$ -радиус капли. Таким образом, частоты собственных акустических колебаний системы, состоящей из частиц, полностью определяется их морфологией и условиями окружающей среды. Следовательно, использование оптической накачки для таких объектов дает возможность создания источников

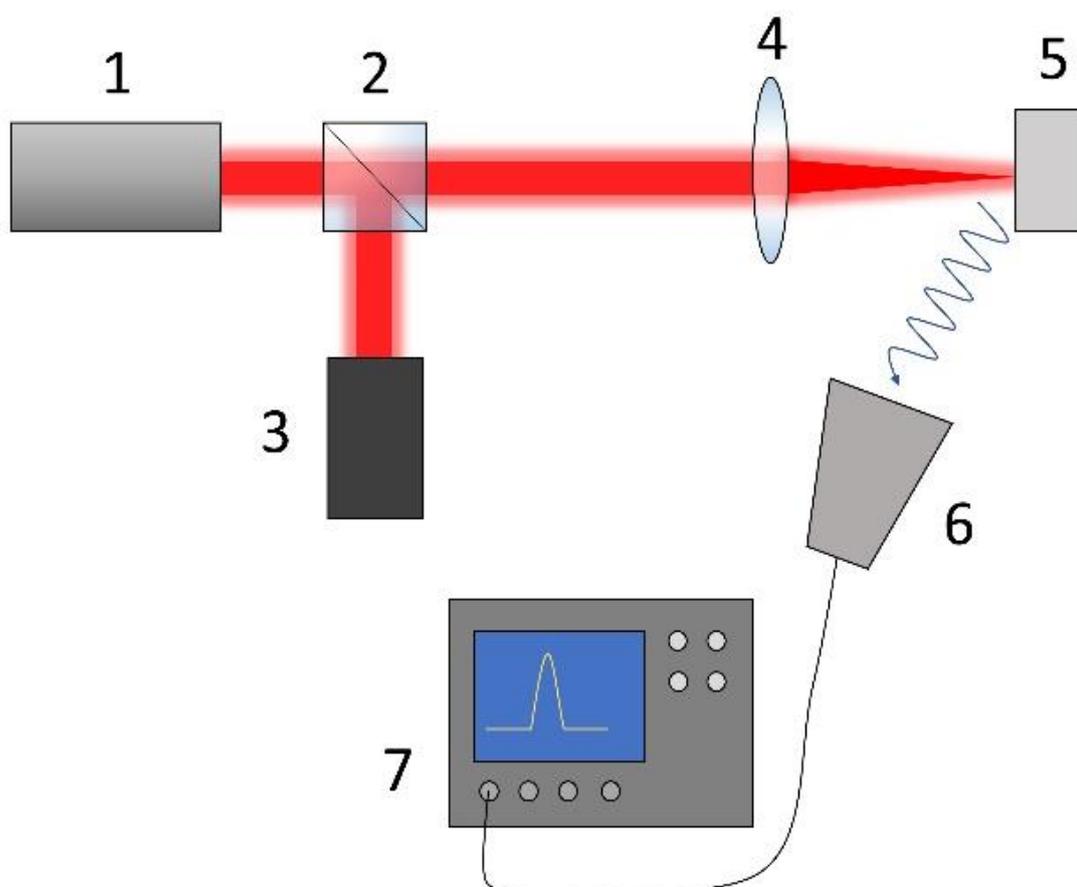
импульсного излучения СВЧ гигагерцового и терагерцового диапазонов с возможностью плавной подстройки частоты.

Одним из методов определения собственных акустических колебаний субмикронных частиц является низкочастотное комбинационное рассеяние света (НКР). Его вынужденный аналог, ВНКР, также может использоваться для определения собственных частот колебаний, и, кроме того, для когерентного возбуждения акустических колебаний системы частиц. Длительность электромагнитного излучения определяется временем жизни акустического колебания в системе.

## 5.2 Экспериментальные результаты

Для экспериментального определения значений собственных акустических частот глобул образующих синтетические опаловые матрицами была использована установка на основе наносекундного лазера на рубине, подробно рассмотренная выше (см. например рисунок 2.8). Значения акустических частот определялись по спектральному сдвигу стоксовых компонент ВНКР. В экспериментах по ВНКР на опаловых матрицах наблюдались спектральные компоненты, соответствующие собственным частотам кварцевых частиц 16, 5 и 11,4 ГГц. Помимо собственных частот кварцевых глобул, также наблюдались спектральные компоненты с частотами до 0,75 и 1,5 ГГц, возникающие вследствие наличия контактов между кварцевыми глобулами в опаловой матрице. Наблюдаемые в спектрах ВНКР частотные смещения согласуются с теоретическими расчетами по методу Лэмба и результатами моделирования методом конечных элементов.

Для исследования процесса генерации электромагнитного излучения СВЧ диапазона при оптической накачке использовалась установка приведенная на Рис.5.1.

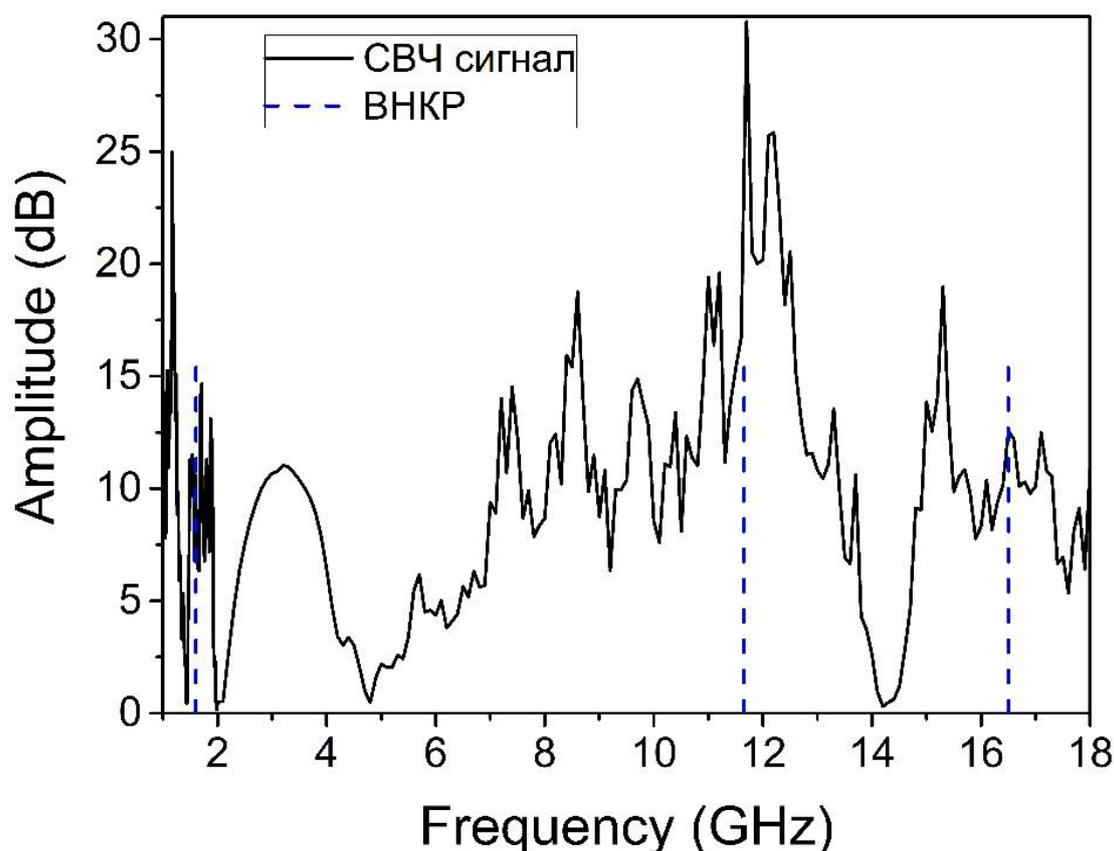


*Рис.5.1 1- лазер, 2- поворотная пластина, 3- система контроля параметров лазерного излучения, 4- фокусирующая система, 5 – опаловая матрица, 6- широкополосная рупорная (или спиральная антенна) антенна, 7- анализатор спектра (или широкополосный осциллограф)*

В качестве накачки использовался титан-сапфировый фемтосекундный лазер (длительность импульса 35 фс, максимальная энергия в импульсе 50 мДж, частота 10 Гц, длина волны 800 нм. Для регистрации излучения СВЧ диапазона использовалась широкополосная рупорная антенна, подключенная к анализатору спектра с частотным диапазоном до 40 ГГц (или спиральная антенна с осциллографом с полосой 4 ГГц).

В процессе накачки ультракороткими лазерными импульсами опаловых матриц были зарегистрированы спектры СВЧ излучения в гигагерцовом диапазоне (Рис.5.2), представляющие собой набор спектральных линий, наиболее

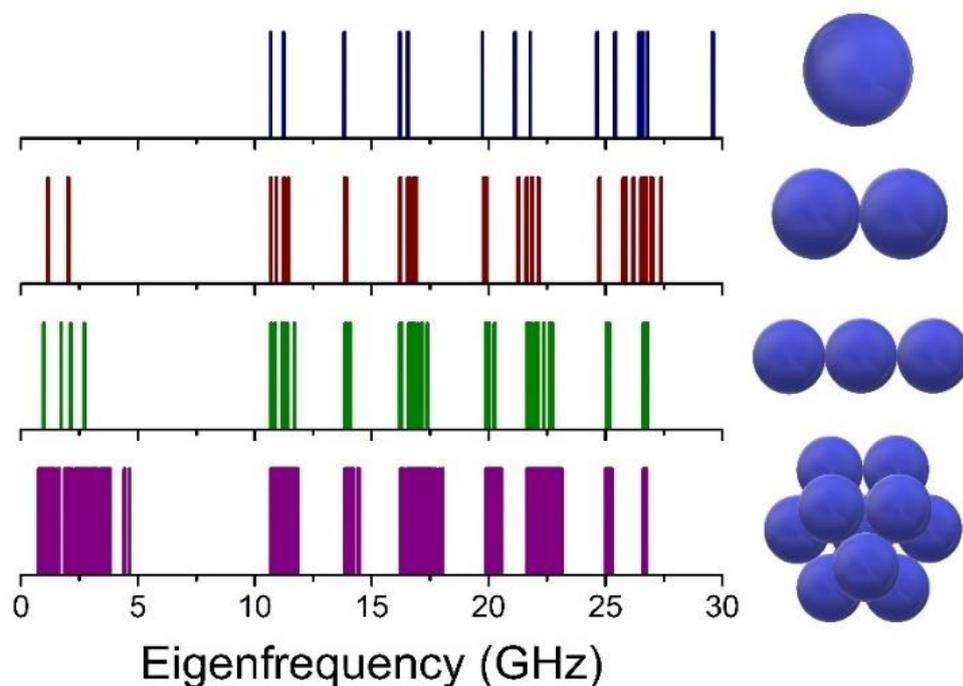
интенсивные из которых совпадали с частотами, полученными в экспериментах по ВНКР в данных системах, а именно 16,5 ГГц, 11,4 ГГц, 1,5 ГГц, 0,75 ГГц.



*Рис. 5.2 Спектр СВЧ, полученный с помощью широкополосной рупорной антенны, и соответствующие компоненты ВНКР.*

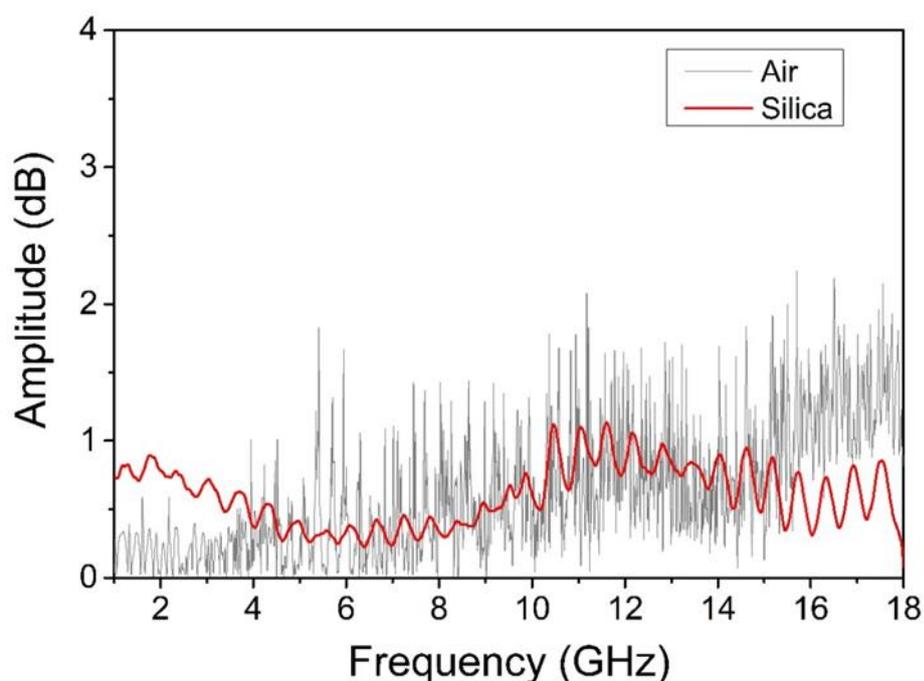
Первые две частоты соответствуют собственным акустическим частотам кварцевых глобул. Отметим, что при ВНКР в опаловых матрицах, в спектре рассеянного излучения, помимо компонент, соответствующих собственным акустическим частотам кварцевых глобул, регистрируются частотные компоненты, соответствующие колебаниям двух, трех и более сфер (1,5 ГГц и 0,75 ГГц). Результаты численного расчета акустических частот для случаев 1, 2, 3 и 12 кварцевых глобул, находящихся в контакте, представлены на рисунке 5.3. В модели, использованной в расчёте, учитывались как частоты, возникающие с использованием модели Лэмба, так и частоты возникающие из-за наличия контакта. Как видно из рисунка при увеличении числа контактов (и,

соответственно, числа глобул) число частот существенно увеличивается, в том числе и в низкочастотной части спектра. Часть этих частот может проявляться в спектре ВНКР (являются комбинационно активными).



*Рис. 5.3 Собственные акустические частоты для 1,2,3 и 12 сфер, полученные при моделировании методом конечных элементов.*

Если вместо опаловой матрицы использовать объемный кварц, в спектре СВЧ наблюдается равномерный фон без выраженных линий (Рис 5.4). Следовательно, наличие отдельных компонент в спектре СВЧ, совпадающих с собственными частотами опаловой матрицы, определенными с помощью ВНКР, свидетельствует о генерации радиоволнового излучения за счет акустических колебаний диэлектрических частиц.



*Рис. 5.4 Спектр СВЧ, полученный с помощью широкополосной рупорной антенны регистрируемый при пробое в воздухе и при использовании вместо синтетического опала образец плавленого кварца.*

Длительность импульсов СВЧ составляла несколько наносекунд, что также согласуется с возможным временем жизни акустических колебаний в таких системах.

Таким образом, предложен метод генерации электромагнитного излучения СВЧ диапазона при импульсной оптической накачке системы плотноупакованных диэлектрических субмикронных частиц. Частоты зарегистрированных электромагнитных колебаний микроволнового диапазона совпадали с частотами собственных акустических колебаний сферических субмикронных частиц, определенных методом ВНКР, а также с частотами, обусловленными наличием контактов между кварцевыми глобулами.

Данный метод генерации может быть использован для получения излучения тера или гигагерцового диапазона наносекундной длительности с заданным спектральным распределением. Изменяя размер плотноупакованных сферических частиц, а также окружающую среду, можно менять частотный диапазон

генерации электромагнитного излучения в широком спектральном и временном диапазоне.

## Заключение

В Заключении приведены основные результаты работы, состоящие в следующем:

1. На примере суспензии частиц  $\text{LaF}_3$  субмикронных размеров экспериментально установлена зависимость эффективности процесса вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния (ВНКР) света от параметров функции распределения частиц по размерам. Установлено влияние окружающей среды на частотные характеристики ВНКР.
2. Предложена и экспериментально реализована схема внутривибраторного ВНКР. Показано, что наряду с возможностью использования этого процесса для спектральных исследований систем наноскопических и мезоскопических масштабов, он может быть применен для создания источника излучения с заданным спектральным распределением, определяемым морфологией используемых частиц. С помощью внутривибраторного ВНКР реализован режим модуляции добротности.
3. ВНКР в биологических объектах субмикронных размеров (в том числе в ряде вирусов растений) является эффективным способом получения информации об их упругих характеристиках. Этот процесс вынужденного рассеяния света позволил генерировать двухчастотное излучение с разностной частотой, совпадающей с собственной акустической частотой этих объектов (ряда вирусов растений).
4. Использование бигармонической накачки, полученной в процессе ВНКР для возбуждения системы диэлектрических субмикронных частиц, позволило реализовать генерацию спектральной гребенки с разностной частотой в гигагерцовом диапазоне. Такая генерация происходит при совпадении разностной частоты бигармонической накачки с собственной акустической частотой частиц.
5. Предложен и экспериментально реализован новый способ генерации электромагнитного излучения СВЧ диапазона в системах диэлектрических частиц при оптической накачке.

## Список печатных работ по теме диссертации

### Статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus

1. Shevchenko, M. A., Karpov, M. A., Kudryavtseva, A. D., Rozinskii, D. V., Tcherniega, N. V., & Umanskaya, S. F. (2021). Electromagnetic microwave generation by acoustic vibrations gives rise to nanoradiophotonics. *Scientific Reports*, 11(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87389-3>
2. Shevchenko, M. A., Chaikov, L. L., & Tcherniega, N. V. (2021). Coherent Stokes and anti-Stokes high-order components generation by biharmonic pumping via stimulated low-frequency Raman scattering. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 245, 118902. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118902>
3. Tcherniega, N. V., Pershin, S. M., Bunkin, A. F., Donchenko, E. K., Karpova, O. V., Kudryavtseva, A. D., V N Lednev, T V Mironova, M A Shevchenko, M A Strokov & Zemskov, K. I. (2018). Laser excitation of gigahertz vibrations in Cauliflower mosaic viruses' suspension. *Laser Physics Letters*, 15(9), 095603. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aad28d>
4. Тареева, М. В., Дравин, В. А., Хмельницкий, Р. А., Чернега, Н. В., Кудрявцева, А. Д., Шевченко, М. А., & Литвинова, А. О. (2019). Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света в монокристаллическом алмазе с заглубленным графитизированным слоем. *Оптика и спектроскопия*, 126(3), 370-373. URL-<http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/47380> [переводная версия: Tareeva, M. V., Dravin, V. A., Khmel'nitskii, R. A., Chernega, N. V., Kudryavtseva, A. D., Shevchenko, M. A., & Litvinova, A. O. (2019). Stimulated Low-Frequency Raman Scattering in a Single-Crystal Diamond with a Buried Graphitized Layer. *Optics and Spectroscopy*, 126(3), 290-293. <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030226>]
5. Safronikhin, A. V., Ehrlich, H. V., Lisichkin, G. V., Kudriavtseva, A. D., Mironova, T. V., Shevchenko, M. A., M. A. Strokov, N. V. Tcherniega & Zemskov, K. I. (2018). Stimulated Low-Frequency Raman Scattering in LaF<sub>3</sub> Suspensions. *Journal of Russian Laser Research*, 39(3), 294-301. <https://doi.org/10.1007/s10946-018-9721-5>
6. Шевченко, М. А., Гребенкин, В. И., Тареева, М. В., Кудрявцева, А. Д., Чайков, Л. Л., & Чернега, Н. В. (2018). Внутррезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света. *Краткие сообщения по физике Физического института им. ПН Лебедева Российской Академии Наук*, 45(12). URL-[http://ksf.lebedev.ru/outputfile\\_mainpage.php?id=4308](http://ksf.lebedev.ru/outputfile_mainpage.php?id=4308)

[переводная версия: Shevchenko, M. A., Grebenkin, V. I., Tareeva, M. V., Kudryavtseva, A. D., Chaikov, L. L., & Tcherniega, N. V. (2018). Intracavity Stimulated Low-Frequency Raman Scattering. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 45(12), 397-398. <https://doi.org/10.3103/S1068335618120072>]

7. Karpova, O. V., Arkhipenko, M. V., Pershin, S. M., Karpov, M. A., Kudryavtseva, A. D., Mironova, T. V., V. I. Savichev, M. A. Shevchenko, N. V. Tcherniega & Umanskaya, S. F. (2021). Stimulated low-frequency raman scattering in brome mosaic virus. *Journal of Russian Laser Research*, 42(1), 106-113. <https://doi.org/10.1007/s10946-020-09935-0>

### **Публикации в сборниках трудов международных и всероссийских конференций**

1. M.V. Tareeva, V. A. Dravin, R.A. Khmel'nitsky, A. D. Kudryavtseva, M. A. Shevchenko, M. A. Strokov, Nikolay V. Tcherniega, K.A. Tsarik, “ Stimulated light scatterings in submicron single crystal diamond films implanted with light ions”, SPIE, Photonics Europe, Strasbourg, France, 22 - 26 April 2018, Proc.SPIE 10684, Nonlinear Optics and its Applications, 2018, 106842D (14 May 2018); doi: 10.1117/12.2307722; <https://doi.org/10.1117/12.2307722>
2. Anatolii S. Averyushkin, Anatoly N. Baranov, Nikolay A. Bulychev, [Mishik A. Kazaryan](#), [Anna D. Kudryavtseva](#), Mikhail A. Shevchenko, Maxim A. Strokov, [Nikolay V. Tcherniega](#), Konstantin I. Zemskov, "Stimulated low-frequency Raman scattering in aqueous suspension of nanoparticles", Proceedings of SPIE Vol. 10614, 106140K (2018) [SPIE Digital Library](#), doi: 10.1117/12.2303491, XIII Международная конференция по импульсным лазерам и применениям лазеров AMPL-2017, 10-15 сентября 2017 года, Томск.
3. Nikolay A. Bulychev, [Mishik A. Kazaryan](#), [Anna D. Kudryavtseva](#), Mariya V. Kuznetsova, Tatyana F. Limonova, Mikhail A. Shevchenko, [Nikolay V. Tcherniega](#), Konstantin I. Zemskov, "Anti-Stokes luminescence in nanoscale systems", Proceedings of SPIE Vol. 10614, 106140N (2018) [SPIE Digital Library](#), doi: 10.1117/12.2303482, XIII Международная конференция по импульсным лазерам и применениям лазеров AMPL-2017, 10-15 сентября 2017 года, Томск
4. M. A. Karpov, A. D. Kudryavtseva, T. V. Mironova, D. V. Rozinskii, M. A. Shevchenko, N. V. Tcherniega and K. I. Zemskov, “Coherent ultrasonic vibrations excited in nanomaterials by laser pulses at low temperatures and nonlinear effects, connected with this phenomenon”, Programme and abstract book, Laser Ultrasonics 2018, 9-13 July 2018, University of Nottingham, Nottingham,

- UK. Organised by the IOP Physical Acoustic Group. Co sponsored by the IOP Optical group, <http://lu2018.iopconfs.org> IOP Institute of Physics
5. A.D. Kudryavtseva, T.V. Mironova, M.A. Strokov, M.A. Shevchenko, N.V. Tcherniega, K.I. Zemskov, “Laser Excitation of Coherent Gigahertz Vibrations in Biological Nanoobjects”, International School of Quantum Electronics; Progress in Photoacoustic and Photothermal Phenomena: Focus on Biomedical, Nanoscale, NDE and Thermophysical Phenomena and Technologies, Erice-Sicily, September 6-12, 2018, P. 46.
  6. Maria V. Tareeva, Valery A. Dravin, Roman A. Khmelitsky, Anna D. Kudryavtseva, Michael A. Shevchenko, Maxim A. Strokov, Nikolay V. Tcherniega, Konstantin A. Tsarik, “High Efficient Phonon Mode Excitation in Submicron Single Crystal Diamond Films with Buried Graphitized Layer Build-in”, International School of Quantum Electronics; Progress in Photoacoustic and Photothermal Phenomena: Focus on Biomedical, Nanoscale, NDE and Thermophysical Phenomena and Technologies, Erice-Sicily, September 6-12, 2018, P. 21.
  7. К.И. Земсков, А.Д. Кудрявцева, Т.В. Миронова, В.И. Савичев, М.А. Строков, Н.В. Чернега, М.А. Шевченко, «Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние в вирусах растений», Сборник трудов X Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2018». Санкт-Петербург. 15-19 октября 2018 / Под ред. проф. В.Г. Беспалова, проф. С.А. Козлова. – СПб: Университет ИТМО, 2018. С. 444-446, ISBN 978-5-7577-0588-0 ББК 22.34. Оптика. <http://www.fn.bmstu.ru/faculty-basic-sciences/news-and-events-fs>
  8. К.И. Земсков, М.А. Карпов, А.Д. Кудрявцева, М.В. Кузнецова, Т.В. Миронова, Д.В. Розинский, М.А. Строков, Н.В. Чернега, М.А. Шевченко, «Антистоксова криолюминесценция в синтетических опаловых матрицах», Сборник трудов X Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2018». Санкт-Петербург. 15-19 октября 2018 / Под ред. проф. В.Г. Беспалова, проф. С.А. Козлова. – СПб: Университет ИТМО, 2018. С. 165-167, ISBN 978-5-7577-0588-0 ББК 22.34. Оптика. <http://www.fn.bmstu.ru/faculty-basic-sciences/news-and-events-fs>
  9. S.M. Pershin, N.V. Tcherniega, A.F. Bunkin, E.K. Donchenko, O.V. Karpova, A.D. Kudryavtseva, T.V. Mironova, M.A. Strokov, M.A. Shevchenko, K.I. Zemskov, “Laser Excitation of Coherent Gigahertz Vibrations in Plant Viruses”, Proceedings of the XVIII International conference “Laser Optics” ICLO 2018, Saint-Petersburg, June 4-8 2018, P. 277. <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=8435836&tag=1>
  10. К.В. Коваленко, С.В. Кривохижа, А.Д. Кудрявцева, М.В. Тарева, Л.Л. Чайков, Н.В. Чернега, М.А. Шевченко, «Структура частиц водной эмульсии: исследование оптическими методами», Тезисы докладов конференции Физика водных растворов, ИОФ РАН 12

декабря 2018 г., г. Москва, 2018, стр.16-17. <http://www.gpi.ru/conferences/pws-2018/pws-2018-abstracts-6.pdf>

11. В.И. Савичев, К.И. Земсков, А.Д. Кудрявцева, Н.В. Чернега, М.А. Шевченко, «Когерентное акустическое возбуждение биологических наночастиц в гигагерцовом диапазоне», Труды десятой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике», 29-31 января 2019 г., Москва, МГТУ им.Н.Э. Баумана, ISBN 978-5-7038-5086-2, Часть II, С. 80-83.
12. М.В. Кузнецова, К.И. Земсков, А.Д. Кудрявцева, Н.В. Чернега, М.А. Шевченко, «Генерация узконаправленного УФ и рентгеновского излучения в наноматериалах при оптической накачке», Труды десятой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике», 29-31 января 2019 г., Москва, МГТУ им.Н.Э. Баумана, ISBN 978-5-7038-5086-2, Часть II, С. 57-60.
13. Anna Kudryavtseva , Maxim Karpov, Vladimir Savichev, Mikhail Shevchenko, Nikolay Tcherniega, “Laser Excitation of Coherent Gigahertz Acoustic Vibrations in Albumin”, Book of abstracts, The 20<sup>th</sup> International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, July 7-12, 2019, Moscow, Russia, 66-67. ISBN 9785604118719
14. Maria Tareeva, Anna Kudryavtseva, Maxim Karpov, Mikhail Shevchenko, Nikolay Tcherniega, “Intracavity stimulated low-frequency Raman scattering”, Book of abstracts, The 20<sup>th</sup> International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, July 7-12, 2019, Moscow, Russia, 172-173. ISBN 9785604118719
15. Anna Kudryavtseva, Aleksey Belyanin, Vladimir Borisov, Maxim Karpov, Mikhail Shevchenko, Nikolay Tcherniega, Konstantin Zemskov, “Anti-Stokes Cryoluminescence in Nanomaterials” Proceedings of the CLEO/Europe-EQEC Conference 2019, Munchen, June 23-27, 2019, 978-1-7281-0469-0/19/\$31.00 © 2019 IEEE. DOI: [10.1109/CLEOE-EQEC.2019.8872748](https://doi.org/10.1109/CLEOE-EQEC.2019.8872748)
16. A.D. Kudryavtseva, M.A. Shevchenko, N.V. Tcherniega, “Nanomaterials – Effective Nonlinear Filters for Real-Time Image Processing”, Proceedings of the Imaging and Applied Optics Congress, June 24-27, 2019, Munchen, Germany (Imaging and Applied Optics 2019 (COSI, IS, MATH, рсAOP) © OSA 2019).
17. Anna Kudryavtseva, Leonid Chaikov, Michael Shevchenko, Maria Tareeva, Nikolay Tcherniega, “Intracavity low-frequency Raman spectroscopy - new method for acoustic properties of nanosystems study”, Abstract Book, 2019, International Congress on Ultrasonics, Bruges, Belgium, 3-6 September 2019, P. 527.
18. M.A. Shevchenko, N.V. Tcherniega, A.D. Kudryavtseva, E.A. Slyusareva, M.A. Kazaryan, “Determination of the parameters of associates in dimethylformamide using stimulated low-frequency Raman scattering”, Proc. SPIE 11322, XIV International Conference on Pulsed Lasers

and Laser Applications, 113222H (11 December 2019); 5 PAGES  
<https://doi.org/10.1117/12.2550825> ISSN: 0277-786X [10.1117/12.2550825](https://doi.org/10.1117/12.2550825)

19. С.Ф. Уманская, А.Д. Кудрявцева, Н.В. Чернега, М.А. Шевченко «Наночастицы рубина: получение и оптические свойства», IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике, Сборник научных трудов, М.: НИЯУ МИФИ, С. 107-108 (2020). ISBN 978-5-7262-2648-4.
20. А.Н. Маресев, С.Ф. Уманская, В.С. Горелик, А.Д. Кудрявцева, А.В. Скрабатун, М.А. Шевченко, Н.В. Чернега, «Вынужденное комбинационное рассеяние света в суспензии субмикронных частиц алмаза», VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз», 2020, Сборник научных трудов, Часть 2, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2020, ISBN 978-5-7262-2655-2, стр. 82-83.
21. A.D.Kudryavtseva, V.I.Savichev, M.A.Shevcherko, N.V.Tcherniega, S.F.Umanskaya, « Effective Coherent Anti-Stokes Components Generation Using Biharmonic Pumping in the Gigahertz Range» International Conference Laser Optics (ICLO), Saint Petersburg, 2-6 November 2020, pp. 1-1, doi: 10.1109/ICLO48556.2020.9285443.
22. М.В. Тареева, М. А. Шевченко, А.Н. Баранов, Н. В. Чернега, А. Д. Кудрявцева, С. Ф. Уманская, «Двухфотонно-возбуждаемая люминесценция в полиэтилене и тефлоне»
23. *Сборник трудов XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2020». Санкт-Петербург. 19-23 октября 2020 / Под ред. проф. С.А. Козлова. – СПб: Университет ИТМО, 2020. Стр. 109-111, ISBN 978-5-7577-0634-4.*
24. А.Н. Маресев, А.А. Матрохин, А.А. Нарлиц, М.А.Шевченко, А.Д. Кудрявцева, С.Ф. Уманская, Н.В.Чернега, «Нелинейно-оптические свойства наночастиц  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ », Тезисы докладов школы молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике БПИО-2020», Москва, 24-26 ноября 2020 г., стр. 60-61.
25. А.Н. Маресев, А.А. Нарлиц, М. А. Шевченко, С.Ф. Уманская, Н.В. Чернега, «Влияние температуры и длительности импульса накачки на параметры генерации в комбинационно-активных порошковых средах», 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 2020 г., Сборник тезисов, ISBN: 978-5-7417-0754-8.
26. В. С. Горелик, Н. В. Чернега, М. А. Шевченко, С. Ф. Уманская, А. Ю. Пятыхев, «Сверхрассеяние света в диэлектрических средах при импульсном лазерном возбуждении», Труды 11 Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе технике», Москва, 26-29 января 2021 г., Часть II, ISBN 078-5-7038-5084-8, С. 164-167.

27. В.С. Горелик, Н.В. Чернега, А.В. Скрабатун, М.А. Шевченко, С.Ф. Уманская, А.Ю. Пяташев, «Вынужденное комбинационное рассеяние света в тонкой поликристаллической пленке бромата натрия», Труды 11 Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе технике», Москва, 26-29 января 2021 г., Часть II, ISBN 078-5-7038-5084-8, С. 168-171.
28. С.Ф. Уманская, М.А. Шевченко, А.Д. Кудрявцева, М.А. Карпов, Д.В. Розинский, Н.В. Чернега, «Генерация СВЧ при оптической накачке в системах субмикронных частиц», Труды 11 Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе технике», Москва, 26-29 января 2021 г., Часть II, ISBN 078-5-7038-5084-8, С. 176-179.

### Список литературы

1. E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon. Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.*, 56, 2052 (1986)
2. M. Ivanda, K. Babocsi, C. Dem, et al. Low-wave-number Raman scattering from quantum dots  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  embedded in a glass matrix. *Phys. Rev. B*, 67, 235329 (2003)
3. M. Montagna. Brillouin and Raman scattering from the acoustic vibrations of spherical particles with a size comparable to the wavelength of the light. *Physical Review B* 77, 045418 (2008)
4. M. Ivanda, A. Hohl, M. Montagna, et al. Raman scattering of acoustical modes of silicon nanoparticles embedded in silica matrix. *J. Raman Spectroscopy* 37, 161 (2006)
5. H. Lamb. On the vibrations of an elastic sphere. *Proc. London Math. Soc.*, 13, 189 (1882).
6. V.A. Dubrovskiy and V. Morozhnik. Normal-modes of a spherical inclusion within an elastic medium. *Izv., Acad. Sci., USSR, Phys. Solid Earth* 17, 494 (1981)

7. Tcherniega, N. V., & Kudryavtseva, A. D. Nonlinear-optical properties of photonic crystals. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 3(4), 513-518 (2009)
8. N. Tcherniega, M. Samoylovich, A. Kudryavtseva, et al. Stimulated scattering caused by the interaction of light with morphology-dependent acoustic resonance. *Opt. Lett.*, 35, 300 (2010)
9. A. Kudryavtseva, N. Tcherniega, M. Samoylovich, and A. Shevchuk. Photon–Phonon Interactions in Nanostructured Systems. *Int. J. Thermophys.*, 33, 2194 (2012)
10. N. Tcherniega, K. Zemskov, V. Savranskii, et al. Experimental observation of stimulated low-frequency Raman scattering in water suspensions of silver and gold nanoparticles. *Opt. Lett.*, 38, 824 (2013)
11. Sasaki, Y., Yokoyama, H., & Ito, H.. Dual-wavelength optical-pulse source based on diode lasers for high-repetition-rate, narrow-bandwidth terahertz-wave generation. *Optics express*, 12(14), 3066-3071 (2004)
12. C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 7 edition (1995)
13. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, Inc., 1 (1976)
14. Ландау, Л. Д., & Лифшиц, Е. М.. *Теория упругости*. Nauka (1965)
15. A Tamura, K Higeta and T Ichinokawa. Lattice vibrations and specific heat of a small particle. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15 4975-4991 (1982)
16. Love, A. E. H. *A treatise on the mathematical theory of elasticity*. Cambridge university press. (2013)
17. Weitz, D. A., Gramila, T. J., Genack, A. Z., & Gersten, J. I. Anomalous low-frequency Raman scattering from rough metal surfaces and the origin of surface-enhanced Raman scattering. *Physical Review Letters*, 45(5), 355 (1980)
18. Lucien Saviot, Daniel B. Murray, and Maria del Carmen Marco de Lucas. Vibrations of free and embedded anisotropic elastic spheres: Application to low-frequency Raman scattering of silicon nanoparticles in silica *Phys. Rev. B* 69, 113402 (2004)

19. M. Mattarelli, M. Montagna, and F. Rossi Mechanism of low-frequency Raman scattering from the acoustic vibrations of dielectric nanoparticles *Physical Review B* 74, 153412 (2006)
20. Murray, D. B., Netting, C. H., Saviot, L., Pighini, C., Millot, N., Aymes, D., & Liu, H. L. Far-infrared absorption by acoustic phonons in titanium dioxide nanopowders. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 1(1), 92-98 (2006)
21. M. Montagna. Comment on “Infrared and Raman selection rules for elastic vibrations of spherical nanoparticles. *Physical Review B* 77, 167401 (2008)
22. Montagna, M., & Dusi, R. Raman scattering from small spherical particles. *Physical Review B*, 52(14), 10080 (1995)
23. Duval, E., Mariotto, G., Montagna, M., Pilla, O., Viliani, G., & Barland, M.. Low-frequency surface-enhanced raman scattering from fractal vibrational modes localized at the NaCl-Na colloid interface. *EPL (Europhysics Letters)*, 3(3), 333 (1987)
24. Boukenter, A., Champagnon, B., Duval, E., Dumas, J., Quinson, J. F., & Serughetti, J. Low-frequency Raman scattering from fractal vibrational modes in a silica gel. *Physical review letters*, 57(19), 2391 (1986)
25. Ovsyuk, N. N., Gorokhov, E. B., Grishchenko, V. V., & Shebanin, A. P. Low-frequency Raman scattering by small semiconductor particles. *JETP Lett*, 47(5), 298 (1988)
26. Diéguez, A., Romano-Rodríguez, A., Ramón Morante, J., Bârsan, N., Weimar, U., & Göpel, W. Nondestructive assessment of the grain size distribution of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by low-frequency Raman spectroscopy. *Applied physics letters*, 71(14), 1957-1959 (1997).
27. Penciu, R. S., Fytas, G., Economou, E. N., Steffen, W., & Yannopoulos, S. N. Acoustic excitations in suspensions of soft colloids. *Physical review letters*, 85(21), 462. (2000).

28. Penciu, R. S., Kafesaki, M., Fytas, G., Economou, E. N., Steffen, W., Hollingsworth, A., & Russel, W. B.. Phonons in colloidal crystals. *EPL (Europhysics Letters)*, 58(5), 699 (2002)
29. Portales, H., Saviot, L., Duval, E., Gaudry, M., Cottancin, E., Pellarin, M., ... & Broyer, M. Resonant Raman scattering by quadrupolar vibrations of Ni-Ag core-shell nanoparticles. *Physical Review B*, 65(16), 165422 (2002)
30. Kuok, M. H., Lim, H. S., Ng, S. C., Liu, N. N., & Wang, Z. K. Brillouin study of the quantization of acoustic modes in nanospheres. *Physical review letters*, 90(25), 255502 (2003)
31. Li, Y., Lim, H. S., Ng, S. C., Wang, Z. K., Kuok, M. H., Vekris, E., ... & Ozin, G. A.. Micro-Brillouin scattering from a single isolated nanosphere. *Applied physics letters*, 88(2), 023112 (2006)
32. Still, T., Cheng, W., Retsch, M., Jonas, U., & Fytas, G. Colloidal systems: a promising material class for tailoring sound propagation at high frequencies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(40), 404203.
33. R. Boyd *Nonlinear optics*, Third edition, Academic Press (2008)
33. Ландау, Л. Д., & Лифшиц, Е. М. Теоретическая физика. Том 8. *Электродинамика сплошных сред. книга* (1982)
34. V. S. Gorelik, A. D. Kudryavtseva, N. V. Tcherniega & A. I. Vodchits. Stimulated globular scattering of laser radiation in photonic crystals: Temperature dependences. *Journal of Russian Laser Research* volume 28, 567–575 (2007)
35. Astratov V.N., Bogomolov V.N., Kaplyanskii A.A., Prokofiev A.V., Samoilovich L.A., Samoilovich S.M., Vlasov Yu.A., Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores -quantum confinement and photonic band gap effects. *Nuovo Cimento. D17*, 1349-1354 (1995)
36. Богомолов, В. Н., & Павлова, Т. М. Трёхмерные кластерные решетки. *Физика и техника полупроводников*, 29(5), 826-841 (1995)
37. Балакирев, В. Г., Богомолов ВН, Журавлёв ВВ, Кумзеров ЮА, Петрановский ВП, Романов С. г., Самойлович ЛА. Трёхмерные сверхрешетки в матрицах опалов. *Кристаллография*, 38(3), 111-120 (1993)

38. Архипенко, М. В., Бункин, А. Ф., Давыдов, М. А., Карпова, О. В., Ошурко, В. Б., Першин, С. М., ... & Федоров, А. Н. Вынужденное низкочастотное рассеяние света в водной суспензии вируса табачной мозаики. Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, 109(9), 598-604 (2019)
39. Karpova, O., Nikitin, N., Chirkov, S., Trifonova, E., Sheveleva, A., Lazareva, E., & Atabekov, J. Immunogenic compositions assembled from tobacco mosaic virus-generated spherical particle platforms and foreign antigens. *Journal of general virology*, 93(2), 400-407 (2012)
40. Safronikhin, A. V., Ehrlich, G. V., & Lisichkin, G. V. Synthesis of lanthanum fluoride nanocrystals and modification of their surface. *Russian Journal of General Chemistry*, 81(2), 277-281 (2011)
41. Safronikhin, A., Ehrlich, H., & Lisichkin, G. LaF<sub>3</sub> nanoparticles surface modified with tryptophan and their optical properties. *Applied surface science*, 317, 480-485 (2014)
42. Berry, C. R., & Marino, S. J. (1958). Silver Halide Precipitation. II. Crystallographic Study of the Double Jet Method. *The Journal of Physical Chemistry*, 62(7), 881-882.
43. Stavek, J., Sipek, M., Hirasawa, I., & Toyokura, K. Controlled double-jet precipitation of sparingly soluble salts. A method for the preparation of high added value materials. *Chemistry of materials*, 4(3), 545-555 (1992)
44. Zhong, Q., & Matijević, E. Preparation of uniform zinc oxide colloids by controlled double-jet precipitation. *Journal of Materials Chemistry*, 6(3), 443-447 (1996)
45. Safronikhin, A. V., Ehrlich, G. V., & Lisichkin, G. V. Synthesis of lanthanum fluoride nanocrystals and modification of their surface. *Russian Journal of General Chemistry*, 81(2), 277-281 (2011)
46. Born, M., & Wolf, E. Basic properties of the electromagnetic field. *Principles of optics*, 44 (1980)
47. А.З. Грасюк, В.В. Рагульский, Ф.С. Файзуллоев. Формирование мощных наносекундных импульсов с помощью рассеяния Мандельштама -

- Бриллюэна и вынужденного комбинационного рассеяния. Письма в ЖЭТФ 9, 11 (1969)
- 48.Ильичев, Н. Н., Кирьянов, А. В., Малютин, А. А., Пашинин, П. П., Сидорин, В. С., & Шкловский, Е. И. Пассивная модуляция добротности резонатора лазера на 1, 3 мкм с помощью ВРМБ-зеркала. Квантовая электроника, 17(11), 1475-1476 (1990)
- 49.Безродный, В. И., Ибрагимов, Ф. И., Кисленко, В. И., Петренко, Р. А., Стрижевский, В. Л., & Тихонов, Е. А. О механизме модуляции добротности лазера посредством внутрирезонаторного вынужденного рассеяния. Квантовая электроника, 7(3), 664-666 (1980)
- 50.Бункин, А. Ф., Давыдов, М. А., Леднев, В. Н., Першин, С. М., Трифонова, Е. А., & Федоров, А. Н. Низкочастотное ВКР на акустических колебаниях диэлектрических наносфер в водной суспензии. Краткие сообщения по физике Физического института им. ПН Лебедева Российской Академии Наук, 45(6) (2018)
- 51.Němeček, D., & Thomas Jr, G. J. Raman spectroscopy of viruses and viral proteins. In *Frontiers of Molecular Spectroscopy* (pp. 553-595). Elsevier (2009)
- 52.Yeh, Y. T., Gulino, K., Zhang, Y., Sabestien, A., Chou, T. W., Zhou, B., ... & Terrones, M. A rapid and label-free platform for virus capture and identification from clinical samples. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(2), 895-901 (2020)
- 53.Balandin, A. A., & Fonoberov, V. A. Vibrational modes of nano-template viruses. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 1(1), 90-95 (2005)
- 54.Tsen, K. T., Dykeman, E. C., Sankey, O. F., Tsen, S. W. D., Lin, N. T., & Kiang, J. G. Raman scattering studies of the low-frequency vibrational modes of bacteriophage M13 in water—observation of an axial torsion mode. *Nanotechnology*, 17(21), 5474 (2006)
- 55.Ford, L. H. Estimate of the vibrational frequencies of spherical virus particles. *Physical Review E*, 67(5), 051924 (2003)

56. Murray, D. B., & Saviot, L. Damping by bulk and shear viscosity for confined acoustic phonons of a spherical virus in water. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 92, No. 1, p. 012036). IOP Publishing. (2007)
57. Talati, M., & Jha, P. K. Acoustic phonon quantization and low-frequency Raman spectra of spherical viruses. *Physical Review E*, 73(1), 011901 (2006)
58. Michels, B., Dormoy, Y., Cerf, R., Schulz, J. A., & Witz, J. Ultrasonic absorption in tobacco mosaic virus and its protein aggregates. *Journal of molecular biology*, 181(1), 103-110 (1985)
59. Cerf, R., Michels, B., Schulz, J. A., Witz, J., Pfeiffer, P., & Hirth, L. Ultrasonic absorption evidence of structural fluctuations in viral capsids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(4), 1780-1782 (1979)
60. Yan, Y. X., Gamble Jr, E. B., & Nelson, K. A. Impulsive stimulated scattering: General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications. *The Journal of chemical physics*, 83(11), 5391-5399 (1985)
61. Tsen, K. T., Tsen, S. W. D., Chang, C. L., Hung, C. F., Wu, T. C., & Kiang, J. G. Inactivation of viruses by coherent excitations with a low power visible femtosecond laser. *Virology journal*, 4(1), 1-5 (2007)
62. Tsen, K. T., Tsen, S. W. D., Chang, C. L., Hung, C. F., Wu, T. C., & Kiang, J. G. Inactivation of viruses with a very low power visible femtosecond laser. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(32), 322102 (2007)
63. Tsen, K. T., Tsen, S. W. D., Sankey, O. F., & Kiang, J. G. Selective inactivation of micro-organisms with near-infrared femtosecond laser pulses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(47), 472201 (2007)
64. Karpova, O. V., Tyulkina, L. G., Atabekov, K. J., Rodionova, N. P., & Atabekov, J. G. Deletion of the intercistronic poly (A) tract from brome mosaic virus RNA 3 by ribonuclease H and its restoration in progeny of the religated RNA 3. *Journal of general virology*, 70(9), 2287-2297 (1989)

65. Hartschuh, R. D., Wargacki, S. P., Xiong, H., Neiswinger, J., Kisliuk, A., Sihn, S., ... & Sokolov, A. P. How rigid are viruses. *Physical Review E*, 78(2), 021907 (2008)
66. Maker, P. D., & Terhune, R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Physical Review*, 137(3A), A801 (1965)
67. N.V. Tcherniega and A.D. Kudryavtseva. Nonlinear-optical properties of photonic crystals. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 3 513-518 (2009)
68. V.I. Kalechits, I.E. Nakhutin, and P.P. Poluektov. On a possible mechanism of radio-frequency radiation by convective clouds. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 262, No. 6, 1344–1347 (1982)
69. L.G. Kachurin. *Physical Basis of Action on Atmospheric Processes* [in Russian], Gidrometeoizdat, Leningrad (1990)
70. A.I. Grigor'ev, I.D. Grigor'eva, and S.O. Shiryayeva. Ball lightning and St. Elmo's fire as forms of thunderstorm activity. *J. Scient. Exploration*, 5, No. 2, 163–190 (1991)
71. A.I. Grigoryev and S.O. Shiryayeva. Capillary instabilities of charged drop surfaces and electrodispersion of liquids (review). *Izv. Ros. Akad. Nauk, Mekh. Zhidk. Gaza*, No. 3, 3–22 (1994)
72. A.I. Grigoryev. Electrodispersion of a fluid with realization of the oscillatory instability of its free surface. *Zhurn. Tekhn. Fiz.*, 70, No. 5, 22–27 (2000).
73. D.F. Belonozhko and A.I. Grigoryev. Division of charged drops into parts of comparable size in an external electric field (review). *Elektron. Obrab. Mater.*, No. 4, 17–28 (2000)