

Изменение рефрактивных свойств воды под действием излучения эрбиевого лазера ($\lambda = 2.94$ мкм)

К.Л.Водопьянов, Л.А.Кулевский, А.В.Лукашев, П.П.Пашинин

Обнаружено и измерено уменьшение показателя преломления воды в области ее прозрачности при облучении мощными импульсами эрбиевого лазера ($\lambda = 2.94$ мкм) длительностью 100 нс. Обсуждаются возможные причины наблюдаемого явления.

Ключевые слова: вода, эрбиевый лазер, показатель преломления, просветление воды.

В процессе создания и исследования эрбиевого лазера на переходе ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$ ($\lambda = 2.7 - 2.9$ мкм) было обнаружено [1] и исследовано [2–9] просветление воды под действием лазерного излучения с $\lambda = 2.94$ мкм (YAG: Er³⁺). Пропускание пятимикронного слоя воды изменялось от 10^{-3} до 0.9 [2] в зависимости от интенсивности облучения, что, однако, тесно связано с энерговкладом в единицу объема жидкости. Заметим, что энерговклад в экспериментах мог достигать 40 кДж/см³, что в 16 раз превышает энерговклад, необходимый для полного испарения данного объема жидкости.

В [2] была также измерена зависимость давления в слое жидкости от энерговклада; при энерговкладе 40 кДж/см³ давление достигало 20 кбар. Оценки показывают, что температура жидкости во время взаимодействия с излучением может достигать нескольких тысяч градусов. При таких температурах можно ожидать возникновения значительного теплового излучения в области спектра, совпадающей с полосами поглощения воды в нормальном состоянии.

Для оценки нижнего предела температуры жидкости был проведен специальный эксперимент [8]. Суть его состояла в том, что кювета из фтористого лития с водой облучалась гигантскими импульсами эрбиевого лазера ($\lambda = 2.94$ мкм) длительностью 100 нс, а зона облучения проецировалась на фотоприемник Ge–Au (ФСГ-22) с помощью линзы из стекла КРС23 с фокусным расстоянием $f = 120$ мм. Перед входным окном фотоприемника помещалась пластинка из InAs толщиной 3 мм, служившая полосовым фильтром и отрезавшая излучение с длинами волн короче 3.5 мкм. Длинноволновая граница спектра излучения определялась поглощением в подложке из LiF при $\lambda > 7$ мкм.

При увеличении энерговклада до 10 кДж/см³ на экране осциллографа наблюдался слабый, но вполне отчетливый сигнал, свидетельствующий о наличии ИК излучения из кюветы с водой. Зная чувствительность приемно-регистрирующей аппаратуры, телесный угол приема излучения и спектр поглощения жидкой воды в интервале 3.5–7 мкм, можно оценить нижнюю границу темпера-

туры жидкости, необходимую для получения упомянутого сигнала. При оценке температуры воды, облученной импульсом излучения эрбиевого лазера, мы использовали закон Кирхгофа и спектр поглощения воды в спектральном интервале 3.5–7.0 мкм, полученный в [10]. По оценкам эта температура составила 3000 К [8].

Таким образом, в процессе облучения вода за время ~ 100 нс попадает в закритическую область на фазовой pT -диаграмме. Агрегатное состояние воды в закритической области изучено недостаточно полно, хотя известно значительное число работ, посвященных ее исследованию в стационарных условиях [3, 11–21], в ударных трубах [22–26] и под действием лазерного излучения [27–40].

Мы решили продолжить такие исследования с учетом высокого темпа и величины энерговклада в самую сильную полосу поглощения воды (рис. 1).

В наших работах [5, 41] методом двухэкспозиционной голографической интерферометрии и теньвым методом была исследована динамика состояния воды в зоне облучения гигантскими импульсами эрбиевого лазера ($\lambda = 2.94$ мкм, $\tau = 100$ нс) при одновременном зондировании этой зоны излучением 2-й гармоники неодимового лазера ($\lambda = 0.53$ мкм, $\tau = 10$ нс) с регулируемой во времени задержкой относительно максимума импульса эрбиевого лазера.

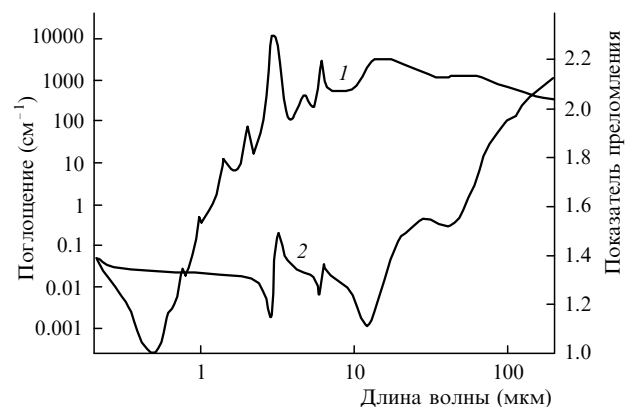


Рис. 1. Зависимости коэффициента поглощения (1) и показателя преломления (2) от длины волны для воды при нормальных условиях [10].

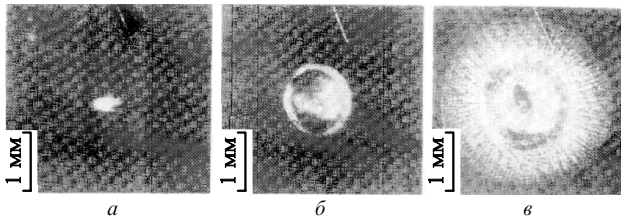


Рис.2. Тенеграммы кюветы с водой (толщина слоя 5 мкм) при задержке зондирующего импульса 60 (а), 120 (б) и 450 нс (в).

Наиболее важным результатом исследований, на наш взгляд, является обнаружение уменьшения показателя преломления жидкости в кювете на длине волны 0.53 мкм за времена, не превышающие длительности импульса эрбиевого лазера, т. е. за ~ 100 нс, при не уменьшающейся в течение этого времени плотности жидкости (рис.2). Обращает на себя внимание тот факт, что показатель преломления n уменьшался от 1.33 для воды в нормальном состоянии до 1.1, что свидетельствует о существенных изменениях свойств воды под действием интенсивного излучения эрбиевого лазера.

Вопросом первостепенной важности при оценке результатов данного эксперимента является вопрос о неизменности плотности жидкости в зоне облучения. Отношение радиуса гауссова пучка (радиус зоны облучения) к скорости звука в воде дает характерное время существенного изменения плотности. Это время равно ~ 100 нс. На интерферограммах в [5, 41] максимальное уменьшение показателя преломления достигается через 60 нс от начала импульса эрбиевого лазера (рис.3). Однако в дискуссиях неоднократно высказывалось предположение о том, что наблюдавшийся сдвиг интерференционных полос в облученной кювете связан не с уменьшением показателя преломления воды, а с уменьшением плотности воды за счет выноса ее массы из зоны облучения. Важно отметить, что изменение показателя преломления воды n от 1.33 до 1.1 соответствует трехкратному изменению восприимчивости первого порядка $\chi^{(1)}$ (что, по-видимому, нетривиально), и что этому факту следует найти объяснение.

Чтобы снять вопрос об изменении плотности жидкости, за счет которого якобы происходит уменьшение показателя преломления в воде почти до единицы, мы провели эксперимент аналогичного типа с тем существенным отличием, что длительности импульсов облучающего ($\lambda = 2.94$ мкм) и зондирующего ($\lambda = 0.588$ мкм) излучений составляли ~ 100 пс. Очевидно, что при этом не может быть речи о выносе массы из зоны облучения или прогибе стенок кюветы, т. е. плотность жидкости оставалась постоянной много дольше длительности импульса.

Лазер на YAG:Er³⁺ работал в режиме активной синхронизации продольных мод. Для выделения одиночно-

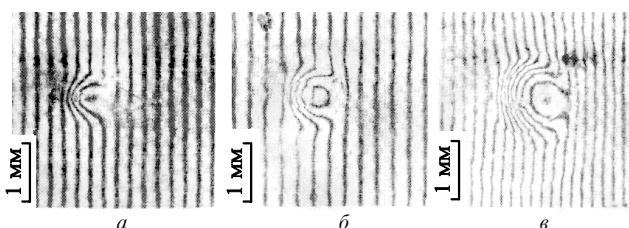


Рис.3. Интерферограммы кюветы с водой (толщина слоя 5 мкм) при той же задержке зондирующего импульса, что и на рис.2.

го пучка использовался метод внутрирезонаторного выделения с помощью третьего электрооптического кристалла внутри резонатора. Энергия одиночного пучка составляла 0.7–1 мДж, длительность $\tau = 100$ пс, частота повторения была равна 1.5 Гц.

С помощью светоделительного зеркала излучение делилось на два пучка. Один пучок с энергией 0.5–0.6 мДж фокусировался в кювету с водой, второй пучок с энергией 0.2–0.4 мДж применялся для последовательного трехступенчатого получения пятой гармоники излучения ($\lambda = 0.588$ мкм), используемой в качестве зондирующего излучения. Нелинейными элементами служили три кристалла ниобата лития. Преобразование шло по схеме: $\omega + \omega \rightarrow 2\omega$, $2\omega + 2\omega \rightarrow 4\omega$, $4\omega + \omega \rightarrow 5\omega$. Эффективность преобразования в пятую гармонику (по интенсивности) достигала нескольких процентов по отношению к интенсивности на основной частоте.

Через линию оптической задержки импульсы излучения пятой гармоники (длительностью ~ 50 пс) попадали в интерферометр Маха–Цендера, в одно из плеч которого была вставлена кювета с водой. Для уменьшения разности хода, т. е. для получения максимальной резкости интерференционной картины, во второе плечо интерферометра устанавливались плоскопараллельные стеклянные пластинки соответствующей толщины. Изменением наклона светоделительного кубика достигалась необходимая частота интерференционных полос. Энергии пятой гармоники было достаточно для получения интерферограмм с увеличением $7\times$ на пленке Аэрофото-42.

Для определения знака изменения показателя преломления в одно из плеч интерферометра вводилась тонкая плоскопараллельная пластинка толщиной t . При повороте этой пластинки вокруг вертикальной оси на угол φ ее оптическая толщина L изменялась по закону $L = t/\cos\varphi$. Минимальная разность хода достигалась при $\varphi = 0$. При вращении пластинки частота полос на интерференционной картине увеличивалась в направлении большего показателя преломления. Этот тест дает однозначное определение знака направления изменения показателя преломления.

Излучение эрбиевого лазера фокусировалось линзой из CaF с фокусным расстоянием $f = 70$ мм в кювету с жидкостью, толщина слоя которой была равна 10 мкм. Радиус w гауссова пучка в кювете составлял 60 мкм. Задержка между возбуждающим и зондирующим импульсами равнялась 2 нс. На рис.4 приведена интерферо-

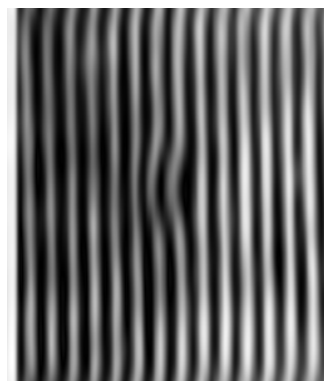


Рис.4. Интерферограмма кюветы с водой (толщина слоя 10 мкм) при облучении импульсом YAG:Er³⁺-лазера ($\lambda = 2.94$ мкм) длительностью 100 пс, полученная на длине волны пятой гармоники Er-лазера ($\lambda = 0.588$ мкм), излучаемой синхронно с основной частотой.

грамма кюветы в этот момент времени. Сдвиг интерференционной картины составил 0.5 полосы в центре лазерной каустики в направлении ее уменьшения. Плотность вложенной энергии в данном случае составила 20 кДж/см. За время задержки область прогрева воды лазерным излучением не успевает изменить свой объем. Оценка изменения Δn показателя преломления при отношении изменения оптической длины ко всей длине кюветы дает $\Delta n = -0.05$. В действительности же оптическая длина изменяется на ~ 3 мкм, поэтому $\Delta n = -(0.1 - 0.2)$.

В работах [11, 17] предполагается, что поведение линии поглощения с увеличением температуры может быть объяснено разрывом водородных связей между молекулами воды. При нагреве воды короткими импульсами эрбиевого лазера при столь высокой температуре, по-видимому, действительно имеют место разрыв водородных связей (энергия разрыва водородных связей равна 5 ккал/моль ($1.2 - 3$ кДж/см³) [11]) и изменение взаимодействия между молекулами при практически постоянном расстоянии между ними. Изменение же структуры жидкости и характера взаимодействия между молекулами вызывает изменение поляризуемости молекул и наблюдаемое уменьшение показателя преломления, а следовательно, существенное (примерно в три раза) изменение линейной восприимчивости $\chi^{(1)}$. Однако для подтверждения данной гипотезы необходимы дополнительные теоретические расчеты и эксперименты.

Мы попытались найти возможные объяснения наблюдаемому нетривиальному, на наш взгляд, эффекту. Вероятно, суть его состоит в том, что в воде при интенсивном облучении эрбиевым лазером исчезает линия резонансного поглощения, что соответствует наблюдаемому просветлению жидкости.

Однако следует отметить, что просветление может быть также связано или с эффектом насыщения, когда изменяется разность населенностей уровней энергии резонансного перехода, но дипольный момент (или сила осциллятора f) остается неизменным, или со сдвигом полосы поглощения (уход от частоты резонансного излучения), когда дипольный момент также не исчезает. Тем не менее и в том и в другом случае показатель преломления не мог бы стремиться к единице. По-видимому, возможность сильного просветления воды с весьма заметным одновременным уменьшением показателя преломления в области прозрачности состоит в существенных структурных изменениях при высоких энерговкладе и его темпе.

Можно предположить, что структурные изменения связаны с быстрой колебательно-вращательной релаксацией, поскольку в условиях нерасширяющейся жидкости VT-релаксация, по-видимому, невозможна. В свою очередь рост вращательной энергии должен привести к разрыву (хотя бы частичному) водородных связей, имеющих пространственную направленность, а потому ослабевающих при быстром вращении или либрациях молекул воды относительно друг друга. Можно сослаться на некую аналогию, описанную в учебнике, а именно на задачу о внутреннем вращении [42, 43] при потенциале вида

$$U(\chi) = \frac{U_0}{2} (1 + \cos 3\chi) \quad (0 < \chi < 2\pi).$$

Когда $\chi = 0$ (вращение отсутствует), потенциал $U(0) = U_0$. Когда же молекула вращается, надо усреднить по χ

на всем интервале $[0, 2\pi]$. При этом потенциал уменьшается вдвое:

$$U_\chi = \frac{1}{2\pi} \frac{U_0}{2} \int_0^{2\pi} (1 + \cos 3\chi) d\chi = \frac{U_0}{2}.$$

В отличие от приведенного выше потенциала простейшего вида, потенциал для водородных связей в силу их пространственной направленности будет иметь характер более узких пиков на шкале углов вращения, отстоящих друг от друга на величину, превышающую их угловой размер. Все это, в свою очередь, должно вызвать еще большее понижение потенциала, усредненного по вращению, но не в плоскости, а в пространстве, т. е. ослабление водородной связи.

По идее, разрыв водородных связей должен приводить к исчезновению полосы поглощения вблизи 3400 см⁻¹ и к появлению линии поглощения 3650 см⁻¹, т. е. должен проявляться в спектрах аналогично тому, как это имело место при разбавлении воды неполярным растворителем CCl₄ [44]. Конечно, частота линии поглощения окажется, возможно, еще и сдвинутой из-за взаимодействия с окружением в ином агрегатном состоянии.

Кроме того, объяснить уменьшение показателя преломления можно появлением нестационарных полос поглощения вблизи длины волны зондирующего излучения $\lambda = 0.59$ мкм, приводящих к тому, что интерферометрические измерения проводятся в области аномальной дисперсии показателя преломления.

Уменьшение показателя преломления почти до единицы должно, естественно, приводить к снижению коэффициента отражения от поверхности воды при нормальном падении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 97-02-17642).

1. Водопьянов К.Л., Кулевский Л.А., Пашинин П.П., Прохоров А.М. *ЖЭТФ*, **82**, 1820 (1982).
2. Водопьянов К.Л., Кулевский Л.А., Михалевич В.Г., Родин А.М. *ЖЭТФ*, **91**, 114 (1986).
3. Водопьянов К.Л. *Дисс.канд.физ.-мат. наук* (М., ФИАН, 1982).
4. Бункин Ф.В., Водопьянов К.Л., Кулевский Л.А., Ляхов Г.А., Михалевич В.Г., Родин А.М. *Изв.АН СССР. Сер.физич.*, **49**, 558 (1985).
5. Водопьянов К.Л., Карасев М.Е., Кулевский Л.А., Лукашев А.В., Токер Г.Р. *Письма в ЖТФ*, **14**, 324 (1988); Водопьянов К.Л., Карасев М.Е., Кулевский Л.А., Лукашев А.В., Токер Г.Р. *Препринт ИОФАН № 94* (М., 1988).
6. Водопьянов К.Л. *ЖЭТФ*, **97**, 205 (1991).
7. Vodopyanov K.L. *J.Chem.Phys.*, **94**, 5389 (1991).
8. Лукашев А.В. *Дисс.канд.физ.-мат. наук* (М., ИОФАН, 1992).
9. Wolbarsht M. *IEEE J.Quantum Electron.*, **20**, 1427 (1984).
10. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. *Оптические постоянные природных и технических сред* (Л., Химия, 1984, с.13).
11. Эйзенберг Д., Кауцман В. *Структура и свойства воды* (Л., Гидрометеоздат, 1975).
12. Кузнецов Н.М. *ПМТФ*, № 1, 112 (1961).
13. Баканова А.А., Зубарев Н.Н., Сутулов Ю.Н., Трушин Р.Ф. *ЖЭТФ*, **68**, 1099 (1975).
14. Бобровский С.В., Гоголев В.М., Менжулин П.Г., Шилова П.В. *ПМТФ*, № 5, 130 (1978).
15. Ree F. *J.Chem.Phys.*, **76**, 6287 (1982).
16. Fishman E. *Appl.Optics*, **1**, 493 (1961).
17. Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е. *ДАН СССР*, **210**, 132 (1973).
18. Буланин М.О., Бурцев А.П., Третьяков П.Ю. *Оптика и спектроскопия*, **64**, 1221 (1988).
19. Murphy C., Alpert S. *Amer.J.Phys.*, **39**, 834 (1971).
20. Raman V., Venkataraman K.S. *Proc.Roy.Soc. A*, **171**, 137 (1939).
21. Holzapfel W. *J.Chem.Phys.*, **50**, 4424 (1969).
22. Walsh J., Rice M. *J.Chem.Phys.*, **26**, 815 (1957).
23. Lyzenga G.A., Ahrens T.J. *J.Chem.Phys.*, **76**, 6282 (1982).

24. Rice M., Walsh J. *J.Chem.Phys.*, **26**, 824 (1957).
25. Альтшулер Л.В., Кругликов Б.С., Шарипджанов И.И. *ПМТФ*, № 1, 128 (1980).
26. Зельдович Я.Б., Кормер С.Б., Сеницын М.В., Юшко К.Б. *ДАН СССР*, **138**, 1333 (1961).
27. Evans D.K., McAlpine R.D., McClusky F.R. *Chem.Phys.*, **32**, 81 (1978).
28. Evans D.K., McAlpine R.D., McClusky F.R. *J.Chem. Phys.*, **73**, 1153 (1980).
29. Graener H., Ye T.Q., Laubereau A. *J.Chem.Phys.*, **90**, 3413 (1989).
30. Breguet J., Luthy W. *IEEE J.Quantum Electron.*, **26**, 207 (1990).
31. Graener H., Seifert G., Laubereau A. *Phys.Rev.Letts*, **66**, 2092 (1991).
32. Frauchiger J., Luthy W. *Opt.Quant.Electron.*, **19**, 231 (1987).
33. Zweig A.D., Frenz M., Romano V., Weber H.P. *Appl.Phys.B*, **47**, 259 (1988).
34. Ren Q., Schomacker K., Deutsch T.F., Flotte T.J., Puliafito C.A., Birngruber R. *Preprint Harvard Medical School* (Boston, MA 02114 Amer.Soc.for Laser Medicine and Surgery, Abstracts, 1990, p.4).
35. Жаров В.П., Зубов Б.В., Лошилов В.И., Мурина Т.М., Никифоров С.М., Одабаш Г.Л., Прохоров А.М., Чеботарева Г.П. *Квантовая электроника*, **16**, 1941 (1989).
36. Бутылкин В.С., Венкин Г.В., Кулюк Л.Л., Малеев Д.И., Протасов В.П., Хронопуло Ю.Г. *Письма в ЖЭТФ*, **19**, 474 (1974).
37. Дробник А. *Квантовая электроника*, **10**, 162 (1983).
38. Левин В.А., Сорокин А.А., Старик А.М. *Квантовая электроника*, **15**, 1448 (1988).
39. Ерохин А.И., Морачевский Н.В., Файзулов Ф.С. *Препринт ФИАН № 122* (М., 1977).
40. Бойко Б.Б., Инсарова Н.И., Олефир Г.И., Петров Н.С. *ЖПС*, **39**, 273 (1983).
41. Водопьянов К.Л., Кулевский Л.А., Лукашев А.В. *Изв. СОАН СССР. Сер.технич.наук*, № 4, 73 (1990).
42. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. *Колебания молекул* (М.-Л., ГИТТЛ, 1949, т.2, с.313).
43. Ельяшевич М.А. *Атомная и молекулярная спектроскопия* (М., Физматгиз, 1962).
44. Малышев В.И. *УФН*, **63**, 323 (1957).

K.L.Vodopyanov, L.A.Kulevskii, A.V.Lukashev, P.P.Pashinin. Change in refractive properties of water irradiated by a 2.94- μm erbium laser.

A decrease in the refractive index of water in its transparency region caused by irradiation by high-power 100-ps pulses from a 2.94- μm erbium laser is found and measured. The possible reasons for this effect are discussed.