

Четырехфотонная спектроскопия вращательных переходов в жидкости: регистрация изменения химического состава воды под действием кавитации

А.Ф.Бункин, С.М.Першин

Впервые с помощью четырехфотонной спектроскопии когерентного рассеяния на вращательных резонансах молекул экспериментально показано, что кавитационное воздействие на воду изменяет ее химический состав, приводя к образованию перекиси водорода. Установлено, что избыточная концентрация перекиси водорода в момент кавитации возрастает в несколько раз и зависит от технологии процесса кавитации.

Ключевые слова: четырехфотонное рассеяние света, кавитация.

Известно, что использование метода четырехфотонной спектроскопии [1, 2] позволяет изучать низкочастотные резонансы в гигагерцевой области спектра с высоким отношением сигнал/шум. Такой контраст достигается в результате фазирования соответствующих молекулярных движений в макроскопическом объеме среды с помощью двух волн с частотами ω_1 и ω_2 , разность которых $\omega_1 - \omega_2$ сканируется в области крыла Рэлея. Измеряемым параметром в этом случае является состояние поляризации излучения на частоте $\omega_s = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$, нелинейный источник которого [2]

$$P_i^{(3)} = 6\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1) E_j^{(1)} E_k^{(2)} E_l^{(1)*}. \quad (1)$$

Здесь $\chi^{(3)}$ – кубическая восприимчивость среды, пропорциональная корреляционной функции флуктуаций оптической анизотропии; $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$ – амплитуды взаимодействующих волн. В результате интенсивность регистрируемого сигнала $I_s \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2$.

Целью данной работы является изучение вариации химического состава воды, которая подвергалась кавитационному воздействию, по изменению спектров четырехфотонного рассеяния (ЧФР) лазерного излучения в диапазоне $0 - 4 \text{ см}^{-1}$ ($0 - 120 \text{ ГГц}$).

Эксперименты проводились на установке, подробно описанной в работе [3]. Две встречные волны $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$ с частотами ω_1 и ω_2 соответственно распространялись в кювете с исследуемыми жидкостями. Входное и выходное окна кюветы изготовлены из плавленого кварца и обеспечивали малую степень деполяризации проходящего лазерного излучения. В наших экспериментах волна $E^{(1)}$ (излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера) имела круговую поляризацию, а перестраиваемая по частоте волна $E^{(2)}$ была линейно поляризована. Отметим, что при такой поляризации взаимодействующих волн [1, 2] в сигнале, определяемом нелинейностью (1), отсутствует нерезонансный вклад, вызванный электронной подсистемой среды.

Исследуемыми жидкостями являлись: вода milli-Q, водные растворы перекиси водорода H_2O_2 , а также дважды дистиллированная вода, прошедшая кавитационную обработку по различным технологиям. Специальная дегазация исследуемых жидкостей не проводилась.

Кавитационная обработка воды осуществлялась двумя способами. Первый способ состоял в распылении воды в струе, возникающей при фокусировке на поверхность жидкости пучка мощных ультразвуковых волн, направленного из глубины. Периодические гидравлические удары при коллапсе кавитационных пузырьков возбуждают капиллярные волны и обеспечивают отрыв микрочастиц аэрозоля в верхней части струи фонтана. При этом генерируется монодисперсный аэрозоль, который хорошо наблюдается визуально в виде тумана.

Для получения аэрозоля таким способом мы использовали фокусирующий излучатель из вогнутой пьезокерамической пластины с резонансной частотой 1.7 МГц. Излучатель обеспечивал давление $\sim 10 \text{ МПа}$ в фокальном пятне, расположенном несколько ниже поверхности воды. Затем аэрозоль конденсировался стандартным способом и собирался в герметичную пластиковую посуду, которая хранилась при комнатной температуре. Здесь эта вода будет называться KB1.

Другая процедура кавитационной обработки состояла в возбуждении кавитации в сходящихся под давлением свыше 11 атм вихревых струях [4]. В специально изготовленной камере сбивались пять вихревых струй со скоростью, превышающей более чем в два раза скорость звука в воде. После нескольких циклов такого воздействия вода собиралась в герметичную посуду и хранилась при комнатной температуре. Эта вода будет называться KB2.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1,а приведены ЧФР-спектры дважды дистиллированной воды, воды KB2 и 1%-ного водного раствора H_2O_2 . Видно, что спектры воды KB2 и водного раствора H_2O_2 содержат одинаковые вращательные резонансы молекулы H_2O_2 . Отметим, что амплитуды вращательных резонансов H_2O_2 в ЧФР-спектрах воды KB2 значительно превышают соответствующие пики в спектрах дважды дистиллированной воды и 1%-ного водного раствора H_2O_2 .

На рис. 1,б показаны ЧФР-спектры воды KB1 в сравнении со спектрами дважды дистиллированной воды и

А.Ф.Бункин, С.М.Першин. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова, РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: abunkin@ogc.ru

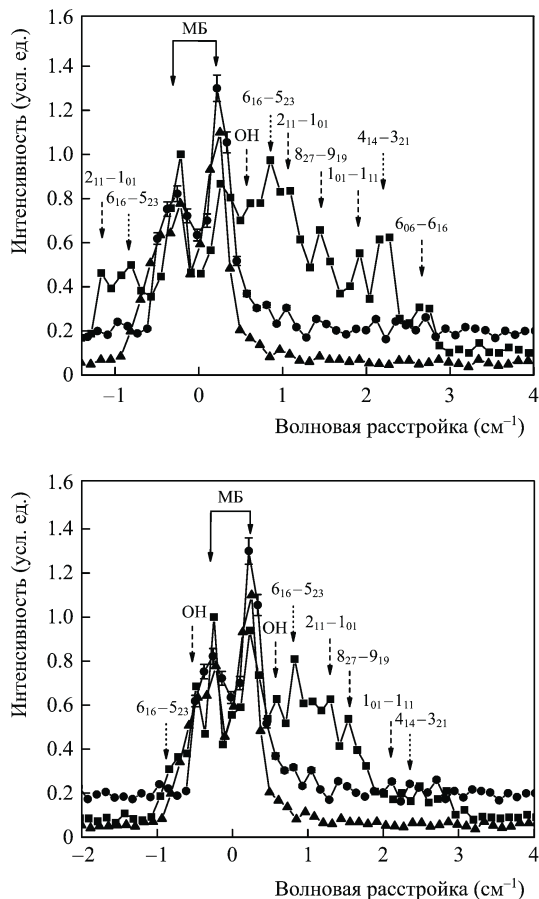


Рис.1. ЧФР-спектры дважды дистиллированной воды (\blacktriangle) и 1%-ного водного раствора H_2O_2 (\bullet) в сравнении со спектрами воды KB2 (\blacksquare , а) и KB1 (\blacksquare , б). Штриховые стрелки указывают положения вращательных резонансов на переходах $2_{11}-1_{01}$ (1.25 см^{-1}), $8_{27}-9_{19}$ (1.47 см^{-1}) и $1_{01}-1_{11}$ (2.1 см^{-1}) молекулы H_2O_2 и вращательного резонанса (0.45 см^{-1}) ОН-радикала, пунктирные – положения переходов $6_{16}-5_{23}$ (0.74 см^{-1}), $4_{14}-3_{21}$ (2.26 см^{-1}) и $6_{06}-6_{16}$ (2.62 см^{-1}) орто-спин-изомера H_2O , а сплошные – положения резонансов Манделштама–Бриллюэна (МБ).

1%-ного водного раствора H_2O_2 . Видно, что ЧФР-резонансы H_2O_2 и ОН-радикала наблюдаются в спектре воды KB1 и их амплитуды значительно превышают соответствующие пики для дважды дистиллированной воды и раствора H_2O_2 .

Оценка концентрации перекиси водорода в образцах KB1 и KB2 может быть сделана с помощью компьютерного моделирования экспериментальных спектров. Результаты этого моделирования приведены на рис.2. Для расчетов мы использовали стандартное соотношение

$$\chi^{(3)} = \chi^{\text{nr}} + \frac{\chi^{\text{B}}}{-i + (\Delta \pm \Omega_{\text{B}})/\Gamma_{\text{ap}}} + \frac{\chi^{\text{R}}}{-i + \Delta/\Gamma_{\text{R}}} + \sum_n \frac{\chi_n^{\text{rot}}}{-i + (\Delta \pm \Omega_n)/\Gamma_{\text{ap}}}, \quad (2)$$

где $2\Gamma_{\text{ap}}$ – спектральное разрешение используемого ЧФР-спектрометра (0.12 см^{-1}); Γ_{R} – полуширина на полувысоте узкой части крыла Рэля (подгоночный параметр); χ_n^{rot} и Ω_n – нелинейная восприимчивость и центральная частота вращательных резонансов молекул H_2O_2 , ОН и H_2O ; Ω_{B} – частота Бриллюэна для воды (0.25 см^{-1}), из-

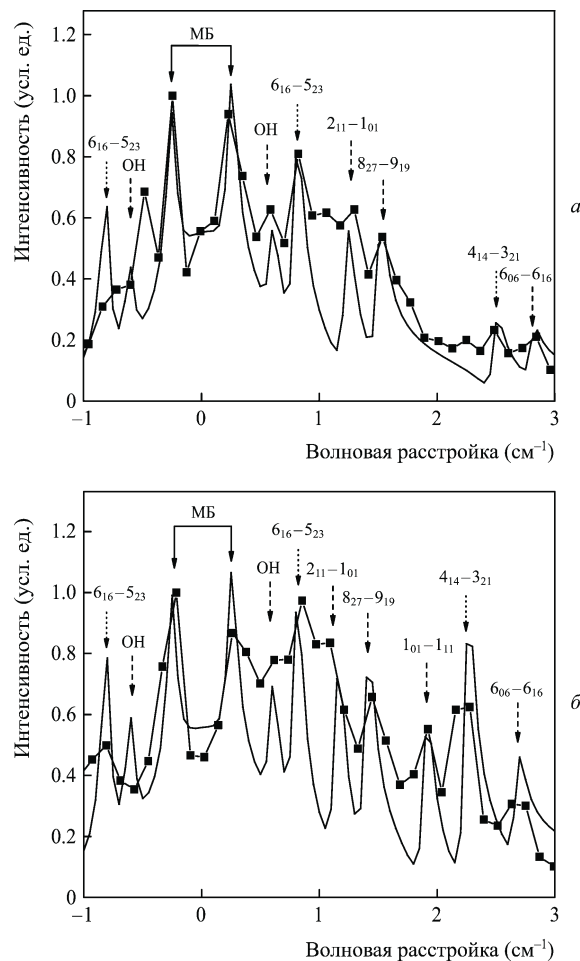


Рис.2. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные кривые) спектры ЧФР воды KB1 (а) и KB2 (б). Обозначения те же, что и на рис.1.

меряемая экспериментально; $\Delta = (\omega_1 - \omega_2)/(2\pi c)$ – перестраиваемая разность частот (в см^{-1}); χ^{B} , χ^{R} и χ^{nr} – нелинейные восприимчивости для резонансов Бриллюэна и Рэля, а также нерезонансная восприимчивость изучаемого образца. Спектроскопические данные для молекул H_2O_2 , ОН и H_2O были взяты из молекулярной спектроскопической базы данных HITRAN 2004 [5]. Из рис.2 видно, что экспериментальные и расчетные спектры хорошо совпадают. Сравнение расчетных спектров образцов KB1 и KB2 показывает, что в случае воды KB2 происходит рост амплитуд вращательных резонансов молекулы H_2O_2 на $\sim 20\%$ по сравнению с водой KB1. Это означает, что концентрация H_2O_2 в кавитированной воде существенно зависит от процедуры ее приготовления.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что четырехволновое смещение лазерного излучения позволяет наблюдать в жидкой фазе спектры когерентного вращения молекул при настройке разности частот $\omega_1 - \omega_2$ на частоту вращательного перехода соответствующей молекулы (H_2O , ОН или H_2O_2). В этих спектрах регистрируются резонансы, относящиеся к вращательным переходам орто- и пара-спин-изомеров молекулы H_2O . Кавитационное воздействие на воду изменяет ее химический состав, приводя к образованию перекиси водорода, избыточная концентрация которой в момент кавитации возрастает в несколько раз. Установлено, что технология кавитационной обработки воды влияет на по-

вышение концентрации H_2O_2 , поэтому четырехфотонная спектроскопия может применяться для бесконтактного прямого измерения степени кавитационного воздействия на воду в технологических процессах без использования красителей-маркеров [6].

Работа выполнялась при частичной поддержке грантов РФФИ № 09-02-01173 и 08-02-00008, а также гранта Президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ РФ № Ш-8108.2006.2.

1. Shen Y.R. *The Principles of Nonlinear Optics* (New York: Wiley, 1984).
2. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981).
3. Bunkin A.F., Lyakhov G.A., Nurmatov A.A., Rezov A.V. *Phys. Rev. B*, **52** (13), 9360 (1995).
4. Holloway B., Holloway M. US Patent 6,521,248.
5. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Benner D.Ch., Brick M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Chance Jr.K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Auwera J.V., Varanasi P., Wagner G. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **96**, 139 (2005).
6. Yamashiro N., Uchida S., Satoh Y., Morishima Y., Yokoyama H., Satoh T., Sugama J., Yamada R. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **41** (9), 890 (2004).