

Регистрация структуры в спектре либрационных колебаний молекул воды методами нелинейной оптики

В.А.Бабенко, А.А.Сычев

В воде, обладающей повышенной оптической прочностью, при ее возбуждении импульсами излучения YAG: Nd³⁺-лазера длительностью 20 пс зарегистрировано нелинейное рассеяние света в области частот его второй оптической гармоники. Установлена связь сигнала этого нелинейного рассеяния с процессом ВКР лазерного излучения в воде. На пороге возникновения ВКР в спектре нелинейного рассеяния обнаружена структура, обусловленная межмолекулярными либрационными колебаниями молекул воды.

Ключевые слова: структура воды, параметрическое взаимодействие в жидкости, активная спектроскопия когерентного рассеяния света, оптическая прочность воды.

1. Введение

Вода является объектом, до конца не изученным. Одна из причин такого положения – характерная способность молекул чистой жидкой воды образовывать короткоживущие молекулярные комплексы, соотношение между конфигурациями которых в конечном счете и определяет свойства воды в конкретных условиях. Информацию о структуре межмолекулярных комплексов молекул воды можно получить из исследования чисто либрационных, трансляционных или смешанных колебаний молекул в низкочастотной спектральной области. В случае воды спектральный диапазон таких колебательных частот находится приблизительно в пределах 10–1000 см⁻¹ и относится к спектральной области, в которой используются такие традиционные методы исследования, как спектроскопия комбинационного рассеяния света и ИК спектроскопия. Однако регистрируемые этими методами спектры на частотах межмолекулярных колебаний, связанных с поворотом и смещениями молекул воды относительно друг друга, имеют вид отдельных широких полос с практически отсутствующей структурой. Это продемонстрировано на рис.1, где приведены спектр ИК поглощения воды (α – натуральный показатель поглощения) [1] и спектр спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) света [2]. Такой вид спектров характерен для традиционной спектроскопии, с использованием которой регистрируются все возможные переходы между электронными (вибронными) состояниями молекул, находящихся в равновесном состоянии.

В отличие от классической спектроскопии тепловых (флуктуационных) возбуждений молекул, новые возможности открывает нелинейная спектроскопия и, в частности, спектроскопия нелинейного рассеяния света [3]. Ее

В.А.Бабенко, А.А.Сычев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: sychev4@yandex.ru

Поступила в редакцию 7 декабря 2011 г., после доработки – 3 июля 2012 г.

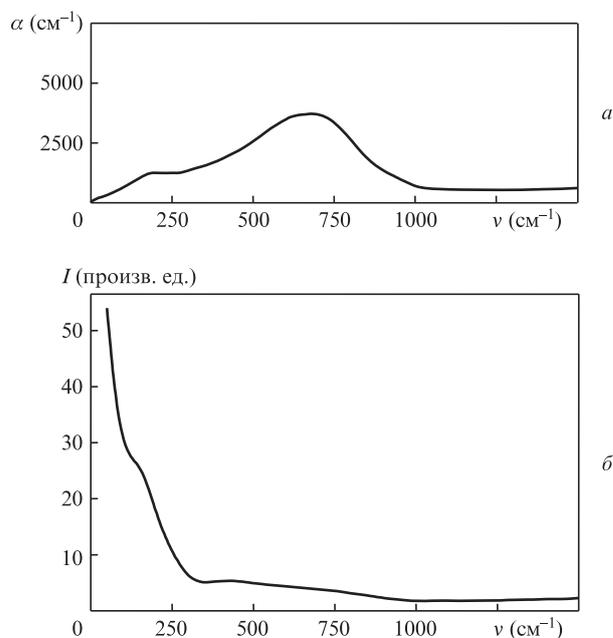


Рис.1. Спектры ИК поглощения (а) и спонтанного комбинационного рассеяния (б) воды при $T = 25^\circ\text{C}$.

особенностью является изучение рассеяния на сфазированных лазерным излучением когерентных возбужденных состояниях среды [4, 5]. Из работ этого направления, выполненных в последнее время, следует указать статьи [6–8], где фазирование либрационных и трансляционных движений молекул осуществлялось с помощью двух лазерных волн с различными частотами, разность которых сканировалась в области колебательных резонансов. Регистрируемым параметром при таком бигармоническом воздействии являлось состояние возникающей нелинейной поляризации среды.

Вместе с тем, в отличие от метода бигармонической накачки, когерентные состояния колебаний молекул могут также быть созданы в результате процесса вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) (рис.2,а) самого лазерного излучения [9–11]. При этом, в отличие от спек-

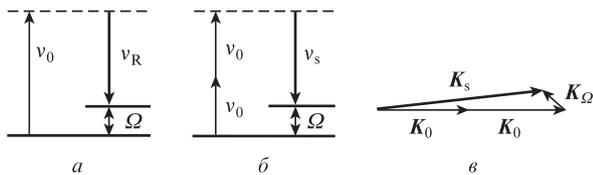


Рис.2. Схемы возможных процессов, происходящих в поле лазерного излучения с частотой ν_0 : вынужденное комбинационное рассеяние света (а), вынужденное гиперкомбинационное рассеяние света (б) и четырехфотонное параметрическое взаимодействие когерентных волн (в); ν_s – стоксова частота, K_i – волновые векторы взаимодействующих волн.

тра теплового рассеяния (СКР), следует ожидать качественно иного спектра нелинейного рассеяния света. Принимая во внимание то, что, по-видимому, не все возможные колебания отдельных молекул могут оказаться сфазированными в результате установления ВКР, в спектрах нелинейного рассеяния следует ожидать проявления только тех колебаний молекул, которые сформируют когерентные состояния среды. При этом в области частот второй оптической гармоники возбуждающего лазерного излучения при наличии когерентных колебаний Q молекул с частотой Ω возможно возникновение параметрических процессов нелинейного рассеяния, таких как вынужденное гиперкомбинационное рассеяние света (ВГКР) (рис.2,б), а также четырехфотонное параметрическое рассеяние (рис.2,в) [12, 13].

Процесс ВГКР определяется нелинейной индуцированной поляризованностью среды $P_{NL} = (\partial\beta/\partial Q)E^2Q$, возникающей на стоксовой частоте $\nu_s = 2\nu_0 - \Omega$, где член $\sim\partial\beta/\partial Q$ определяет изменение коэффициента гиперполяризуемости β по колебательной координате Q с частотой нормального молекулярного колебания Ω ; E – напряженность возбуждающего поля.

Кроме процесса ВГКР, к возникновению сигнала нелинейного рассеяния лазерного излучения в области его второй оптической гармоники с зависимостью частоты рассеяния $\nu_s = 2\nu_0 - \Omega$ может привести процесс четырехфотонного параметрического рассеяния. Наличие когерентных колебаний молекул среды, устанавливаемых при ВКР лазерного излучения, предполагает возникновение когерентного ИК излучения с частотой молекулярных колебаний [14]. При высокой интенсивности лазерного излучения и возникающего когерентного ИК излучения в среде может возникнуть нелинейное параметрическое взаимодействие этих волн. Так, четырехфотонное параметрическое взаимодействие волн в среде, обладающей нелинейностью третьего порядка, описывается спектральной компонентой нелинейной поляризации при наличии лазерного излучения на частоте ν_0 и когерентного ИК излучения на частоте Ω :

$$P(\nu_s) = \chi^{(3)}(-\nu_s, \nu_0, \nu_0, \pm\Omega)E^2(\nu_0)E(\Omega),$$

где ν_s и Ω – частоты сигнальной и «холостой» волн ($\nu_s > \Omega$ и $\Omega < \nu_0$). Частота сигнала в стоксовой области частот в обоих описанных процессах описывается зависимостью $\nu_s = 2\nu_0 - \Omega$.

Возникновение когерентных колебаний, устанавливаемых в процессе ВКР, сопряжено с определенными условиями. Учитывая относительно широкие полосы линий колебательного спектра молекул воды и, следовательно, высокий порог возникновения ВКР, для его реализа-

ции необходимо использовать достаточно интенсивное возбуждающее излучение. И действительно, первые работы, в которых наблюдалось ВКР в воде, были выполнены с использованием ультракоротких световых импульсов пикосекундного диапазона длительностей [15–17]. При этом отмечалось, что в наблюдаемых спектрах ВКР зачастую присутствует нерегулярная структура, изменяющаяся от вспышки к вспышке [18, 19]. Причиной возникновения такой структуры может быть как нестационарный характер возбуждения широких полос колебаний молекул воды, так и ряд явлений, имеющих место при высокой интенсивности возбуждающего излучения и приводящих, например, к самофокусировке и самомодуляции излучения, а также к эффектам, связанным с образованием плазмы при пробое воды [20]. Тем не менее, как показано в нашей предыдущей работе [13], минимизация негативных факторов при работе вблизи порога возбуждения ВКР в воде позволяет получать информацию о колебаниях молекул воды из анализа спектрального отклика нелинейного рассеяния на частотах, близких к частоте второй оптической гармоники возбуждающего излучения.

Целью настоящей работы является установление связи сигнала нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники лазерного излучения с процессом ВКР в воде, выяснение условий воспроизводимой регистрации структуры спектра этого нелинейного рассеяния, обусловленного сфазированными либрационными колебаниями молекул воды, а также установление частот характерных либрационных колебаний.

2. Экспериментальная установка и методика эксперимента

Схема наблюдения нелинейного рассеяния показана на рис.3. Возбуждающее излучение YAG: Nd³⁺-лазера ($\lambda = 1064$ нм) в виде одиночного ультракороткого импульса длительностью $\Delta t \approx 20$ пс фокусировалось линзой Л с фокусным расстоянием $F = 166$ мм в кювету с водой. Исследование нелинейного рассеяния проводилось в условиях, близких к порогу его возникновения. В экспериментах исследовалась химически чистая ампульная вода, не содержащая газового компонента. Такая вода, как показали наши исследования [21], обладает наибольшей оптической прочностью, что позволило исключить эффекты, связанные с плазменным пробоем. Сигнал нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники возбуждающего лазерного излучения, распространяющийся по направлению лазерного пучка, регистрировался фото-

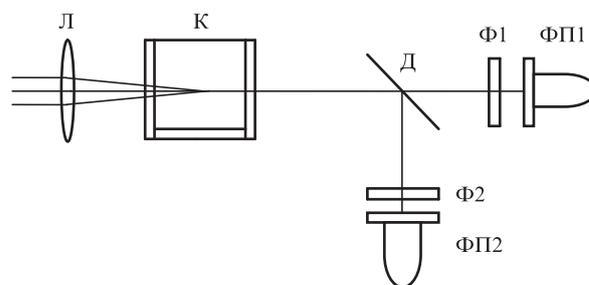


Рис.3. Схема регистрации четырехфотонного параметрического рассеяния в воде: Л – линза с фокусным расстоянием $F = 166$ мм; К – кювета с водой; Д – делительная стеклянная пластина; Ф1 и Ф2 – полосовые спектральные фильтры; ФП1 и ФП2 – фотоприемники.

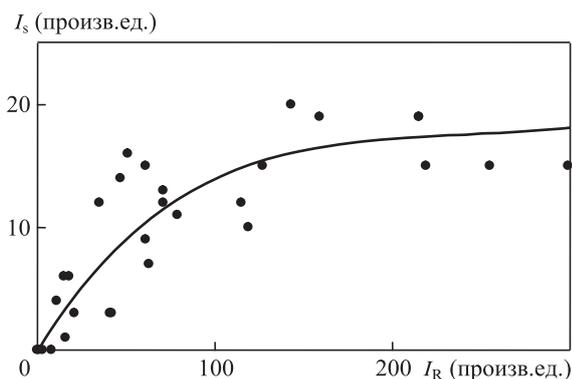


Рис.4. Зависимость интенсивности I_s сигнала нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники лазерного излучения в воде от интенсивности возникающего ВКР I_R .

приемником ФП1. Фильтр Ф1 выделял излучение в спектральном диапазоне второй гармоники лазерного излучения $2\nu_0 \pm 900 \text{ см}^{-1}$. Наши исследования показали, что в условиях, близких к порогу возбуждения, расходимость сигнала нелинейного рассеяния незначительно превышала расходимость лазерного излучения, что указывало на коллинеарный тип фазового синхронизма взаимодействующих волн [13].

Эксперимент, схема которого показана на рис.3, был направлен на установление связи сигнала этого нелинейного рассеяния с наличием процесса ВКР в воде. В каждой вспышке, помимо сигнала нелинейного рассеяния, регистрировалось направленное вперед излучение ВКР в воде, выделяемое фильтром Ф2 в спектральном диапазоне $\lambda = 1.1 - 1.9 \text{ мкм}$. Результаты этого исследования представлены на рис.4. Точками обозначены интенсивности нелинейного рассеяния (I_s) в области второй оптической гармоники при интенсивностях ВКР лазерного излучения (I_R), одновременно регистрируемые в каждой вспышке. Наблюдаемый разброс экспериментальных точек, по-видимому, может быть связан с проявлением нестационарного характера ВКР в воде. Сплошная кривая получена в результате аппроксимации этих данных и, как видно из рис.4, проходит через нулевые значения соответствующих интенсивностей. Это позволяет утверждать, что между излучением нелинейного рассеяния и излучением ВКР в воде существует однозначная связь. Из рис.4 следует, что нелинейное рассеяние возникает в воде только при наличии ВКР, приводящего, в свою очередь, к возникновению в среде когерентных колебаний молекул.

В настоящей работе мы впервые предприняли попытку зарегистрировать спектр ВКР в воде при возбуждении излучением с $\lambda = 1.064 \text{ мкм}$ в спектральной области до 1.17 мкм . Это удалось сделать прибором с невысоким спектральным разрешением и при накачке, превышающей пороговое значение возбуждения нелинейного рассеяния. Соответствующий спектр ВКР и его микрофотограмма, зарегистрированные в одной из вспышек, показаны на рис.5. Видно, что ВКР в воде в данной вспышке возникло на либрационных колебаниях с энергетическим максимумом, лежащим на частоте $\sim 580 \text{ см}^{-1}$.

Предложенная нами методика исследования нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники лазерного излучения [13] представляет собой инструмент для изучения частот когерентных колебаний молекул среды. Они могут формироваться за счет как хорошо изученных внутримолекулярных, так и когерентных межмолекулярных колебаний молекул воды. В настоящей работе особое внимание уделялось структуре межмолекулярных когерентных колебаний, принадлежащих либрационной полосе. Для этого изучался спектральный состав излучения нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники, происходящего по описанному выше (см. рис.2,б,в) типу взаимодействия с частотной зависимостью $\nu_s = 2\nu_0 \pm \Omega$.

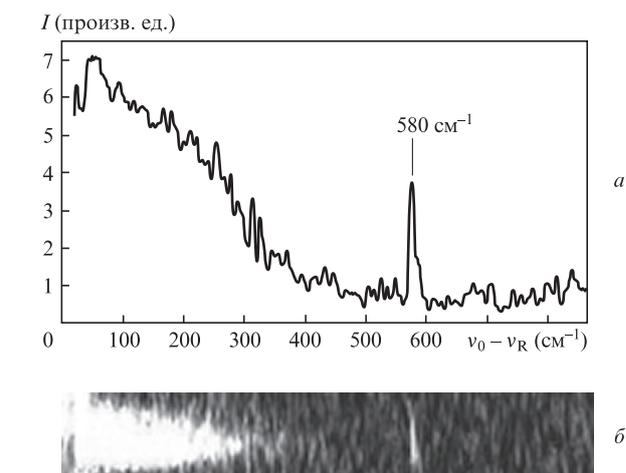


Рис.5. Спектр ВКР в воде при возбуждении излучением неодимового лазера ($\lambda = 1064 \text{ нм}$, $\Delta t = 20 \text{ пс}$) (а) и картина выходящего из кюветы с водой излучения, регистрируемого в фокальной плоскости спектрографа при наличии засветки от возбуждающего лазерного излучения (в левой части рисунка) (б).

Исследуемое излучение регистрировалось с помощью дифракционных спектрографов с различным спектральным разрешением. На рис.6,а представлен полный спектр нелинейного рассеяния, зарегистрированный в одной из вспышек, в области второй оптической гармоники ($\lambda = 532 \text{ нм}$), положение которой показано штрих-пунктирной линией. По вертикальной оси отложена интенсивность сигнала нелинейного рассеяния I_s , а по горизонтальной оси — отстройка частоты излучения нелинейного рассеяния от частоты второй оптической гармоники $2\nu_0$. На рис.6 положительная отстройка частоты соответствует стоксовой части спектра рассеяния.

В описанной выше схеме регистрации (см. рис.3) при пикосекундном лазерном возбуждении с энергией, близкой к энергии порога возникновения нелинейного рассеяния, его спектр (рис.6,а), как показала обработка, находится только в стоксовой области от частоты $2\nu_0$, что соответствует волновому взаимодействию по типу $\nu_s = 2\nu_0 - \Omega$. Отсутствие сигнала в антистоксовой части спектра мы связываем с нестационарным характером возбуждения и с возможной асимметрией фазового синхронизма процесса ВКР вперед и назад [13]. На рис.6,а отчетливо видны сигналы с максимумом на частоте $\Omega = 467 \text{ см}^{-1}$ (либрационная полоса) и на частоте $\Omega = 1716 \text{ см}^{-1}$ (деформационное внутримолекулярное колебание). Виден также слабый сигнал с максимумом на частоте $\Omega = 2277 \text{ см}^{-1}$, находящийся в области комбинированных колебаний. Обращает на себя внимание также то, что в спектре нелинейного рассеяния вблизи порога возбуждения нет сигнала, соответствующего частотам валентных колебаний молекулы воды в области $\Omega > 3000 \text{ см}^{-1}$.

На рис.6,б приведены микрофотограммы спектров нелинейного рассеяния в области либрационных частот (сняты на дифракционном спектрографе с большим ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$))

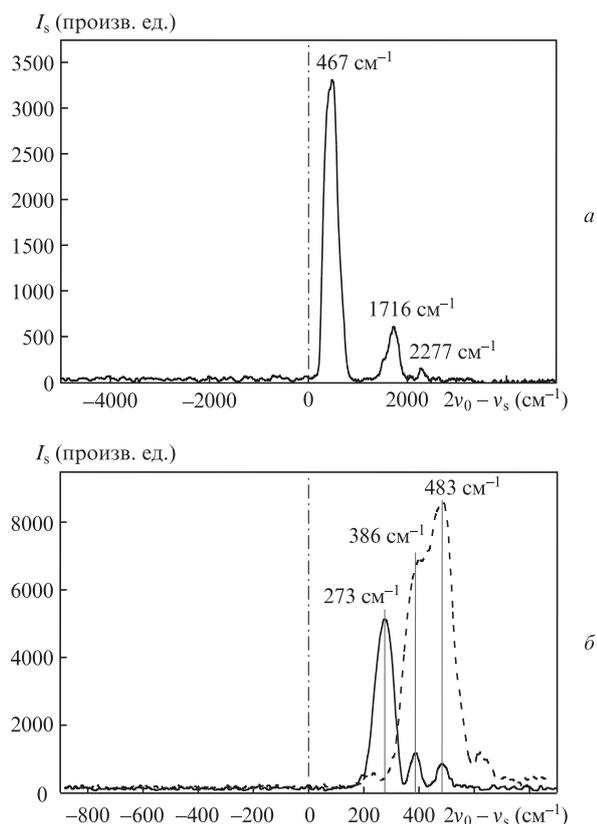


Рис.6. Микрофотограммы спектров нелинейного рассеяния лазерного излучения в воде, регистрируемых в области второй оптической гармоники $2\nu_0$ ($\lambda = 532$ нм), с отстройкой, соответствующей частотному интервалу либрационных колебаний $\Omega = 2\nu_0 - \nu_s$, регистрация спектров осуществлялась в условиях, близких к пороговым; *a* – полный спектр нелинейного рассеяния, зарегистрированный в отдельной вспышке, *б* – спектр нелинейного рассеяния в области либрационных частот для двух вспышек с различной энергией возбуждения (спектр, показанный штриховой линией, соответствует большей энергии).

спектральным разрешением) для двух вспышек с разными энергиями возбуждения, близкими к пороговому значению. Исследовалось излучение нелинейного рассеяния с отстройкой по частоте в области либрационных колебаний до 900 см^{-1} как в стоксову, так и в антистоксову область. Как видно из рис.6,б, спектр нелинейного рассеяния имеет структуру в виде отдельных узких линий. Эта структура воспроизводится по частоте от вспышки к вспышке, а именно: положения максимумов отдельных линий сохраняются по спектру. При этом соотношение интенсивностей в отдельных линиях изменяется в разных вспышках. Эти линии имеют спектральную ширину $30\text{--}50\text{ см}^{-1}$ и частично перекрываются. Обработка данных позволила установить частоты межмолекулярных колебаний Ω (273 , 386 , 483 см^{-1} и др.) в воде, отмеченные на рис.6,б.

3. Выводы

Согласно существующим представлениям о структуре воды, либрационная полоса колебаний представляет собой совокупность колебаний комплексов молекул воды, имеющих разный состав и, следовательно, разный частотный спектр. Установление значений этих частот в зависимости от конкретного вида молекулярных комплексов возможно только методом математического моделирования, проведенного, в частности, в работе [22] с учетом структурного состава и констант межмолекулярных связей. Зарегистрированные нами частоты либрационных колебаний находятся в удовлетворительном согласии с данными этих модельных расчетов.

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные нами с использованием метода нелинейной спектроскопии, впервые позволили отчетливо выявить структуру полосы либрационных колебаний молекул воды, когерентно возбуждаемых в процессе ВКР лазерного излучения, и не разрешаемую традиционными методами ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что наилучшей воспроизводимостью обладают результаты, полученные в условиях, близких к пороговым условиям возникновения ВКР в воде.

1. Золотарев В.М., Демин В.А. *Оптика и спектроскопия*, **43** (2), 271 (1977).
2. Walrafen G.E. *J. Chem. Phys.*, **47**, 114 (1967).
3. Ахманов С.А., Хохлов Р.В. *Проблемы нелинейной оптики* (М.: Изд-во АН СССР, 1964).
4. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981).
5. Шен И.Р. *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989).
6. Bunkin A.F., Lyakhov G.A., Nurmatov A.A., Rezov A.V. *Phys. Rev. B*, **52**, 9360 (1995).
7. Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М. *УФН*, **176**, 883, (2006).
8. Bunkin A.F., Pershin S.M., *J. Raman Spectr.*, **39**, 726 (2008).
9. Eckardt G., Hellwarth R.W., McClung F., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 455 (1962).
10. Giordmaine J.A., Kaiser W. *Phys. Rev.*, **144**, 676 (1966).
11. Von der Linde D., Laubereau A., Kaiser W. *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 954 (1971).
12. Penzkofer A., Laubereau A., Kaiser W. *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 863 (1973).
13. Бабенко В.А., Сычев А.А. *Квантовая электроника*, **39** (10), 938 (2009).
14. Gorelik V.S., Kudryavtseva A.D., Tcherniega N.V. *J. Rus. Laser Res.*, **27**, 81 (2006).
15. Rahn O., Maier M., Kaiser W. *Opt. Commun.*, **1**, 109 (1969).
16. Большов М.А., Голяев Ю.И., Днепровский В.С., Нурминский И.И. *ЖЭТФ*, **57**, 346 (1969).
17. Colles M.J., Walrafen G.E., Wecht K.M. *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 621 (1970).
18. Sceats M., Rice S.A., Butler J.E. *J. Chem. Phys.*, **63**, 5290 (1975).
19. Dorkenoo K.D., Rivoire G. *Opt. Commun.*, **202**, 113 (2002).
20. Bunkin N.F., Ninham B.W., Babenko V.A., Suyazov N.V., Sychev A.A. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 7743 (2010).
21. Бабенко В.А., Бункин Н.Ф., Суязов Н.В., Сычев А.А. *Квантовая электроника*, **39** (10), 928 (2009).
22. Юхневич Г.В. *Инфракрасная спектроскопия воды* (М.: Наука, 1973).