

Особенности четырехфотонного параметрического рассеяния света в воде при наличии вынужденного комбинационного рассеяния

© В.А. Бабенко, А.А. Сычев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН), Москва, 119991, Россия

Установлена связь сигнала четырехфотонного параметрического рассеяния с процессом вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) лазерного излучения в воде. На пороге возникновения ВКР в спектре нелинейного рассеяния обнаружена структура, обусловленная межмолекулярными либрационными колебаниями молекул воды.

Ключевые слова: жидкость, параметрическое взаимодействие, структура воды, активная спектроскопия, когерентное рассеяние.

Введение. Вода обладает способностью образовывать короткоживущие молекулярные комплексы. Соотношение между конфигурациями таких молекулярных комплексов определяет свойства воды в конкретных условиях. Информацию о структуре межмолекулярных комплексов молекул воды можно получить путем исследования чисто либрационных, трансляционных или смешанных колебаний молекул в низкочастотной спектральной области. В случае воды спектральный диапазон таких колебательных частот находится приблизительно в пределах $10 \dots 1000 \text{ см}^{-1}$ и относится к спектральной области, характерной для таких традиционных методов исследования, как спектроскопия комбинационного рассеяния света и инфракрасная (ИК) спектроскопия. Однако регистрируемые этими методами спектры на частотах межмолекулярных колебаний, связанных с поворотом и смещениями молекул воды одной относительно другой, имеют вид отдельных широких полос с практически отсутствующей структурой. На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения воды (α – натуральный показатель поглощения) (*a*) [1] и спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) света в воде *I* (*b*) [2]. Такой вид спектров характерен для традиционной спектроскопии, в 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 для практического использования открывает нелинейная спектроскопия, и в частности спектроскопия нелинейного рассеяния света [3]. Ее особенностью является рассеяние на сфазированных лазерным излучением когерентных

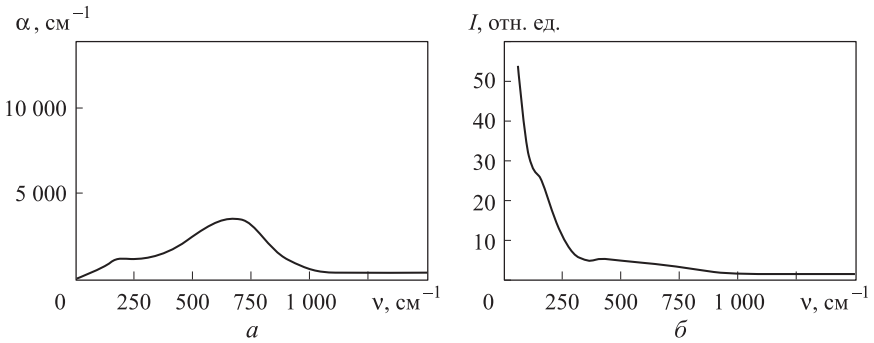


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения воды (а) и СКР в воде (б) при 25 °С

возбужденных состояниях среды [4, 5]. Такими состояниями могут быть когерентные колебания молекул в результате вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) (рис. 2, а) лазерного излучения [6–8]. При этом следует ожидать качественно иной спектр нелинейного рассеяния света в отличие от спектра СКР. Поскольку не все возможные колебания отдельных молекул могут быть сфазированными в результате ВКР, в спектрах нелинейного рассеяния следует ожидать проявления только тех колебаний молекул, которые сформируют когерентные состояния среды. При этом в области второй оптической гармоники возбуждающего лазерного излучения при наличии когерентных колебаний Q молекул с частотой Ω возможно возникновение параметрических процессов нелинейного рассеяния, таких как процессы вынужденного гиперкомбинационного рассеяния (ВГКР) света (рис. 2, б) и четырехфотонного параметрического рассеяния (рис. 2, в).

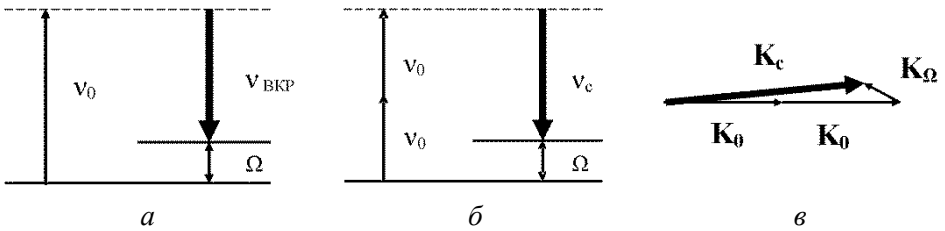


Рис. 2. Схемы возможных процессов, происходящих в поле лазерного излучения с частотой ν_0 :

а – ВКР; б – ВГКР; в – четырехфотонное параметрическое взаимодействие когерентных волн с волновыми векторами \mathbf{K}_0 , \mathbf{K}_c и \mathbf{K}_Ω

Процесс ВГКР определяется нелинейной индуцированной поляризованностью среды $P^{nl} = (\partial\beta/\partial Q)E^2Q$, возникающей на стоксовой частоте

$$\nu_c = 2\nu_0 - \Omega,$$

где $\partial\beta/\partial Q$ определяет изменение коэффициента гиперполяризуемости β по колебательной координате Q с частотой Ω нормального молекулярного колебания.

Кроме процесса ВГКР к возникновению сигнала нелинейного рассеяния лазерного излучения в области его второй оптической гармоники с зависимостью частоты рассеяния $\nu_c = 2\nu_0 - \Omega$ может привести процесс четырехфотонного параметрического рассеяния. Наличие когерентных колебаний молекул среды при вынужденном комбинационном рассеянии лазерного излучения предполагает возникновение когерентного ИК-излучения с частотой молекулярных колебаний [9, 10]. 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 :

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

где ν_c, Ω – частоты сигнальной и «холостой» волн ($\nu_c > \Omega$ и $\Omega < \nu_0$). Стоксов сигнал в обоих процессах описывается зависимостью $\nu_c = 2\nu_0 - \Omega$.

Экспериментальная установка и методика эксперимента. Схема наблюдения нелинейного рассеяния приведена на рис. 3. Возбуждающее излучение в виде одиночного ультракороткого импульса

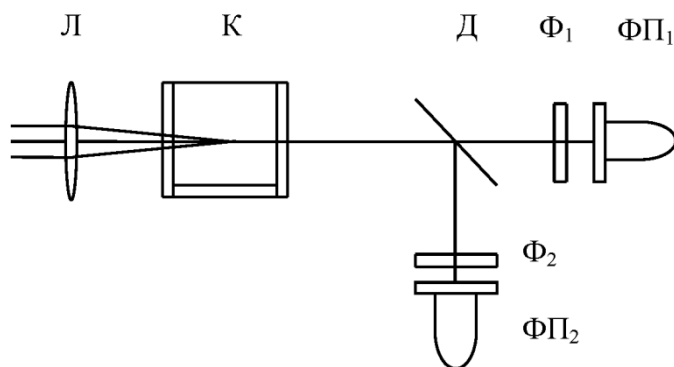


Рис. 3. Схема регистрации четырехфотонного параметрического рассеяния в воде:

Л – линза с фокусным расстоянием $f = 166$ мм; К – кювета с водой; Д – делительная стеклянная пластина; Φ_1, Φ_2 – полосовые спектральные фильтры; ФП₁, ФП₂ – фотоприемники

длительностью $\Delta t \approx 20$ пс от YAG-Nd³⁺-лазера ($\lambda = 1064$ нм) фокусировалось линзой Л с фокусным расстоянием $F = 166$ мм в кювету с водой. В экспериментах исследовалась химически чистая ампульная вода, не содержащая газовой компоненты. Такая вода, как показали

исследования [11–13], обладает наибольшей оптической прочностью. Сигнал нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники возбуждающего лазерного излучения, распространяющегося по направлению лазерного луча, регистрировался фотоприемником ФП₁. Фильтр Ф₁ выделял излучение в спектральном диапазоне второй гармоники лазерного излучения $2\nu_0 \pm 900 \text{ см}^{-1}$.

Эксперимент (см. рис. 3) был направлен на установление связи сигнала нелинейного рассеяния с наличием процесса ВКР в воде. Для этого в каждой вспышке, помимо сигнала нелинейного рассеяния I_c , регистрировалось направленное излучение ВКР в воде $I_{\text{ВКР}}$, выделяемое фильтром Ф₂ в спектральном диапазоне $\lambda = 1,1 \dots 1,9 \text{ мкм}$.

Согласно результатам исследования (рис. 4), имеется однозначная связь излучения нелинейного рассеяния с наличием излучения ВКР в воде. На рис. 4 видно, что нелинейное рассеяние возникает в воде только при наличии процесса ВКР, приводящего, в свою очередь, к возникновению в среде когерентных колебаний молекул. Соответствующий спектр ВКР, снятый в диапазоне длин волн от возбуждающего лазерного излучения ($\lambda = 1064 \text{ нм}$) до длины волны $\lambda = 1170 \text{ нм}$ приведен на рис. 5.

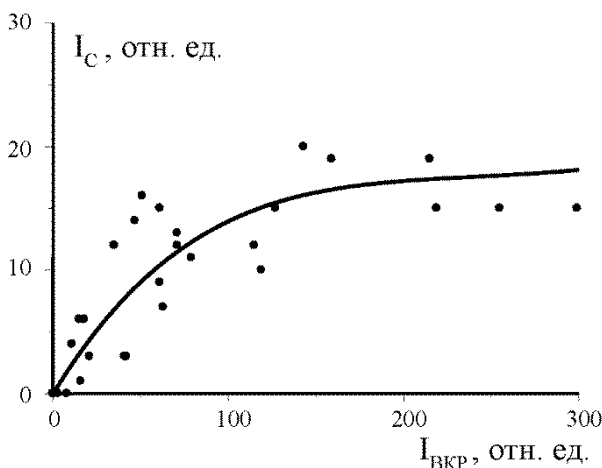


Рис. 4. Зависимость интенсивности I_c сигнала нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники лазерного излучения в воде от интенсивности $I_{\text{ВКР}}$ возникающего ВКР

Представлял интерес анализ механизма формирования когерентного состояния среды. Такое состояние может формироваться как за счет хорошо изученных внутримолекулярных, так и за счет когерентных межмолекулярных колебаний молекул воды.

В настоящей работе исследована структура межмолекулярных когерентных колебаний, принадлежащих либрационной полосе, при изучении спектрального состава излучения нелинейного рассеяния

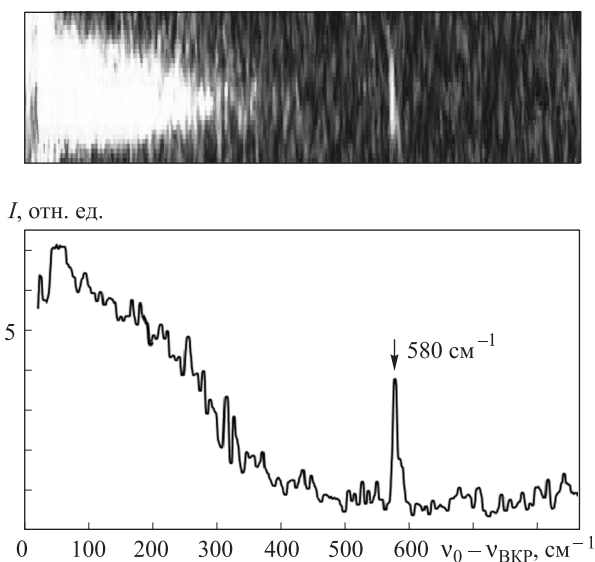


Рис. 5. Спектр ВКР в воде при возбуждении излучением неодимового оптического квантового генератора ($\lambda = 1,064$ мкм, $\Delta t = 20$ пс). Картина выходящего из кюветы с водой излучения, регистрируемого в фокальной плоскости спектрографа при наличии засветки от возбуждающего лазерного излучения (в левой части рисунка)

в области второй оптической гармоники, происходящего по типу взаимодействия, описанного выше (см. рис. 2, б, в), с частотной зависимостью $\nu_c = 2\nu_0 \pm \Omega$, где ν_c – частота исследуемого нелинейного рассеяния, ν_0 – частота лазерного излучения, а Ω – частота молекулярного колебания. Для этого исследуемое излучение регистрировалось с помощью дифракционных спектрографов с различным спектральным разрешением. На рис. 6, а приведен полный спектр нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники ($\lambda = 532$ нм), положение которой указано стрелкой. По вертикальной оси отложена интенсивность сигнала нелинейного рассеяния в относительных единицах, а по горизонтальной оси – отстройка частоты излучения нелинейного рассеяния от значения частоты второй оптической гармоники основного лазерного излучения. Положительная отстройка частоты соответствует стоксовой части спектра рассеяния.

Эксперименты показали, что при пикосекундном лазерном возбуждении с энергией, близкой к порогу возникновения нелинейного рассеяния, его спектр располагается в стоксовой области от частоты $2\nu_0$, что соответствует волновому взаимодействию, происходящему по типу $\nu_c = 2\nu_0 - \Omega$. При этом наблюдаются сигналы, смещенные на частоту либрационных (межмолекулярные) и деформационных (внутримолекулярные) колебаний. На рис. 6, а отчетливо видны сигналы с максимумом на частоте $\Omega = 467$ см⁻¹

(либрационная полоса) и сигнал на частоте $\Omega = 1\,716\text{ см}^{-1}$ (деформационное внутримолекулярное колебание). Виден также слабый сигнал с максимумом на частоте $\Omega = 2\,277\text{ см}^{-1}$, находящийся в области комбинированных колебаний. Следует отметить, что на пороге регистрации в нелинейном рассеянии отсутствует сигнал, соответствующий частоте валентных колебаний молекулы воды в области частот $\Omega > 3\,000\text{ см}^{-1}$.

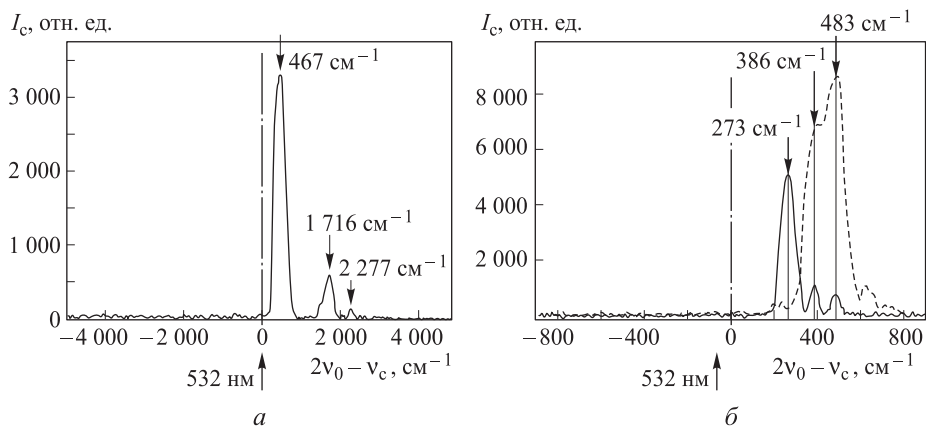


Рис. 6. Микрофотограммы спектров нелинейного рассеяния лазерного излучения в воде, регистрируемого в области второй оптической гармоники $2\nu_0$, с отстройкой, соответствующей частотному интервалу либрационных колебаний $\Omega = 2\nu_0 - \nu_c$:

a – полный спектр нелинейного рассеяния; *б* – спектр нелинейного рассеяния в области либрационных частот

На рис. 6, *б* приведены микрофотограммы спектров нелинейного рассеяния в области либрационных частот, снятые на дифракционном спектрографе с большим спектральным разрешением около 1 см^{-1} для двух вспышек с разной энергией возбуждения.

При этом исследовалось излучение нелинейного рассеяния с отстройкой по частоте в диапазоне либрационных колебаний до 900 см^{-1} как в стоксовую, так и в антистоксовую области. Как видно на рис. 6, *б*, спектр нелинейного рассеяния обладает структурой в виде отдельных узких линий. Эта структура воспроизводится по частоте от вспышки к вспышке, а именно: положение максимумов отдельных линий сохраняется по спектру. При этом соотношение интенсивности в линиях может изменяться в разных вспышках. Эти отдельные линии имеют спектральную ширину примерно $30\text{--}50\text{ см}^{-1}$ и частично перекрываются. Обработка полученных данных позволила установить значения частот межмолекулярных колебаний Ω в воде, равные 273 , 386 , 483 см^{-1} и т. д. Соответствующие значения этих частот отмечены на рис. 6, *б*.

Выводы и обсуждение результатов. Согласно существующим представлениям о структуре воды, либрационная полоса колебаний представляет собой совокупность колебаний комплексов молекул воды с разным составом и, соответственно, с разным частотным спектром. Определение значений этих частот в зависимости от конкретного вида молекулярных комплексов возможно только методом математического моделирования, проведенного, в частности, в работе [14] с учетом структурного состава и констант межмолекулярных связей. Зарегистрированные частоты либрационных колебаний находятся в удовлетворительном согласии с данными этих модельных расчетов.

Таким образом, полученные с использованием метода нелинейной спектроскопии результаты впервые позволили экспериментально отчетливо выявить структуру полосы либрационных колебаний, не разрешаемой обычными традиционными методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Золотарев В.М., Демин В.А. Оптические постоянные воды в широком диапазоне длин волн $0,1\text{Å} \div 1\text{М}$. *Оптика и спектроскопия*, 1977, т. 43, № 2, с. 271.
- [2] Walrafen G.E. Raman spectral studies of the effects of temperature on water structure. *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 114.
- [3] Ахманов С.А., Хохлов Р.В. *Проблемы нелинейной оптики*. Москва, Изд-во АН СССР, 1964.
- [4] Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света*. Москва, Наука, 1981.
- [5] Shen Y.R. *The Principles of Nonlinear Optics*. New York, J.Wiley, 1984.
- [6] Eckardt G., Hellwarth R.W., McClung F. Stimulated Raman scattering from organic liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 1962, 9, 455.
- [7] Giordmaine J.A., Kaiser W. Light scattering by coherently driven lattice vibrations. *Phys. Rev.*, 1966, 144, 676.
- [8] Von der Linde D., Laubereau A., Kaiser W. Molecular vibrations in liquids: direct measurement of the molecular dephasing time; determination of the shape of picoseconds light pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 1971, 26, 954.
- [9] Penzkofer A., Laubereau A., Kaiser W. Stimulated shot-wave radiation due to single-frequency resonances of $\chi^{(3)}$. *Phys. Rev. Lett.*, 1973, 14, 863.
- [10] Gorelik V.S., Kudryavtseva A.D., Tcherniega N.V. Stimulated infrared emission under excitation of condensed molecular dielectrics with giant pulses of a ruby laser. *J. Rus. Laser Res.*, 2006, 27, 81.
- [11] Бабенко В.А., Сычев А.А. Четырехфотонное параметрическое рассеяние света в воде в условиях слабой фазовой самомодуляции лазерных УКИ. *Квантовая электроника*, 2009, т. 39, № 10, с. 938.
- [12] Bunkin N.F., Ninham B.W., Babenko V.A., Suyazov N.V., Sychev A.A. Role of dissolved gas in optical breakdown of water: differences between effects due to helium and other gases. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 7743.

- [13] Бабенко В.А., Бункин Н.Ф., Суязов Н.В., Сычев А.А. Многофотонный оптический пробой в воде в поле пикосекундных лазерных импульсов. *Квантовая электроника*, 2009, т. 39, № 10, с. 928.
- [14] Юхневич Г.В. *Инфракрасная спектроскопия воды*. Москва, Наука, 1973.

Статья поступила в редакцию 05.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Бабенко В.А., Сычев А.А. Особенности четырехфотонного параметрического рассеяния света в воде при наличии вынужденного комбинационного рассеяния. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 8. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/physics/1106.html>

Бабенко Владимир Анатольевич родился в 1946 г., окончил МФТИ в 1971 г. Канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН). Автор 42 опубликованных работ. Область интересов: оптика, спектроскопия, квантовая электроника. e-mail: babenko@sci.lebedev.ru.

Сычев Андрей Андреевич родился в 1943 г., окончил МФТИ в 1967 г. Канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН). Автор 58 опубликованных работ. Область интересов: оптика, спектроскопия, квантовая электроника. e-mail: sychev4@yandex.ru.