

УДК 535.33:544.142.4

СПЕКТРЫ ГИПЕРРАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЖИДКИХ СРЕДАХ В ПОЛЕ ПИКОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

В. А. Бабенко, А. А. Сычев

В воде и этаноле зарегистрированы спектры гиперрассеяния пикосекундных лазерных импульсов неодимового ОКГ. Обнаружено изменение механизма нелинейного гиперрассеяния в пространстве: от спонтанного гиперкомбинационного рассеяния к четырехфотонному параметрическому рассеянию света в конце трека. Выявлены новые особенности межмолекулярных колебаний в воде.

Информация, получаемая в результате изучения процессов нелинейного рассеяния света, является перспективным инструментом для исследования молекулярных структур и их взаимодействия в жидкости. Нелинейные рассеяния света, такие как гиперрелеевское и гиперкомбинационное, оказываются зачастую в большей степени зависящими от характера межмолекулярных взаимодействий, чем их линейные по полю аналоги (релеевское и комбинационное). Наибольший практический интерес представляют исследования гиперрассеяния (ГР), наблюдаемого около частоты второй гармоники возбуждающего излучения.

Явление гиперкомбинационного рассеяния (ГКР) света было обнаружено в 1965 году [1] и состоит в возникновении комбинационных спутников вблизи частоты второй оптической гармоники возбуждающего излучения. Диаграмма спонтанного ГКР ($\omega_c = 2\omega_0 - \Omega$) на молекулярном колебании Q , определяемого тензором третьего ранга ($\partial\beta_{ijk}/\partial Q$), представлена на рис. 1. β_{ijk} – как обычно, тензор нелинейной квадратичной восприимчивости.

Принципиальной особенностью ГКР является квадратичная зависимость его интенсивности от мощности возбуждения. В силу такой нелинейной зависимости число фотонов ГКР оказывается пропорциональным квадрату числа фотонов в импульсе возбуждения и обратно пропорциональным длительности импульса. Поэтому переход к

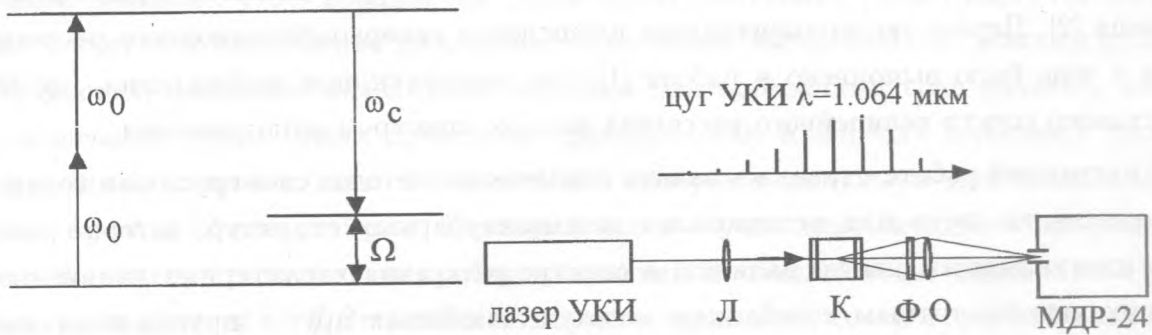


Рис. 1. Диаграмма спонтанного гиперкомбинационного рассеяния.

Рис. 2. Схема установки для регистрации гиперрассеяния. Лазер УКИ – $YAG:Nd^{3+}$ лазер с пассивным затвором и однопроходным усилителем; Л – оптическая система формирования пучка возбуждения; К – кювета с исследуемой жидкостью длиной 18 мм; Ф – светофильтр (СЗС – 25); О – объектив; МДР-24 – монохроматор с дифракционной решеткой (1200 штр/мм).

возбуждению ГКР сверхкороткими (пикосекундными) световыми импульсами, по сравнению с наносекундным возбуждением, дает повышение эффективности на несколько порядков по величине при одной и той же энергии возбуждения.

До настоящего времени исследования ГКР ограничивались использованием наносекундных лазеров для его возбуждения. Интенсивность ГКР была настолько малой, что ее величина находилась на уровне порога регистрации электронно-оптических преобразователей. При этом интенсивность возбуждающего лазерного излучения оказывалась близкой к порогу разрушения исследуемых образцов. Эти обстоятельства резко ограничивали круг возможных объектов исследования, что объясняет малое количество экспериментальных данных по ГКР, полученных к настоящему времени. До сих пор большие возможности метода ГКР не были продемонстрированы и реализованы в полном объеме.

Прогресс в развитии метода ГКР состоит в использовании для его возбуждения сверхкоротких световых импульсов, обладающих высокой пиковой мощностью и сравнительно малой энергией.

Методика эксперимента. В последнее время повышенный интерес вызывает изучение образования наноструктур, обусловленных межмолекулярными взаимодействиями в конденсированных средах. Одним из наиболее практически важных объектов, в кото-

рых обнаруживаются наноструктуры (ассоциаты и кластеры) является хорошо известная вода [2]. Первое экспериментальное наблюдение гиперкомбинационного рассеяния света в воде было выполнено в работе [1] при наносекундном возбуждении, где был сопоставлен спектр нелинейного рассеяния воды со спектром ее поглощения.

В настоящей работе ставилась задача применения методов спектроскопии нелинейного рассеяния света для исследования межмолекулярных структур, которые могут быть идентифицированы по наличию в спектре рассеяния характерных линий, отвечающих низкочастотным колебаниям молекул, связанных друг с другом водородной связью в ассоциатах и кластерах.

Принципиальная схема экспериментальной установки для наблюдения спектров нелинейного рассеяния представлена на рис. 2. В установке использовался лазер на базе активного элемента $YAG:Nd^{3+}$ с пассивным затвором, генерирующий импульсы пикосекундной длительности. Генерация в таком лазере предельно коротких импульсов излучения длительностью ≈ 12 пикосекунд, определяемой шириной спектра генерации, осуществлялась за счет использования метода разгрузки потерь резонатора, предложенного и описанного нами в работе [3].

Излучение цуга УКИ ($\lambda = 1.064$ мкм) формировалось оптической системой (Л) и вводилось в кювету (К). Результирующая пиковая мощность излучения на входе в кювету (К) составляла 500 Мвт.

Объем возбуждения в среде имел вид трека диаметром 0.6 мм и длиной 18 мм. Излучение рассеяния из разных участков кюветы проектировалось объективом (О) с фокусным расстоянием 75 мм на входную щель дифракционного монохроматора МДР - 24. Фильтр (Ф) отсекал возбуждающее излучение неодимового лазера ($\lambda = 1.064$ мкм) и полностью пропускал излучение вблизи частоты его второй гармоники. Регистрация осуществлялась в диапазоне $\lambda = 532 - 585$ нм фотоэлектронным множителем ФЭУ-79. Использовался метод фотоэлектронной регистрации со стробированием сигнала рассеяния. Указанный спектральный диапазон регистрации был разбит на 128 шагов. Сигнал каждого спектрального интервала усреднялся по 32 вспышкам лазера.

Первоначально были проведены исследования особенностей возбуждения гиперрассеяния в жидких средах (вода, этанол) лазерным излучением при переходе от наносекундной к пикосекундной длительности. Режим наносекундной генерации осуществлялся в той же оптической схеме лазера при стандартной электрооптической модуляции, но без использования пассивного затвора. Длительность импульса составляла 20 наносекунд.

Было показано, что основным фактором, препятствующим регистрации гиперрассеяния, является возникновение избыточного излучения, вызванного оптическим пробоем в жидкостях, основным механизмом которого для прозрачных сред является лавинная ионизация среды. Были проведены сравнительные измерения пороговых плотностей мощности пробоя воды и этанола для лазерных импульсов длительностью 20 наносекунд и 12 пикосекунд. Показано, что в случае пикосекундного возбуждения пороговая плотность мощности пробоя для дистиллированной воды (однократная перегонка) составляет $\approx 0.5 \text{ ТВт/см}^2$ и на порядок превышает соответствующее значение для наносекундных лазерных импульсов. Дополнительная многократная перегонка воды, приводящая к уменьшению ее электропроводности, позволяла повысить указанное значение порога пробоя. Дальнейшие исследования гиперрассеяния проводились в поле пикосекундного лазерного возбуждения.

Гиперрассеяние света в этаноле. Первоначально были выполнены исследования ГР света в этаноле, регистрируемого в области второй оптической гармоники ($2\omega_0$) излучения пикосекундного YAG:Nd^{3+} лазера. В спектре ГР света на частотах $\omega_c = 2\omega_0 - \Omega$, как указывалось выше, должны быть проявлены нормальные колебания молекул с частотами Ω . Информация об этих колебаниях, в случае нецентросимметричных молекул, может быть получена из спектров поглощения или комбинационного рассеяния света.

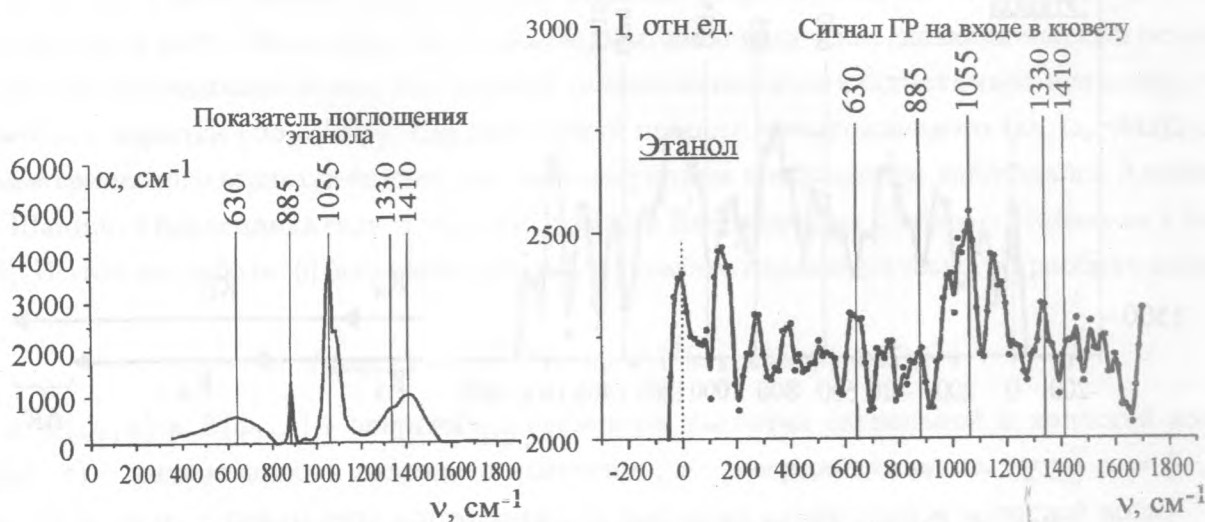


Рис. 3. Зависимость показателя поглощения этанола от частоты ν .

Рис. 4. Сигнал ГР в этаноле, снятый с входного участка трека рассеяния.

На рисунке 3 приведен показатель поглощения этанола в низкочастотной области спектра $\nu = 0-1800 \text{ см}^{-1}$ по данным работы [4]. В приведенном спектре можно выделить несколько полос поглощения, связанных с колебаниями группы $C-O$ ($\nu = 630, 885, 1055 \text{ см}^{-1}$), и колебаниями группы $C-H$ ($\nu = 1330 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1410 \text{ см}^{-1}$).

Спектр ГР света в этаноле, регистрируемый из входной части трека рассеяния в кювете (К) показан на рис. 4.

Сигнал на частоте $\nu = 0 \text{ см}^{-1}$ соответствовал сигналу рассеяния в среде на частоте второй оптической гармоники ($2\omega_0$) излучения неодимового лазера, а спектр с частотами $\nu > 0$ – рассеянию в стоксову область относительно частоты $2\omega_0$. Как видно из рис. 4, в этаноле был зарегистрирован сигнал нелинейного упругого гиперрелеевского рассеяния на частоте второй оптической гармоники возбуждающего излучения. Максимумы сигналов гиперрассеяния наблюдались также на всех частотах колебаний $C-O$ и $C-H$ групп, отмеченных в спектре поглощения (см. рис. 3). Этот факт позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемый спектр рассеяния, регистрируемого из входной части кюветы, соответствует спонтанному гиперкомбинационному рассеянию света (ГКР).

Представляло интерес проанализировать спектр гиперрассеяния света в этаноле, регистрируемого из выходной части трека кюветы (К). Соответствующий спектр показан на рис. 5.

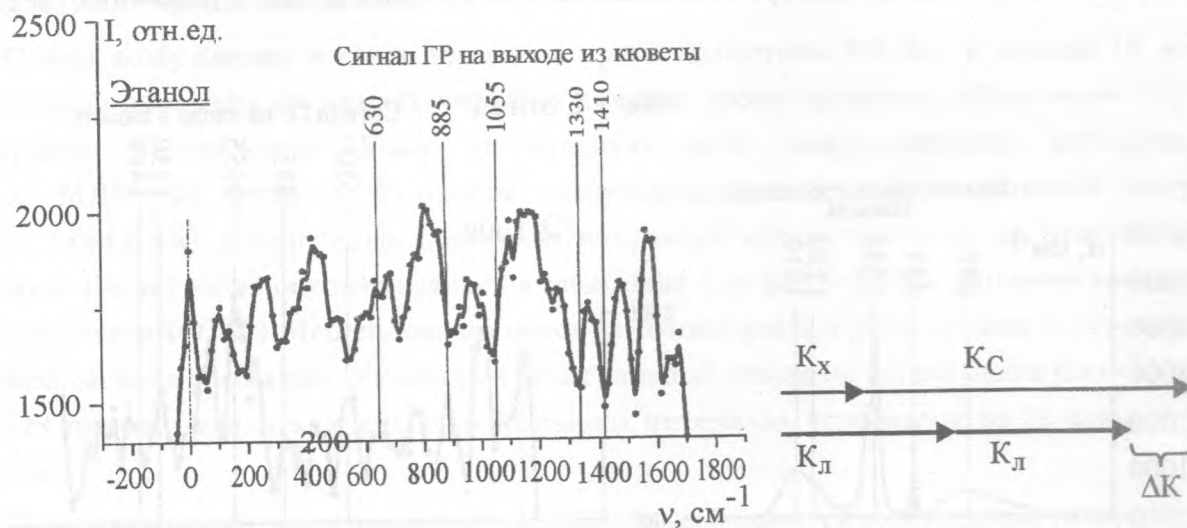


Рис. 5. Сигнал ГР, снятый с выходного участка трека рассеяния.

Рис. 6.

Как видно из рис. 5 и 6, спектр гиперрассеяния на выходе из кюветы значительно отличается от спектра сигнала, регистрируемого из входной части кюветы. Спектр сигнала гиперрассеяния с выхода кюветы оказывается как бы инвертированным по отношению к спектру сигнала гиперрассеяния на входной части трека рассеяния. На указанных частотах колебаний $C - O$ и $C - H$ групп максимумы в спектре рассеяния на входе сменяются минимумами в спектре рассеяния на выходе из кюветы. Этот факт свидетельствует о наличии пространственной динамики механизма нелинейного гиперрассеяния. То есть гиперрассеяние, начинаясь со спонтанного гиперкомбинационного рассеяния, в процессе распространения излучения вдоль трека переходит в гиперрассеяние более высокого порядка. Таким видом рассеяния в этаноле может быть четырехфотонное параметрическое рассеяние, наблюдавшееся ранее в воде [6].

Четырехфотонное параметрическое рассеяние света. Четырехфотонное параметрическое взаимодействие, обусловленное кубической нелинейной восприимчивостью $\chi_{ijkl}^{(3)}$, может иметь место в широком классе материалов. Спектральная компонента вектора нелинейной кубической поляризованности при этом имеет вид:

$$P_i^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l.$$

Наиболее простой четырехфотонный процесс протекает таким образом, что два лазерных фотона преобразуются в сигнальный и холостой фотоны: $2\omega_n = \omega_c + \omega_x$, где $\omega_c > \omega_n$ и $\omega_x < \omega_n$. Такой процесс предполагает наличие излучения на частотах ω_c и ω_x . Этим излучением могут быть либо квантовые шумы, либо излучение, появляющееся в результате гиперкомбинационного рассеяния и развивающееся на квадратичной нелинейности низшего порядка ($\partial\beta_{ijk}/\partial Q$). Впервые такой процесс невырожденного ($\omega_c, \omega_x \neq \omega_n$) параметрического взаимодействия при пикосекундном возбуждении наблюдался Альфано и Шапиро в боросиликатном стекле [5], а также Пенцкофером, Лаберо и Кайзером в воде [6]. В этой же работе [6] был выполнен расчет такого параметрического преобразования:

$$E(\omega_c, z) \sim |\chi^{(3)}|^2 E(\omega_x, z) I^2(\omega_n, z) \exp(-\alpha z),$$

где $E(\omega_c, z)$ и $E(\omega_x, z)$ – энергия излучения на частотах сигнальной и холостой волн; $I(\omega_n, z)$ – интенсивность лазерного излучения; z – координата вдоль луча; $\alpha = (\alpha_c + \alpha_x)/2$, α_c и α_x – показатели поглощения на частотах сигнальной и холостой волн.

В работе [6] было экспериментально обнаружено, что четырехволновое взаимодействие в воде может реализовываться по коллинеарной схеме.

При этом, несмотря на большое поглощение инфракрасной холостой волны и большую колинеарную фазовую расстройку ΔK , усиление сигнальной волны может оказаться достаточным, чтобы наблюдать излучение на частоте $\omega_c = 2\omega_\lambda - \omega_x$.

Таким образом, регистрируемый спектр при четырехфотонном параметрическом рассеянии должен иметь континуальный характер с минимумами на частотах $\omega_c = 2\omega_\lambda - \omega_x$, соответствующих максимумам в спектре поглощения инфракрасной холостой волны. Именно такой характер спектра рассеянного излучения наблюдался нами на выходе из кюветы с этанолом, где минимумы на частотах $\nu = 630, 885, 1055, 1330$ и 1410 см^{-1} (см. рис. 5) соответствуют максимумам спектра поглощения этанола (рис. 3).

Гиперрассеяние света в воде. В настоящей работе решалась задача практического выхода на проблему изучения структурных особенностей молекулярных образований. Такие относительно устойчивые многомолекулярные образования в конденсированных средах, например, в воде – ассоциаты и кластеры – могут быть идентифицированы по наличию характерных низкочастотных колебаний молекул, связанных водородной связью внутри таких образований. В работе Вальрафена [2] была впервые предложена модель ассоциата воды, соответствующего тетраэдрической структуре, и проведен расчет частот межмолекулярных колебаний в ассоциате. Были получены значения частот колебаний молекул воды (H_2O), обусловленных деформацией водородной связи в ассоциате: $\nu = 60, 175, 475$ и 750 см^{-1} , которые ранее наблюдались в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света.

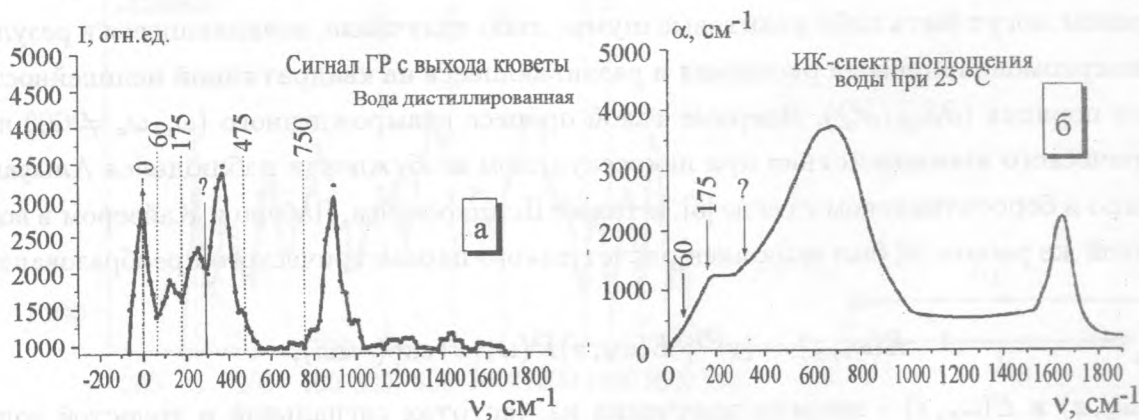


Рис. 7. Спектр сигнала гиперрассеяния в дистиллированной воде (а) (наши данные) и зависимость показателя поглощения воды (б) (по данным работы [7]).

Представляло интерес исследовать спектр гиперрассеяния в воде в низкочастотной области межмолекулярных колебаний. В нашем эксперименте регистрировался спектр, соответствующий четырехфотонному параметрическому рассеянию света в дистиллированной воде с выхода кюветы (рис. 7а). Как указывалось выше, спектр такого рассеяния должен обладать минимумами на частотах ИК поглощения. Спектр поглощения воды приведен на рис. 7б. Как видно из рис. 7а в спектре ГР воды действительно наблюдаются все указанные частоты колебаний молекул воды в ассоциате: $\nu = 60, 175, 475$ и 750 см^{-1} . Кроме того, на частоте $\nu \approx 650 \text{ см}^{-1}$, соответствующей собственным деформационным колебаниям внутри молекулы H_2O , наблюдается значительный минимум сигнала четырехфотонного рассеяния.



Рис. 8. Зависимость показателя поглощения льда (по данным работы [8]).

Как следует из рис. 7а, кроме минимумов в спектре сигнала ГР на ожидаемых частотах, нами был обнаружен отчетливый минимум в спектре на частоте колебаний $\nu \approx 300 \text{ см}^{-1}$. В литературе отсутствуют данные о наличии в спектре комбинационного рассеяния света сигнала на этой частоте. Вместе с тем, в спектре поглощения воды (рис. 7б) на этой частоте наблюдается слабый излом в контуре поглощения.

Факт отчетливой регистрации в спектре ГР воды нового колебания, обнаруживаемого также в спектре поглощения воды, указывает на наличие более сложной структуры воды, чем в модели работы [2].

По современным данным структура воды представляет собой “испорченную” структуру льда. В свою очередь лед – это упорядоченная совокупность ассоциатов различной конфигурации, структурируемых в так называемые кластеры. Наиболее отчетливо кластерная структура наблюдается в спектрах поглощения льда (рис. 8) в диапазоне частот $\nu = 100 - 400 \text{ см}^{-1}$.

При комнатной температуре следы кластерной структуры, по-видимому, могут сохраняться и проявляются как в спектре поглощения, так и в зарегистрированном спектре гиперрассеяния.

Таким образом, примененная методика исследования четырехфотонного нелинейного рассеяния света позволила выявить новые особенности межмолекулярных колебаний в воде, ранее не наблюдавшиеся в спектрах линейного рассеяния. Использование этой методики открывает возможность получения в дальнейшем новой информации о структуре межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах, в частности, в воде методами спектроскопии нелинейного рассеяния света.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Terhune R. W., Maker P. D., and Savage C. M. Phys. Rev. Letters, **14**, N 14, 681 (1965).
- [2] Walrafen G. E. J. Chem. Phys., **40**, N11, 3249 (1964).
- [3] Babenko V. A., Sychev A. A. J. Russian Laser Research, **20**, 478 (1999).
- [4] Sethna P. P., Williams D. J. Phys. Chem., **83**, N 3, 405 (1979).
- [5] Alfano R. R., Shapiro S. L. Phys. Rev. Letters, **24**, N 11, 584 (1970).
- [6] Penzkofer A., Laubereau A., Kaiser W. Phys. Rev. Letters, **14**, 863 (1973).
- [7] Золотарев В. М., Демин В. А. Оптика и спектроскопия, **43**, N 2, 271 (1977).
- [8] Золотарев В. М. Оптика и спектроскопия, **29**, N 6, 1125 (1970).

Поступила в редакцию 29 апреля 2005 г.