

ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ ПРИ ПИКОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А. И. Водчиц, Ю. П. Войнов, В. С. Горелик, А. Д. Кудрявцева,
В. А. Орлович, Н. В. Чернега

Проведено сравнение спектров вынужденного комбинационного рассеяния света в обычной и в тяжелой воде при возбуждении второй гармоникой пикосекундного Nd:YAG лазера. Показано, что при возбуждении вынужденного комбинационного рассеяния света в воде, находящейся в полостях фотонного кристалла (синтетической опаловой матрицы, построенной из наноглобул кремнезёма) или фотонного стекла в виде плотноупакованных моноразмерных шариков аморфного кварца миллиметрового размера, эффективность вынужденного комбинационного рассеяния света существенно увеличивается по сравнению с однородной жидкой средой.

Ключевые слова: тяжелая вода, вынужденное рассеяние, фотонный кристалл, лазер, спектр, колебания.

Молекулы тяжелой воды D_2O впервые обнаружили в природной воде Г. Юри, Ф. Брикведде и Дж. Мёрфи в 1932 году. В 1933 году Г. Льюис и Р. Макдональд выделили чистую тяжелую воду. Химические реакции в её среде проходят несколько медленнее, по сравнению с обычной водой, водородные связи с участием дейтерия несколько сильнее обычных. Выделяют также полутяжелую воду DHO , у которой только один атом водорода замещён дейтерием. Следует отметить, что вода, имеющая формальный состав DHO , вследствие реакций изотопного обмена реально будет состоять из смеси молекул DHO , D_2O и H_2O (в пропорции примерно 2:1:1). В обычной воде дейтериевых соединений содержится очень немного – примерно 150 граммов на тонну. Происхождение тяжелой воды, по-видимому, сугубо земное – в

космосе ее следов не обнаружено. Дейтерий образуется из протия вследствие захвата им нейтрона космического излучения.

Важнейшим свойством тяжёлой воды является то, что она практически не поглощает нейтроны: поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для D_2O приблизительно на два порядка ниже, чем для H_2O . Коэффициент замедления нейтронов для тяжелой воды в 93 раза превышает соответствующую величину для обычной воды, поэтому ее применяют в качестве замедлителя нейтронов и теплоносителя в энергетических и исследовательских ядерных реакторах на тепловых нейтронах. Тяжелая вода – источник дейтронов в ускорителях частиц, изотопный индикатор в химии, биологии и гидрологии, растворитель в спектроскопии ЯМР. Перспективно использование тяжелой воды как источника изотопа водорода D_2 для термоядерного синтеза. В физике элементарных частиц тяжёлая вода используется для детектирования нейтрино: крупнейший детектор солнечных нейтрино SNO (Канада) содержит 1000 тонн тяжёлой воды.

Исследования оптических свойств тяжелой воды были начаты еще Вудом вскоре после ее обнаружения и получения [1]. В последнее время в связи с многочисленными применениями тяжелой воды и с усовершенствованием методов ее получения возникла необходимость развития спектрального анализа различных водных смесей, в том числе содержания D_2O в водных смесях. Представляет интерес также сравнение спектров обычной и тяжелой воды. В работах [2, 3] было показано, что в спектре КР воды присутствуют полосы, соответствующие трем фундаментальным типам колебаний молекулы H_2O : $\nu_1(A_1) = 3440 \text{ см}^{-1}$ (валентное полносимметричное колебание); $\nu_2(A_1) = 1645 \text{ см}^{-1}$ (деформационное полносимметричное колебание) и $\nu_3(B_1) = 3830 \text{ см}^{-1}$ (валентное антисимметричное колебание). Позднее спектр КР воды исследовался более подробно в ряде работ, например в работах [4, 5]. Спектр КР воды охватывает большой спектральный диапазон: он состоит из целого ряда полос, сильно отличающихся и по частотному сдвигу, и по интенсивности.

Исследование физических свойств было выполнено в работах [6–9]. В работах [6, 7], посвящённых исследованиям спектров комбинационного рассеяния в лёгкой и тяжелой воде, а также их смесях, было показано, что для тяжелой воды характерно присутствие непрерывного фона в области внутримолекулярных частот; при этом колебание $\nu_2(A_1)$ практически не обнаруживалось в спектре КР.

Вынужденное комбинационное рассеяние света (ВКР) в воде впервые наблюдалось в работе [10]. Спектр ВКР в воде представлял собой широкую полосу с двумя пиками: (3260 и 3420 см^{-1} , соответствующими полносимметричной валентной моде $\nu_1(A_1)$). По-

рог ВКР в воде оказывается достаточно высоким вследствие малой добротности внутримолекулярных колебаний воды. Поэтому для возбуждения ВКР в воде целесообразно использование коротких лазерных импульсов большой мощности (более гигаватта). Исследования ВКР в лёгкой воде гигантскими лазерными импульсами в направлении, противоположном направлению возбуждающего излучения (ВКР-“назад”), исследовались экспериментально и теоретически в работах [11, 12]. При этом в качестве источника возбуждающего излучения использовалась вторая оптическая гармоника Nd:YAG лазера (длительность импульсов генерации – 40 пс, длина волны – 532 нм, максимальная энергия – 0.3 Дж), частота следования импульсов генерации – 20 Гц. Для возбуждения ВКР в воде использовались также одиночные гигантские импульсы рубинового лазера (длительность импульсов – 20 нс, длина волны – 694.3 нм, максимальная энергия в импульсе – 0.3 Дж).

В этих работах наблюдалась конкуренция процессов ВКР на либрационной моде (ВКРЛМ), вынужденного рассеяния Манделъштама–Бриллюэна (ВРМБ) и ВКР на внутримолекулярной моде воды. Порог ВРМБ при наносекундном возбуждении был существенно ниже порога ВКР. Поэтому при наносекундном возбуждении с возрастанием энергии накачки в спектре рассеянного излучения в направлении “назад”, сначала возникало ВРМБ. Из-за конкуренции ВРМБ и ВКР эффективность преобразования возбуждающего излучения в ВКР при использовании гигантских импульсов наносекундной длительности составляла менее 3%.

При пикосекундном возбуждении ВРМБ отсутствовало, но при низких уровнях интенсивности накачки наблюдалось ВКРЛМ. Этот вид рассеяния имеет более низкий порог, чем ВКР на внутримолекулярных колебаниях воды, но меньший коэффициент усиления. Поэтому с увеличением энергии накачки в спектре рассеянного света сначала наблюдалось ВКРЛМ. После достижения порога ВКР на внутримолекулярной симметричной моде молекулы воды (3412 см^{-1}) интенсивность ВКР на этой моде быстро возрастала, а интенсивность ВКРЛМ уменьшалась. Когда эффективность преобразования ВКР на внутримолекулярной симметричной моде молекулы воды достигала 18%, ВКРЛМ уже не наблюдалось.

В данной работе представлены результаты исследования ВКР в лёгкой и тяжёлой воде при возбуждении ВКР пикосекундными лазерными импульсами лазера Nd:YAG ($\lambda = 532 \text{ нм}$) с использованием новых методов возбуждения ВКР, основанных на помещении исследуемой жидкости в пористые среды – фотонные кристаллы [13–15] и фотонные стёкла [16].

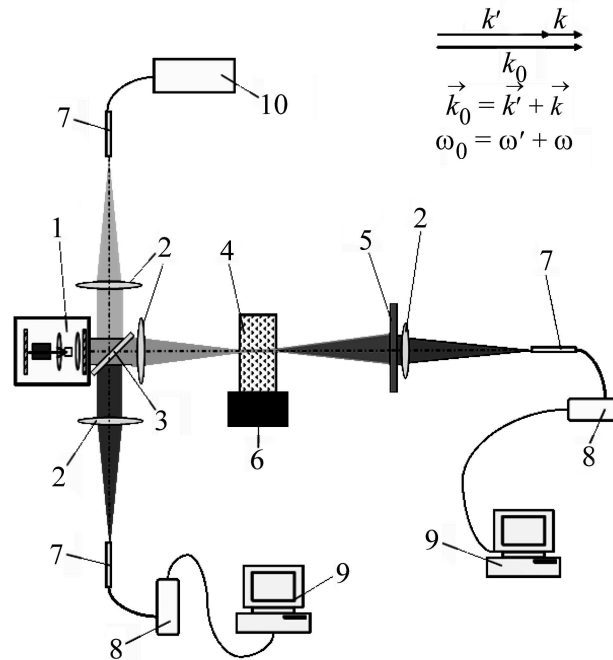


Рис. 1: Схема экспериментальной установки для исследования ВКР в воде при наносекундном лазерном возбуждении; 1 – импульсно-периодический лазер $YAG:Nd^{3+}$ с удвоением частоты генерации, 2 – линзы, 3 – полупрозрачная пластина, 4 – кювета с водой, 5 – абсорбционный фильтр, 6 – держатель, 7 – торец световода, 8 – волоконно-оптический спектрометр, 9 – компьютер, 10 – фотоприемник.

Для исследования спектров ВКР в лёгкой и тяжёлой воде использовалась экспериментальная установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 1. Лазерное излучение фокусировалось в кварцевой кювете с исследуемыми объектами: лёгкой водой (H_2O); тяжёлой водой (D_2O); пропитанной исследуемой жидкостью опаловой матрицей, т.е. глобулярным фотонным кристаллом, состоящим из плотноупакованных сферических глобул кремнезёма (SiO_2) диаметром 270 нм; плавающих в исследуемой жидкости полых тонкостенных кварцевых шариков микронных размеров; плотно уложенных в виде фотонного стекла в кювете с исследуемой жидкостью шаров из аморфного кварца с близкими диаметрами ($D = 2.3 \pm 0.2$ мм). Регистрация спектров ВКР проводилась с помощью волоконно-оптических полихроматоров (см. рис. 1) типа FSD8 с использованием многоэлементного приёмника в виде ПЗС-линейки при экспозициях 10–100 мс. Исследования ВКР проводились как в прямом (нуль-градусная геометрия рассеяния – “вперёд”), так и в обратном (180-градусная геометрия рассеяния – “назад”) направлениях.

При геометрии “вперёд” для ослабления возбуждающего излучения использовался абсорбционный светофильтр, сильно подавляющий возбуждающее излучение и практически без ослабления пропускающий сигнал ВКР на высоких частотах, соответствующих полностью симметричному внутримолекулярному колебанию с частотой $\nu_1(A_1) = 3440 \text{ см}^{-1}$ (в спектре спонтанного КР). При ВКР наблюдался стоксовый сигнал, для которого частота ω' комбинационного спутника меньше частоты ω_0 возбуждающего излучения (см. вставку на рис. 1).

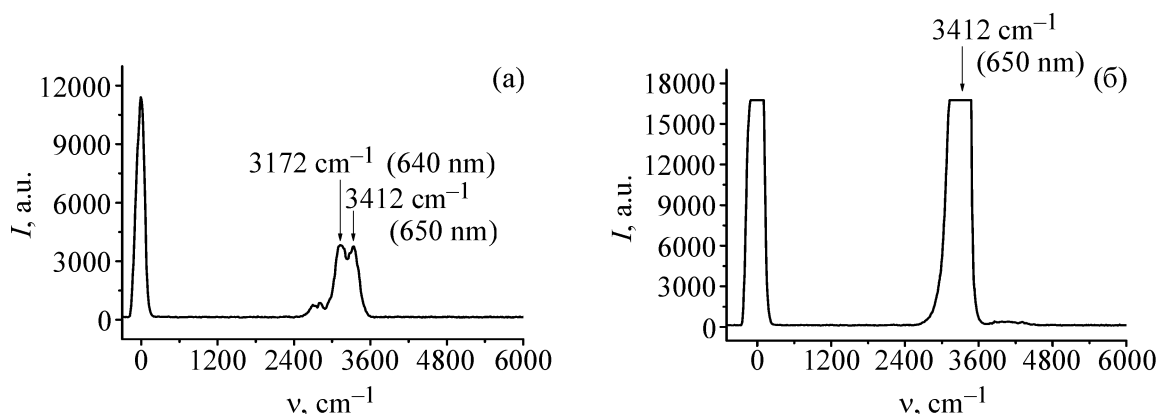


Рис. 2: Спектр ВКР в чистой воде без фотонного кристалла: энергия импульса возбуждающего излучения (а) – 1 мДж, (б) – 10 мДж.

Наблюдаемый спектр стоксова ВКР (без использования фотонных кристаллов и фотонных стёкол) в исходной (лёгкой) воде при двух режимах возбуждения приведен на рис. 2. Рис. 2(а) соответствует режиму возбуждения ВКР, близкому к пороговому. При этом в спектре ВКР обнаруживается несколько компонент в области частоты полностью симметричного валентного колебания $\nu_1(A_1)$. Рис. 2(б) соответствует режиму возбуждения, существенно превышающему пороговые значения интенсивности возбуждающего излучения. При этом в спектре ВКР обнаруживается узкая интенсивная линия с частотой 3412 см^{-1} .

На рис. 3 приведена схема установки для наблюдения ВКР в воде при наличии в кювете фотонного кристалла.

Возбуждающее излучение имело следующие параметры: длина волны – 532 нм, максимальная энергия – 10 мДж, длительность импульса – 60 пс, частота следования импульсов – 20 Гц. Лазерный пучок диаметром 8 мм фокусировался в слой вещества, непосредственно прилегающий к плоскости фотонного кристалла линзами с фокусным расстоянием от 100 до 200 мм.

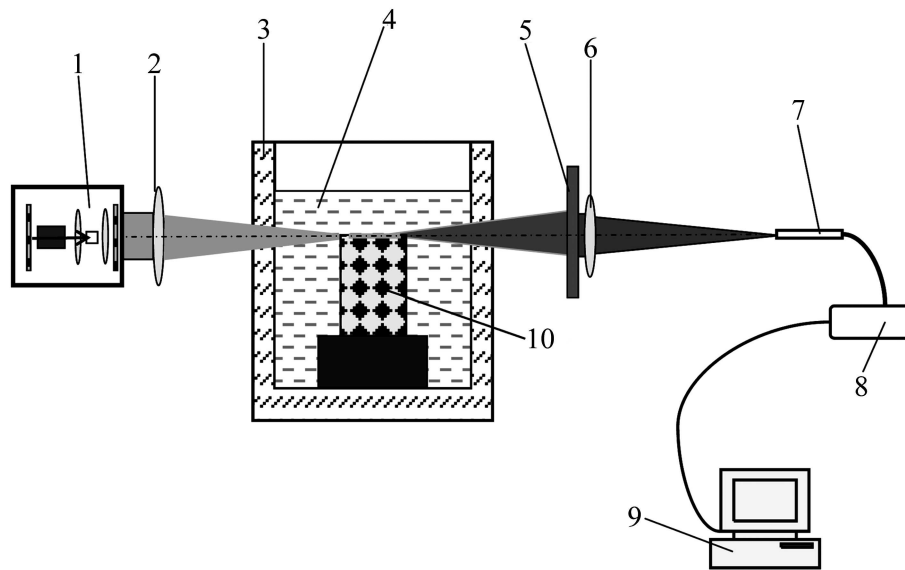


Рис. 3: Экспериментальная установка для исследования ВКР при возбуждении пикосекундными импульсами. 1 – лазер; 2, 6 – фокусирующие линзы; 3 – кювета; 4 – исследуемая жидкость; 5 – селективный фильтр; 7 – световод; 8 – миниспектрометр; 9 – компьютер; 10 – фотонный кристалл.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что можно существенно увеличить эффективность ВКР, вводя исследуемую жидкость, смачивающую кварц, в поры глобулярного фотонного кристалла – опаловой матрицы. При возбуждении ВКР в воде, находящейся в порах опаловой матрицы, излучением второй гармоники Nd:YAG лазера наблюдалось увеличение интенсивности ВКР для спектральной линии, соответствующей колебанию $\nu_1(A_1)$. Такой же эффект наблюдался для опаловой матрицы, пропитанной этанолом. Отметим, что аналогичный результат был получен ранее для ВКР в нитробензоле, заполнившем поры глобулярного фотонного кристалла при возбуждении наносекундными импульсами рубинового лазера [14, 15]. Однако под действием пикосекундного лазерного излучения с интенсивностью, превышающей порог ВКР в воде, происходило разрушение опаловой матрицы с выпадением в осадок наноглобул кремнезёма. В связи с этим при исследовании особенностей ВКР в воде, пропитавшей поры опаловой матрицы, фокусировка излучения осуществлялась вблизи поверхности фотонного кристалла (см. рис. 3). В том случае, когда лазерный луч возбуждающего излучения касался поверхности глобулярного фотонного кристалла (опаловой матрицы), помещённого в исследуемую жидкость, наблюдалось резкое увеличение эффективно-

сти преобразования возбуждающего излучения ВКР в воде и этаноле. Рис. 4((а), (б)) иллюстрирует характер изменения интенсивности и вида спектра ВКР в воде в этом случае (см. рис. 2). Порог ВКР при этом был на порядок ниже, чем в том случае, когда пучок лазера проходил в жидкости на большом расстоянии от поверхности фотонного кристалла. Эффективность ВКР для геометрии рассеяния, соответствующей рис. 3, возрастала в 10–20 раз по сравнению с эффективностью в однородной среде. Изменение вида спектра ВКР в воде с увеличением энергии накачки при этом иллюстрируется рис. 4((а), (б)): с увеличением энергии накачки интенсивность линии ВКР возрастает и возникают дополнительные полосы со стороны более высоких и более низких частот.

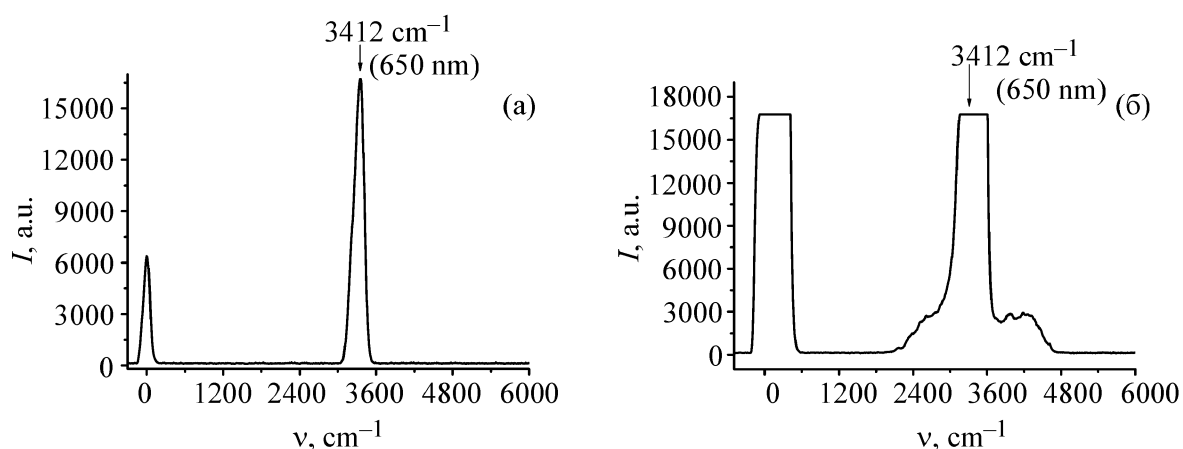


Рис. 4: Спектр ВКР в воде при близости направления лазерного луча к поверхности фотонного кристалла при меньшей (1 мДж – (а)) и при большей (10 мДж – (б)) энергии возбуждения. Интенсивность возбуждающего излучения ослаблялась селективным фильтром.

При введении в кювету с исследуемой водой полых кварцевых сфер микронных размеров, а также моноразмерных шариков аморфного кварца диаметром 2.3 нм (фотонного стекла) также наблюдалось увеличение интенсивности ВКР. Особенно резко этот эффект проявлялся вблизи границы фотонного стекла с однородной жидкостью.

На рис. 5 представлены спектры ВКР тяжелой (D_2O – рис. 5(а)) и лёгкой (H_2O – рис. 5(б)) воды, зарегистрированные при близких режимах возбуждения по схеме, представленной на рис. 1 (геометрия – “назад”).

Как видно из этого рисунка, при переходе от лёгкой воды к тяжёлой наблюдается сдвиг частоты ВКР от 3412 до 2451 cm^{-1} .

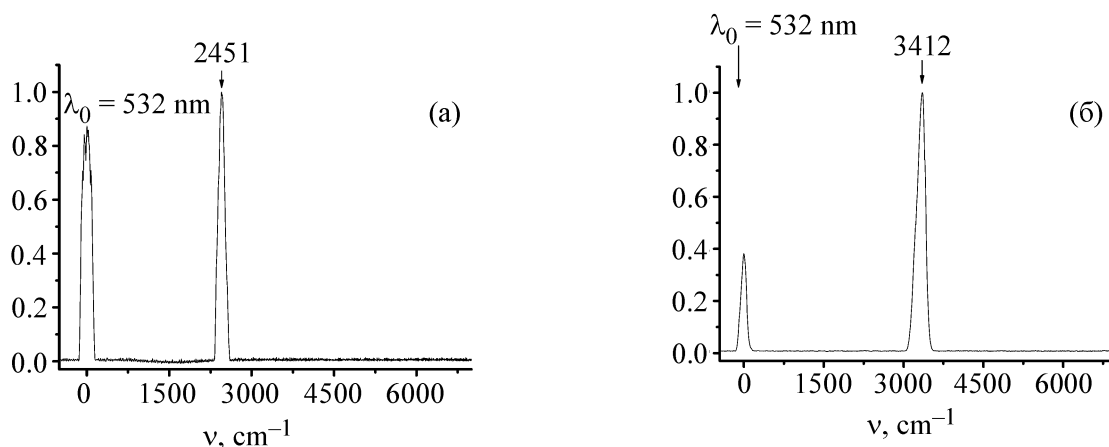


Рис. 5: Спектры ВКР при геометрии рассеяния “назад” (см. рис. 1), при возбуждении пикосекундными импульсами (532 нм) в тяжелой (а) и легкой воде (б).

На рис. 6 для сравнения со спектрами ВКР представлены полученные в работе [6] спектры спонтанного КР тяжелой воды и смесей тяжелой и легкой воды.

Как видно из этого рисунка, в смесях тяжелой и легкой воды проявляются интенсивные полосы, обусловленные валентными колебаниями $\nu_1(A_1)$. Частотный сдвиг наиболее интенсивной полосы КР в D_2O составляет 2520 см^{-1} , близкий к частотному положению максимума в спектре ВКР (2451 см^{-1}). Наблюдаемые отличия в частотах полносимметричной валентной моды тяжелой воды в спектрах спонтанного и вынужденного рассеяния (см. рис. 5(а) и б) можно объяснить проявлением резонанса Ферми, при котором частота обертона $2\nu_2(A_1)$ оказывается близкой к частоте $\nu_1(A_1)$ фундаментальной моды – полносимметричного валентного колебания тяжелой воды (см. рис. 6).

В области низких частот (см. вставку на рис. 6) проявляются полосы, обусловленные проявлением кластерных трансляционных ν_{h1} и либрационных ν_{l1} мод. Присутствие межмолекулярных мод либрационного и трансляционного типа в спектрах КР воды свидетельствует об образовании квазикристаллической сетки молекулярных кластеров, т.е. характеризует степень структурированности воды. Обращает на себя внимание появление дополнительной структуры вблизи возбуждающей линии в спектре вынужденного рассеяния для тяжелой воды (см. рис. 5(а)). Такой факт может быть связан с проявлением вынужденного рассеяния на межмолекулярных модах тяжелой воды.

Таким образом, нами установлено, что при введении жидкостей, смачивающих кварц, в опаловые матрицы с нанометровыми размерами глобул, а также в гетеро-

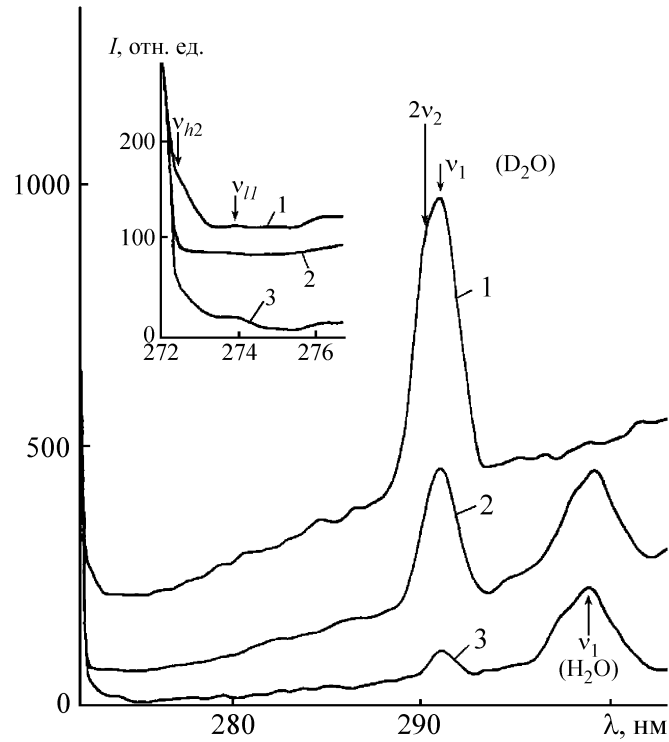


Рис. 6: Сравнение спектров спонтанного КР тяжелой воды (D_2O , кривая 1) и смесей тяжелой и легкой воды (кривая 2 – 50% D_2O , кривая 3 – 5% D_2O). Возбуждение линией лазера на парах меди (составная частота линий генерации 510.6 и 578.2 нм) 271.2 нм [6].

генные кварцевые структуры, состоящие из тонкостенных кварцевых сфер микронного размера или в поры глобулярного фотонного стекла, сформированного из плотноупакованных моноразмерных шариков кварца миллиметрового размера, резко понижается порог ВКР в соответствующей жидкости и увеличивается коэффициент преобразования пикосекундного возбуждающего лазерного излучения в сигнал ВКР. Особое значение этот эффект имеет для лёгкой и тяжёлой воды, так как низкая добротность ВКР-активной моды этих жидкостей в обычных условиях (для однородных сред) требует использования большой плотности мощности возбуждающего излучения, близкой к значениям, характерным для электрического пробоя и возникновения искры.

Существенные отличия в частотах полносимметричной валентной моды $\nu_1(A_1)$ соответствующей молекулы для лёгкой (3412 см^{-1}) и тяжёлой воды (2451 см^{-1}) открывают возможность для осуществления контроля изотопического состава воды на основе использования явления ВКР.

Отметим также, что для понижения порога ВКР в воде представляется целесообразным понижением температуры исследуемой среды и переход от жидкого состояния к твёрдому с использованием в качестве охлаждающего реагента жидкого азота или жидкого гелия. При этом добротность ВКР-активной моды должна существенно возрасти. Возбуждение ВКР в тяжёлом льде позволит создать условия для локального неравновесного повышения колебательной температуры молекул D_2O с возможностью фотолиза этой молекулы с выделением тяжёлого водорода, а при более высоких значениях интенсивности возбуждающего излучения – к формированию неравновесной высокотемпературной дейтериевой плазмы, представляющей интерес для лазерного термоядерного синтеза [17].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 10-02-00293, 11-02-00164, 11-02-12092, 12-02-00491, 12-02-90422, 12-02-90021, 12-02-90025), Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф10Р-200).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Р. В. Вуд, Nature **133**, 106 (1934).
- [2] Р. К. Narayanasvamy, Proc. Indian Acad. Sci. A **27**, 3 (1948).
- [3] G. E. Walrafen, J. Chem. Phys. **40**, 3249 (1964).
- [4] Т. Dolenko, I. Churina, V. Fadeev, S. Glushkov, J. of Raman Spectroscopy, **31**, 863 (2000).
- [5] С. А. Буриков, Т. А. Доленко, С. В. Пацаева, В. И. Южаков, Вода: химия и экология, № 1, 31 (2010).
- [6] В. С. Горелик, П. П. Свербиль, В монографии “Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия”. Коллективная монография, 2004 (Томск, Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2004), с. 85.
- [7] V. S. Gorelik, P. P. Sverbil, Journal of Russian Laser Research, **26**, 42 (2005).
- [8] Г. И. Зацепина, *Физические свойства и структура воды* (М., Изд-во МГУ, 1987).
- [9] Е. А. Ефимова, Ю. С. Ковалев, С. И. Тютюнников, Письма в ЭЧАЯ **44**, 99 (2008).
- [10] O. Rahn, M. Maier, W. Kaiser, Opt. Comm. **1**, 109 (1969).
- [11] N. V. Tcherniega, A. I. Sokolovskaya, A. D. Kudryavtseva, et al., Optics Communications **181**, 197 (2000).

- [12] A. D. Kudryavtseva, A. N. Baranov, A. I. Sokolovskaya, et al., Proc SPIE, **4199**, 59 (2000).
- [13] V. S. Gorelik, Optics of Globular Photonic Crystals. Laser Physics, **18**(12), 1479 (2008).
- [14] V. S. Gorelik, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **49**, 33007-p9 (2010).
- [15] V. S. Gorelik, A. D. Kudryavtseva, V. A. Orlovich, et al., JRLR **32**, 277 (2011).
- [16] В. С. Горелик, Ю. П. Войнов, Л. И. Злобина, П. П. Свербиль, Российский химический журнал, **56**(1–2), 5 (2012).
- [17] Н. В. Чернега, А. Д. Кудрявцева, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 7, 23 (2009).

Поступила в редакцию 15 января 2013 г.