

УДК 535.36

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ВОДЕ В ОБЛАСТИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В. А. Бабенко, А. А. Сычев

Изучен частотно-угловой спектр нелинейного рассеяния света в воде в диапазоне второй оптической гармоники излучения пикосекундного Nd^{B+} YAG лазера. Показано, что это рассеяние происходит по механизму четырехфотонного взаимодействия волн. В результате статистической обработки спектров четырехфотонного рассеяния в режиме коллинеарного взаимодействия в них выявлена структура, сопоставляемая с частотой инфракрасного излучения, обусловленного колебаниями кластерных комплексов молекул воды.

Ключевые слова: молекулярные комплексы, нелинейное рассеяние света, либрационные колебания молекул, вода.

Аномальные свойства воды в значительной степени связаны со способностью молекул воды образовывать молекулярные комплексы, главным образом, за счет водородной связи между молекулами. Наличие такой связи приводит к возникновению в спектрах поглощения воды либрационной полосы ИК поглощения ($\nu \leq 1000 \text{ см}^{-1}$), обусловленной трансляцией и колебаниями молекулярных групп друг относительно друга.

На рис. 1 приведена часть спектра поглощения воды (по данным работы [1]), а именно, спектр либрационных полос ИК поглощения воды (так называемая низкочастотная минорная L_1 полоса и высокочастотная мажорная L_2 полоса) в зависимости от частоты ($\nu = 1/\lambda$), выраженной в обратных сантиметрах. Из него следует, что полученный традиционным методом спектр ИК поглощения воды не отчетливо выявляет структуру дипольно-активных колебаний молекулярных кластеров (комплексов). Вместе с тем, создав условия принудительной раскачки таких межмолекулярных колебаний посредством когерентного возбуждения, можно ожидать возникновения в среде когерентного инфракрасного излучения. Такую возможность выявить структуру этих

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: sychev4@yandex.ru.

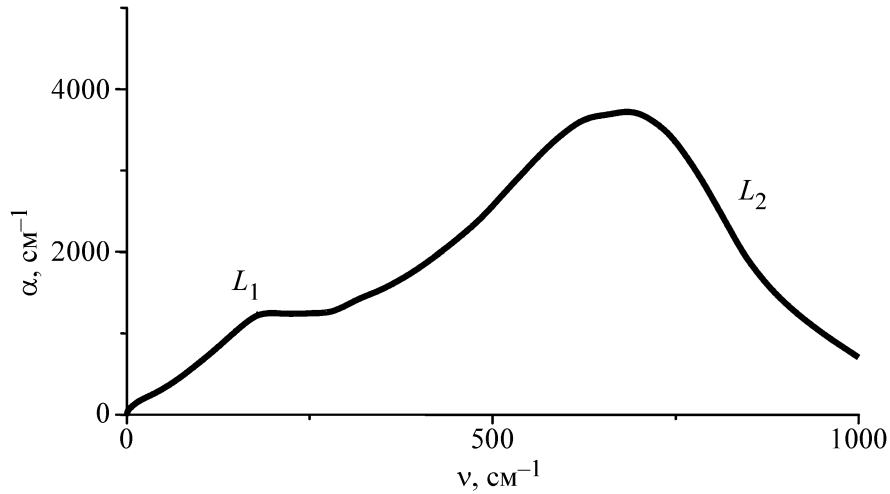


Рис. 1: Инфракрасный спектр поглощения воды при 25°С.

дипольно-активных либрационных колебаний, как было показано в наших работах [2, 3], предоставляет методика исследования нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники лазерного излучения. Одним из возможных процессов, приводящих к излучению в этой области, может быть процесс четырехфотонного параметрического рассеяния [4] по типу взаимодействия волновых векторов $2\mathbf{K}_0 = \mathbf{K}_s + \mathbf{K}_e$, ($2\nu_0 = \nu_s + \nu_e$), как показано на рис. 2.

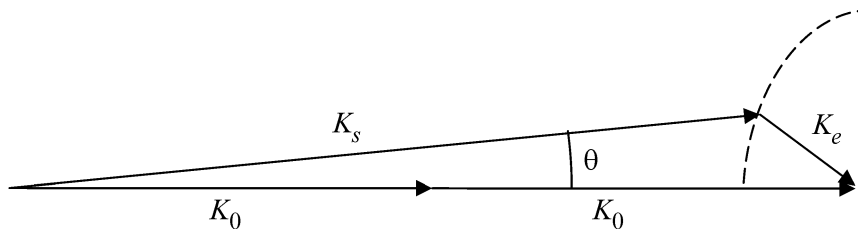


Рис. 2: Векторная диаграмма взаимодействия волн по типу $2K_0 = K_s + K_e$ в режиме фазового синхронизма.

Целью настоящей работы было установление и исследование данного типа рассеяния в воде. Такое взаимодействие в среде, обладающей нелинейностью третьего порядка, описывается спектральной компонентой нелинейной поляризации при наличии лазерного излучения на частоте ν_0 и когерентного инфракрасного излучения на частоте ν_e

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

где ν_s и ν_e – частоты сигнальной и “холостой” волн ($\nu_s > \nu_e$ и $\nu_e < \nu_0$). При этом в ряде

случаев когерентное инфракрасное излучение (“холостая” волна) может возникать в результате установления процесса вынужденного комбинационного рассеяния на ВКР активных колебаниях молекул среды [5].

Схема регистрации излучения четырехфотонного параметрического рассеяния показана на рис. 3.

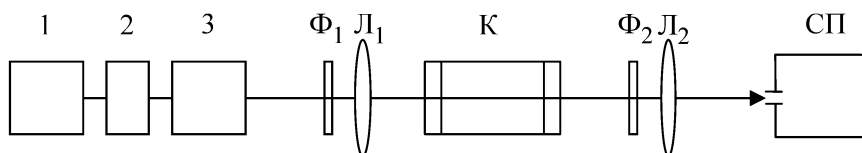


Рис. 3: Схема экспериментальной установки. 1 – пикосекундный $Nd^{3+}YAG$ лазер, 2 – электрооптический затвор на кристалле $DKDP$, 3 – оптический усилитель УКИ, К – кювета с водой, СП – спектрограф, (L_1 , L_2) – линзы, (Φ_1 , Φ_2) – фильтры.

В качестве лазерного источника излучения использовался $Nd^{3+}YAG$ лазер с пассивной синхронизацией мод (1), работающий в режиме разгрузки потерь резонатора, описанном в нашей работе [6]. Длительность импульсов излучения лазера контролировалась с помощью скоростного фоторегистратора (на схеме не показан) с временным разрешением 6 пикосекунд. Одиночный ультракороткий световой импульс (УКИ) излучения этого лазера длительностью 20 пикосекунд с длиной волны $\lambda = 1.064$ мкм с помощью электрооптического затвора (2) выделялся из цуга импульсов и усиливался в усилителе (3) до энергии ≤ 10 мДж. Далее излучение лазерного импульса выделялось фильтром Φ_1 и направлялось на линзу L_1 с фокусным расстоянием $F = 10$ см. Исследуемая картриджная вода помещалась в кювету К длиной 20 мм. Излучение, возникающее в воде, затем с помощью линзы L_2 направлялось на входную щель спектрографа СП со спектральным разрешением 7 см^{-1} . При этом излучение самого лазерного импульса ($\lambda = 1.064$ мкм) отсекалось фильтром Φ_2 , который пропускал только излучение в спектральном диапазоне 400–900 нм.

Таким образом, спектрограф мог регистрировать излучение, соответствующее параметрическому взаимодействию типа $2K_0 = K_s + K_e$, в области второй оптической гармоники лазерного излучения. Параметрический характер такого излучения, выходящего из воды, можно было установить по анализу его углового характера в зависимости от частоты. Исходя из диаграммы этого взаимодействия (рис. 2) видно, что для реализации фазированного углового параметрического взаимодействия необходимо обеспечить достаточно большой поперечный размер пучка накачки. Этого легко достичь, снимая

данный тип рассеяния в расходящемся пучке. Для этого линза L_1 устанавливалась так, чтобы фокальная перетяжка пучка находилась за пределами входной стенки кюветы, а внутри кюветы пучок оказывался слабо расходящимся. При этом линза L_2 устанавливалась так, чтобы входная щель спектрографа находилась в ее фокусе. Это позволило снять спектрально-угловую зависимость нелинейного рассеяния в воде в области второй оптической гармоники лазерного излучения. Приведенная картина на рис. 4 иллюстрирует эту спектрально-угловую зависимость взаимодействия типа $2\mathbf{K}_0 = \mathbf{K}_s + \mathbf{K}_e$.

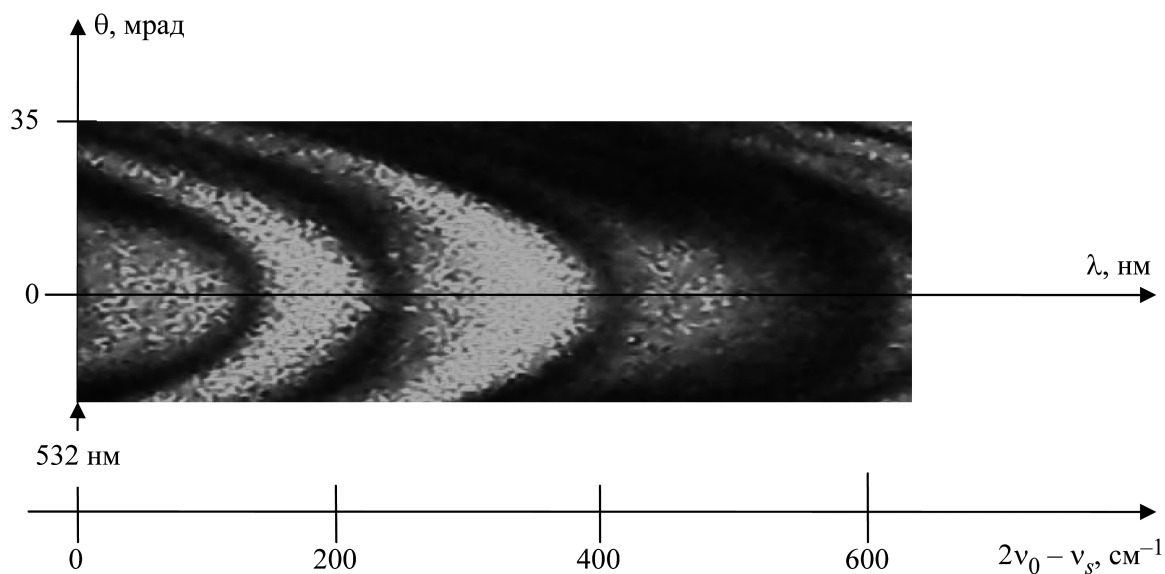


Рис. 4: Частотно-угловой спектр четырехфотонного параметрического рассеяния лазерного излучения ($\lambda = 1064$ нм) в воде, снятого в области его второй оптической гармоники ($\lambda = 532$ нм) (широкий пучок). Внизу по горизонтальной оси приведено значение частотной расстройки рассеянного излучения с частотой ν_s относительно частоты второй гармоники лазерного излучения $2\nu_0$, ($\nu_e = 2\nu_0 - \nu_s$).

Отчетливо видно, что с ростом угла нелинейного рассеяния θ частота сигнальной волны монотонно увеличивается, что согласуется с диаграммой взаимодействия, показанной на рис. 2 и, тем самым, свидетельствует о параметрическом характере такого нелинейного рассеяния. Такая частотно-угловая зависимость наблюдалась как в стоксовой области ($\nu_s < 2\nu_0$) относительно частоты второй оптической гармоники при малой интенсивности лазерного излучения с частотой ν_0 , так и в антистоксовой области ($\nu_s > 2\nu_0$) при большой интенсивности волны накачки. Анализ экспериментальных результатов свидетельствовал о том, что уширение лазерного пучка создавало благо-

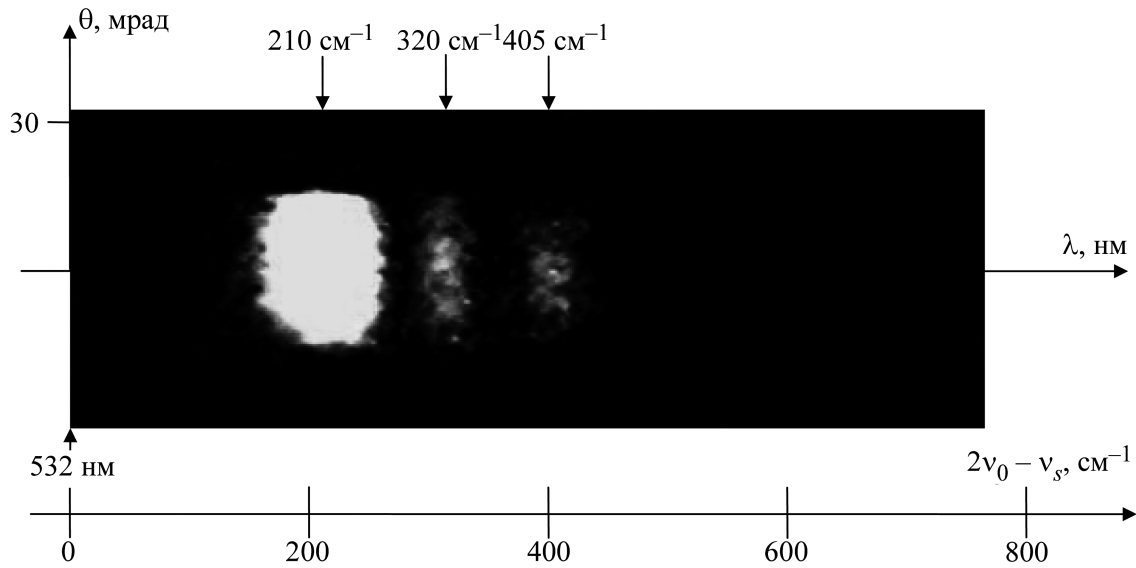


Рис. 5: Частотно-угловой спектр четырехфотонного параметрического рассеяния в области второй оптической гармоники ($\lambda = 532$ нм), зарегистрированный в отдельной вспышке. Данный спектр соответствует случаю коллинеарного взаимодействия волн (узкий пучок).

приятные условия для реализации углового синхронизма. Кроме этого, реализации углового синхронизма с подобной частотно-угловой зависимостью способствовал фактор нормальной дисперсии ($dn/d\nu_s$) > 0 , присущей большинству веществ в видимой области и, в частности, воде, а также обратной зависимости ($dn/d\nu_e$) < 0 , для воды в области частот инфракрасной “холостой” волны ($\nu_e < 800$ см $^{-1}$).

Вместе с тем, наличие углового синхронизма, как следует из рис. 4, предопределяет довольно сложную зависимость угла θ параметрически рассеянного излучения от волновых векторов сигнальной и холодной волн, которая следует из условия одновременного выполнения закона сохранения энергии и импульса при рассматриваемом параметрическом процессе ($2\nu_0 = \nu_s + \nu_e$; $2\mathbf{K}_0 = \mathbf{K}_s + \mathbf{K}_e$). При малых θ она имеет следующий вид:

$$\theta^2 = (K_e + K_s - 2K_0)(K_e - K_s + 2K_0)/2K_0K_s.$$

Спектрально-угловая картина, показанная на рис. 4, демонстрирует частотно-угловую зависимость рассеянного излучения, полученного в результате увеличения поперечного сечения пучка и высокой интенсивности накачки.

Напротив, при уменьшении сечения пучка накачки, когда фокальная перетяжка

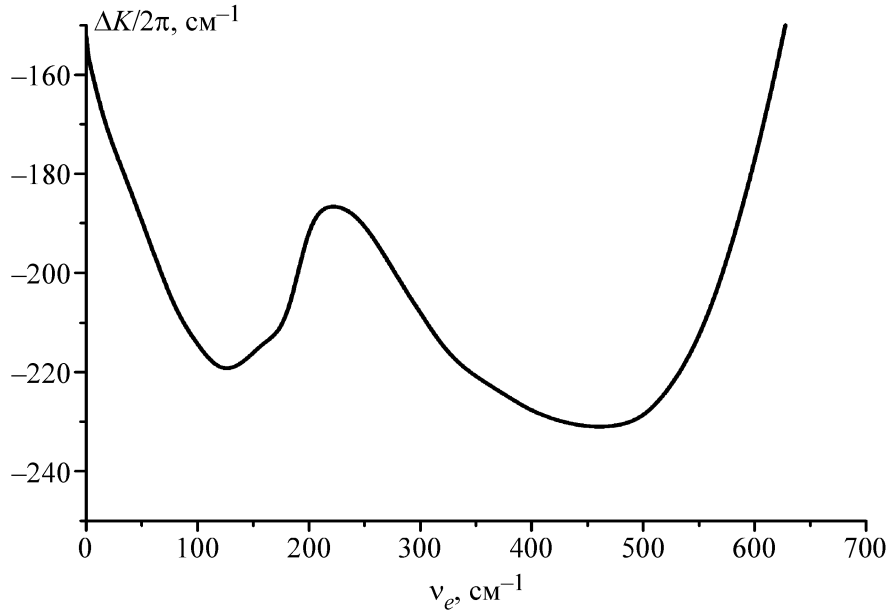


Рис. 6: Частотная зависимость фазовой расстройки $\Delta\mathbf{K} = 2\mathbf{K}_0 - (\mathbf{K}_s + \mathbf{K}_e)$ коллинеарного четырехфотонного параметрического взаимодействия волн типа $2\mathbf{K}_0 = \mathbf{K}_s + \mathbf{K}_e$ в воде (по данным работы [1]), ($\nu_e = 2\nu_0 - \nu_s$).

пучка перемещалась в центр кюветы, а также при работе в пороговых условиях, характерные “дуги” в спектрально-угловой картине излучения исчезали. Это продемонстрировано на рис. 5, на котором показан частотно-угловой спектр излучения нелинейного рассеяния в области второй оптической гармоники лазерного излучения, полученный в отдельной вспышке. Уменьшение расходимости четырехфотонного параметрического рассеяния указывало на то, что в области узкой фокальной перетяжки пучка, по-видимому, реализовывался режим коллинеарного взаимодействия волн. В этом случае угловой синхронизм не реализовывался в силу узости лазерного пучка и процесс четырехфотонного параметрического рассеяния осуществлялся по схеме коллинеарного взаимодействия, при котором все участвующие в процессе волны имели одинаково направленные волновые вектора. На этом рисунке стрелками показаны также максимумы в структуре спектра рассеяния для данной реализации.

На рис. 6 приведена частотная зависимость фазовой расстройки четырехфотонного параметрического рассеяния в режиме коллинеарного взаимодействия в воде по типу $2\mathbf{K}_0 = \mathbf{K}_s + \mathbf{K}_e$. Из нее следует, что в приведенном спектральном диапазоне либрационных колебаний молекул воды ($0 < \nu_e < 800 \text{ cm}^{-1}$) точный коллинеарный фазовый синхронизм отсутствует, и реализация четырехфотонного параметрического взаимодей-

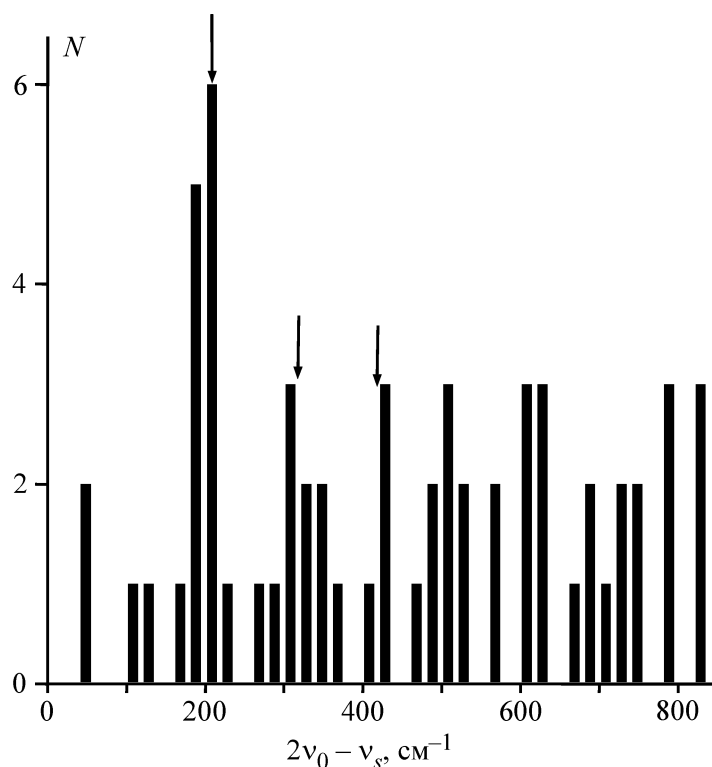


Рис. 7: Зарегистрированная гистограмма числа реализаций N частот ν_s максимумов структуры спектров нелинейного рассеяния сигнальной волны относительно частоты второй оптической гармоники $2\nu_0$ ($\lambda = 532$ нм) лазерного излучения (в масштабе частот $\nu_e = 2\nu_0 - \nu_s$). Интервал выборки частот и статистического усреднения составлял $\Delta\nu = 20$ см $^{-1}$.

ствия была возможна только за счет большого коэффициента усиления параметрического рассеяния.

На рис. 7 приведена гистограмма частот максимумов структуры спектров нелинейного рассеяния при коллинеарном взаимодействии в масштабе частот $\nu_e = 2\nu_0 - \nu_s$, обработанной по большому числу вспышек.

Регистрация спектров производилась по вспышкам с энергией возбуждения четырехфотонного рассеяния, незначительно превышающей порогового значения. Фактически это распределение отражает вероятность возникновения когерентного инфракрасного излучения, возникающего при четырехфотонном параметрическом рассеянии с частотой ν_e , соответствующей либрационной полосе колебаний молекулярных комплексов воды. Отчетливо видна структура в этом распределении. На рис. 7 стрелками обозначены частоты максимумов спектра нелинейного рассеяния для одной из реали-

заций, показанной на рис. 5. Особенно выделенными оказываются частоты в области $\nu_e \sim 200 \text{ см}^{-1}$, соответствующих “растягивающим” колебаниям по линии водородной связи молекулярных комплексов воды [7, 8]. Результат статистической обработки показал также, что помимо указанных колебаний обнаруживаются характерные частоты колебаний в низкочастотной области либрационной полосы с частотами (50 см^{-1} , 310 см^{-1} , 420 см^{-1} , 500 см^{-1} , 620 см^{-1} и т.д.).

Работа выполнена в рамках программы ОФН РАН “Фундаментальная оптическая спектроскопия и её приложения”.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. М. Золотарев, В. А. Демин, Оптика и спектроскопия **43**(2), 271 (1977).
- [2] В. А. Бабенко, А. А. Сычев, Квантовая электроника **39**(10), 938 (2009).
- [3] В. А. Бабенко, А. А. Сычев, Квантовая электроника **42**(9), 839 (2012).
- [4] A. Penzkofer, A. Laubereau, W. Kaiser, Physical Review Letters **31**(14), 863 (1973).
- [5] V. S. Gorelik, A. D. Kudryavtseva and N. V. Tcherniega, Journal of Russian Laser Research **27**, 81 (2006).
- [6] V. A. Babenko, A. A. Sychev, Journal of Russian Laser Research **20**, 478 (1999).
- [7] G. E. Walrafen, Journal of Chemical Physics **40**(11), 3249 (1964).
- [8] G. E. Walrafen, Journal of Chemical Physics **47**(1), 114 (1967).

Поступила в редакцию 24 апреля 2014 г.