

ЧЕТЫРЕХФОТОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРЫЛА ЛИНИИ РЭЛЕЯ ЖИДКОЙ ВОДЫ ВБЛИЗИ 0 °С

А.Ф. Бункин, А.А. Нурматов

Впервые получены спектры крыла линии Рэлея переохлажденной жидкой воды с помощью четырехфотонной поляризационной спектроскопии (ЧПС). Обнаружено уменьшение вклада в сигнал ЧПС от узкой части крыла в области температур ниже 0 °С.

В данной работе получены спектры крыла линии Рэлея (КЛР) переохлажденной жидкой воды с помощью четырехфотонной поляризационной спектроскопии (ЧПС). Результаты первых экспериментов по регистрации спектров КЛР с помощью ЧПС в различных жидкостях, в том числе в жидкой воде, опубликованы в работах /1, 2/. Однако в /1, 2/ в силу ряда технических трудностей минимальная температура, при которой удалось получить сигнал ЧПС, составила 2,5 °С. Регистрация спектров КЛР переохлажденной воды при высоком отношении сигнал/шум, характерном для ЧПС, представляет большой интерес с точки зрения изучения процессов релаксации анизотропии в ассоциированных жидкостях, что в свою очередь важно для понимания природы жидкого состояния.

Схема установки и методики измерений описаны в /1, 3/. Использованный метод аналогичен спектроскопии оптического эффекта Керра, индуцированного колебательным резонансом /4, 5/, когда сигнал на частоте $\omega_2 = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$ возникает при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ вблизи частоты Ω_R — комбинационно-активного резонанса среды. В данном случае $\omega_1 - \omega_2$ сканируется вблизи нулевых частотных отстроек, захватывая область бриллюэновских и рэлеевских резонансов.

Регистрируемый сигнал имеет вид: $I_3 \sim | \chi^{(3)NR} + \chi^{(3)R} |^2 I_1^2 I_2^2 l^2$, где $\chi^{(3)NR}$ и $\chi^{(3)R}$ — нерезонансная и резонансная части кубической восприимчивости исследуемой среды, I_1, I_2 — интенсивности волн накачки с частотами ω_1, ω_2, l — длина области пересечения волн накачки. Уровень сигнала, как всегда в четырехфотонной спектроскопии, значительно превосходил сигнал спонтанного рассеяния в крыле линии Рэлея и составлял $10^{12} - 10^{13}$ фотонов за импульс.

Эксперименты проводились в дважды дистиллированной, деионизованной воде, охлаждаемой жидкостным термостатом. Контроль температуры осуществлялся калиброванным терморезистором (в области взаимодействия волн) и ртутным термометром. Температура воды изменялась в диапазоне +5 °С — -1 °С и контролировалась с точностью 0,1 °С.

Зарегистрированные спектры представлены на рис. 1 (диапазон температур +3,5 °С — -1 °С). Ширина аппаратной функции спектрометра $2 \Gamma_{ар} \approx 0,7 \text{ см}^{-1}$, значительно превосходя ширину резонанса Бриллюэна Γ_B ($\Gamma_{ар} \approx 60 \text{ ГВ}$), оставалась примерно в 5 раз уже центрального пика КЛР жидкой воды. По этой причине в центре спектров рис. 1 возникает пик с шириной, равной $2 \Gamma_{ар}$. Особенности на крыльях спектров связаны с вкладом узкой части КЛР жидкой воды /1/.

Из рис. 1а, б видно, что при уменьшении температуры от 3,5 до 0 °С вклад в сигнал узкой части КЛР возрастает приблизительно в 1,5 раза, что свидетельствует об усилении процессов комплексообразования в жидкой воде вблизи 0 °С. В области $T < 0$ °С (рис. 1в, г) вклад в сигнал от узкой части КЛР уменьшается примерно в 2 раза при охлаждении от 0 до -1 °С. Это связано, по-видимому, с уменьшением флуктуаций водородной связи и возникновением долгоживущих комплексов в переохлажденной воде, появление которых при $T < 0$ °С ранее наблюдалось методами спонтанного комбинационного рассеяния света /6/ и рассеяния рентгеновских лучей /7/.

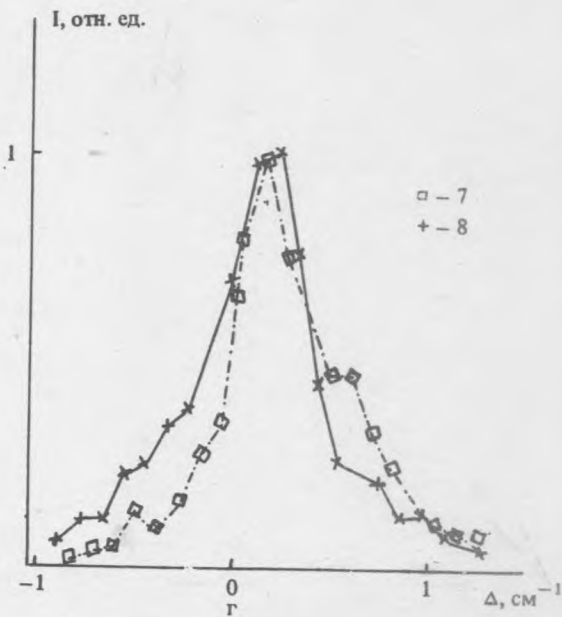
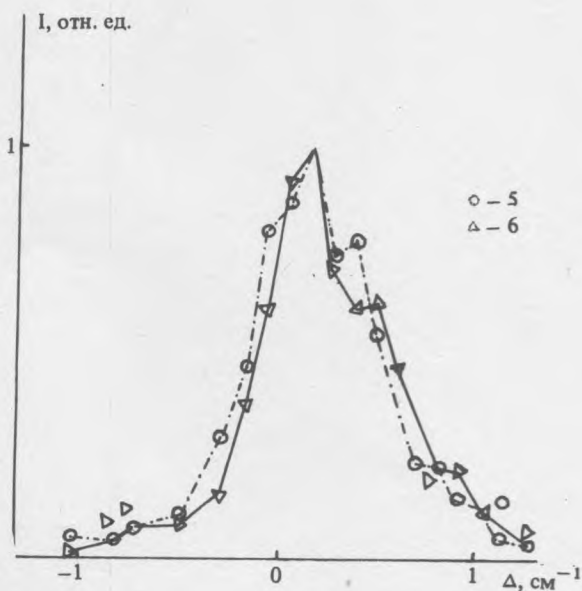
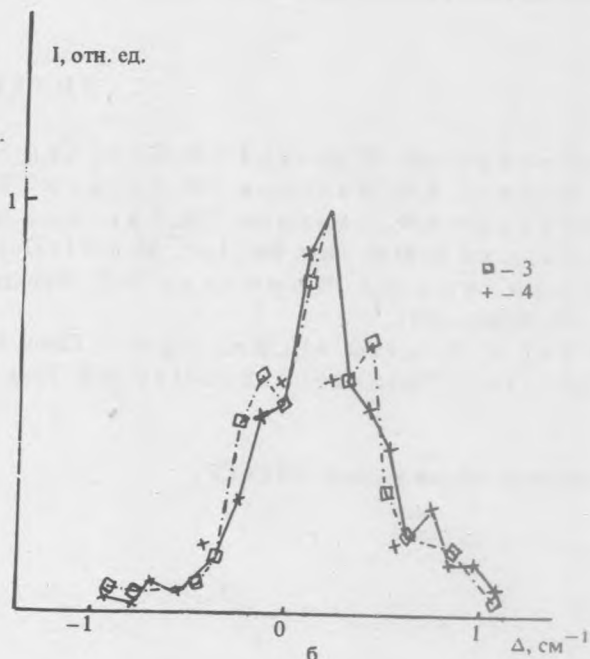
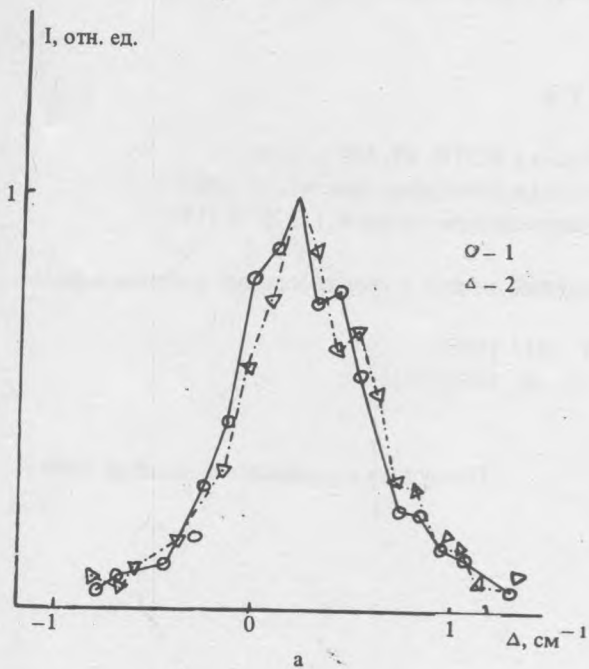


Рис. 1. Спектры ЧПС жидкой воды в интервале температур $+3,5^{\circ}\text{C} - -1^{\circ}\text{C}$: 0°C (1), $1,7^{\circ}\text{C}$ (2), $2,7^{\circ}\text{C}$ (3), $3,4^{\circ}\text{C}$ (4), 0°C (5), $-0,4^{\circ}\text{C}$ (6), $-0,7^{\circ}\text{C}$ (7), $-0,9^{\circ}\text{C}$ (8). По оси ординат отложен сдвиг частоты $\Delta = (\omega_1 - \omega_2)/2\pi\text{с}$.

Таким образом, применение ЧПС для регистрации спектров КЛР позволяет эффективно контролировать динамику процессов комплексообразования в жидкостях, образующих ассоциаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бункин А.Ф., Мальцев Д.В., Сурский К.О. Письма в ЖЭТФ, **47**, 565 (1988).
2. Бункин А.Ф., Мальцев Д.В., Сурский К.О. Оптика и спектроскопия, **67**, 67 (1989).
3. Бункин А.Ф., Мальцев Д.В., Сурский К.О. Квантовая электроника, **15**, 1876 (1988).
4. Heiman D. et al. Phys. Rev. Lett., **36**, 189 (1976).
5. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М., Наука, 1981.
6. Yeh Y., Bilgram J.H., Kanzig W. J. Chem. Phys., **77**, 2317 (1982).
7. Bosio L., Teixeira J., Stanley H.E. Phys. Rev. Lett., **46**, 597 (1981).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 6 декабря 1989 г.