

## 20 Спонтанное и вынужденное комбинационное рассеяние света в протиевой и дейтериевой воде \*

© В.С. Горелик<sup>1,2</sup>, Dongxue Bi<sup>2</sup>, Ю.П. Войнов<sup>1</sup>, А.И. Водчиц<sup>3</sup>, В.А. Орлович<sup>3</sup>, А.И. Савельева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
105005 Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
220072 Минск, Беларусь

e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Поступила в Редакцию 20.11.2018 г.

В окончательной редакции 12.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Выполнено сопоставление спектров комбинационного рассеяния для различных проб протиевой и дейтериевой воды. Регистрация спектров была проведена с использованием волоконно-оптической методики и малогабаритного спектрометра BWS465-785H. Возбуждение спектров спонтанного комбинационного рассеяния осуществлялось с помощью непрерывного лазера с длиной волны 785 nm. Наблюдались существенные различия низкочастотных спектров комбинационного рассеяния от разных проб воды, объясняемые присутствием структурных изменений и примесей в анализируемых пробах. Зарегистрированы спектры вынужденного комбинационного рассеяния в протиевой и дейтериевой воде при возбуждении пикосекундными лазерными импульсами с длиной волны 532 nm. Обнаружено наличие низкочастотных спутников в спектре вынужденного комбинационного рассеяния, свидетельствующих о структурировании воды, обусловленном формированием кластеров, состоящих из нескольких молекул.

DOI: 10.21883/OS.2019.06.47771.51-19

### Введение

Вода является важным компонентом биосферы, структура и молекулярный состав которого играют большую роль в процессах жизнедеятельности биообъектов. Молекулярная структура воды обусловлена строением ее молекул, а также формированием так называемого дальнего порядка, приводящего к образованию микрокластеров и пространственно организованной „сетки“ [1–5]. При введении в воду различных объектов в виде растворенных компонентов или частиц, находящихся во взвешенном состоянии, молекулярная структура воды может существенно видоизменяться [6]. Изменение структуры непосредственно отражается на качестве воды, что, в свою очередь, может приводить к различным дисфункциям в живых организмах [7]. Изучение свойств и тестирование качества воды является необходимым условием для нормального здорового существования.

Эффективными средствами анализа молекулярного состава и структуры являются оптические методы, в частности спектроскопия спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния [8–11]. Особый интерес для биосферы представляет дейтериевая вода ( $D_2O$ ), присут-

ствие которой в организмах приводит к существенным изменениям процессов метаболизма, подавлению ферментативных реакций и клеточного роста [12]. Дейтериевая вода применяется в качестве изотопного индикатора в химии и биологии, а также для обнаружения нейтронов в астрофизике и физике элементарных частиц. Такая вода обладает способностью замедления скорости нейтронных пучков, что имеет большое значение для реализации процессов термоядерного синтеза. Присутствие дейтериевой воды устанавливается в результате анализа соответствующих спектров спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) [13]. Новые возможности для исследования физических свойств воды открываются при наблюдении процессов вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в протиевой и дейтериевой воде.

Ранее спектры СКР в воде изучались в работах [14–18]. При этом исследовалась главным образом область высоких частот ( $2800–3500\text{ cm}^{-1}$ ). В работах [11,19–22] были обнаружены также комбинационные полосы, соответствующие кластерным модам: трансляциям и либрациям молекул протиевой воды. ВКР в протиевой воде изучалось в работе [23]. При этом анализировались спектры в области высокочастотной полносимметричной моды с частотой  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Спектры поглощения в дейтериевой воде исследовались в работе [24] в диапазоне частот  $4000–8000\text{ cm}^{-1}$ . При этом обнаружили полосы, соответствующие обертонам переходам молекулы  $D_2O$ . В работе [25] исследовалось

\* The 22nd Annual Conference Saratov Fall Meeting 2018 (SFM'18): VI International Symposium „Optics and Biophotonics“ and XXII International School for Junior Scientists and Students on Optics, Laser Physics & Biophotonics, September 24–29, 2018, Saratov, Russia.  
<https://www.sgu.ru/structure/fiz/saratov-fall-meeting/previous-conferences/saratov-fall-meeting-2018>

ВКР в  $D_2O$  при возбуждении наносекундными импульсами второй оптической гармоники лазера Nd:YAG. При этом конкурирующим с процессом ВКР является вынужденное рассеяние Манделъштама–Бриллюэна. Возбуждение ВКР в дейтериевой воде пикосекундными лазерными импульсами было выполнено в работе [26]. При этом длительность импульсов возбуждающего излучения составляла 5–6 ps. Вследствие малой длительности таких импульсов и самофокусировки излучения наблюдаемый спектр ВКР имел вид континуума со слабо выраженным пиком интенсивности на частоте полностью симметричного валентного колебания.

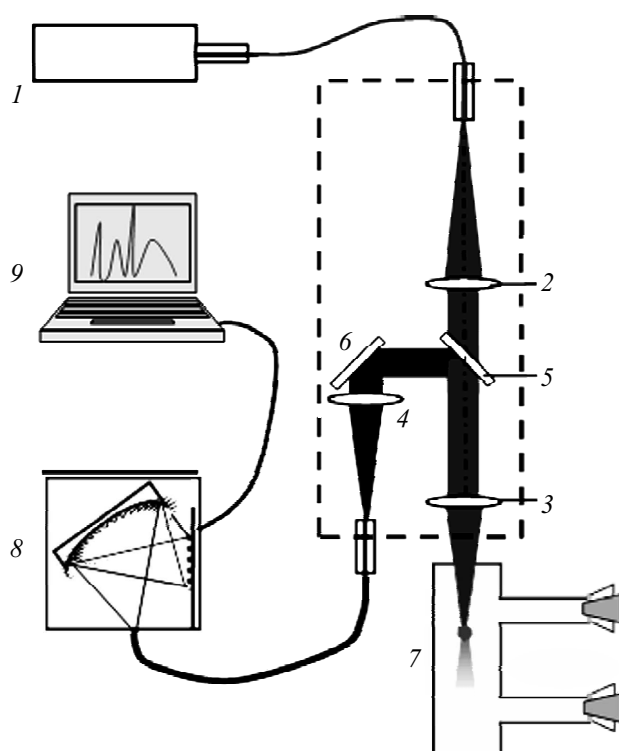
В настоящей работе ставилась задача исследования закономерностей в спектрах СКР и ВКР в протиевой и дейтериевой воде в широкой области спектра, включая низкочастотный диапазон. ВКР в протиевой и дейтериевой воде наблюдалось при возбуждении лазерными импульсами длительностью 60 ps, т.е. на порядок превышающими длительность импульсов, используемых в работе [26]. Это обеспечило отсутствие континуализации наблюдаемых спектров вследствие увеличения длительности возбуждающих импульсов по сравнению с работой [26] в соответствии с соотношением неопределенности для энергии-времени.

## Методика эксперимента

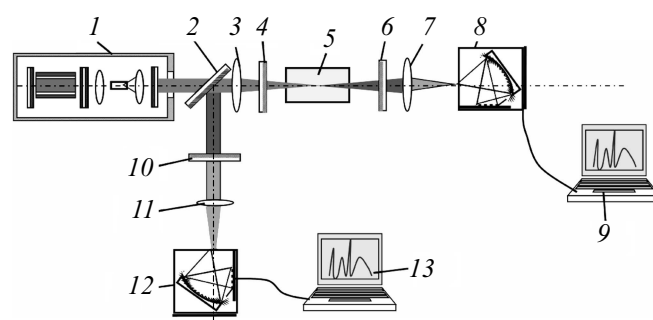
В качестве объектов исследования нами были выбраны различные пробы протиевой и дейтериевой воды: водопроводная вода, бутилированная вода типа „Шишкин Лес“ и вода, отфильтрованная с помощью фильтра „Аквафор Модерн“. Проба дейтериевой воды в соответствии с паспортом изготовителя содержала 99%  $D_2O$  и 1%  $H_2O$ . Проба воды „Шишкин Лес“ является артезианской водой  $H_2O$ . Для регистрации спектров СКР использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 785 nm со средней мощностью до 420 mW (рис. 1). Анализ спектров СКР в воде проводился с использованием малогабаритного волоконно-оптического спектрометра типа BWS465-785H. Возбуждающее и рассеянное излучение передавалось волоконно-оптической системой к образцу и к детектору сигнала СКР (многоэлементному приемнику).

Для возбуждения ВКР в воде использовалась вторая оптическая гармоника лазера YAG:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны генерации  $\lambda = 532$  nm. Такой лазер обеспечивал генерацию в импульсно-периодическом режиме сверхкоротких импульсов (60 ps) с частотой повторений 100 Hz при средней мощности 10–100 mW. Принципиальная схема для исследования ВКР в протиевой и дейтериевой воде приведена на рис. 2.

При этом импульсное лазерное излучение фокусировалось с помощью линзы 3 в кювету с водой, помещаемой в дополнительный резонатор, формируемый диэлектрическими зеркалами 4, 6. Регистрация спектров ВКР осуществлялась для геометрий рассеяния „вперед“



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для регистрации спектров СКР в воде; 1 — лазерный источник излучения, 2–4 — линзы, 5, 6 — интерференционные фильтры, 7 — анализируемый образец, 8 — миниспектрометр BWS465-785H, 9 — компьютер.

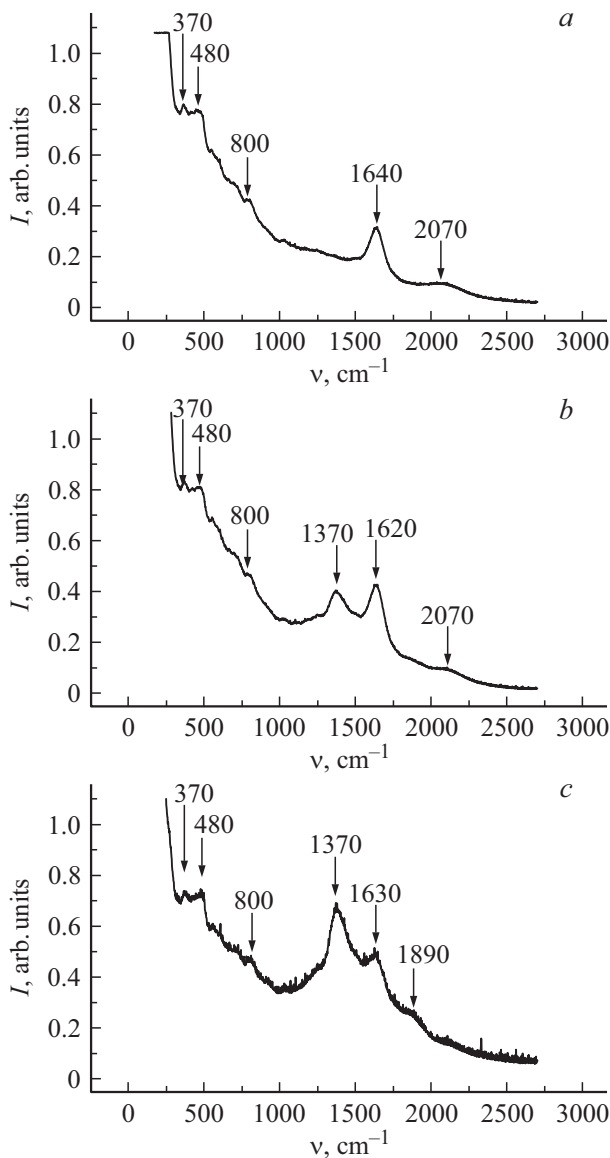


**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки для регистрации спектров ВКР в воде; 1 — лазерный источник излучения, 2 — поворотное диэлектрическое зеркало, 3, 7, 11 — линзы, 4, 6, 10 — диэлектрические зеркала, 5 — кювета с водой, 8, 12 — спектрометры, 9, 13 — компьютеры.

и „назад“ волоконно-оптическими миниспектрометрами 8, 12, обеспечивающими возможность анализа спектров в широком спектральном диапазоне: 200–1000 nm.

## Результаты и их обсуждение

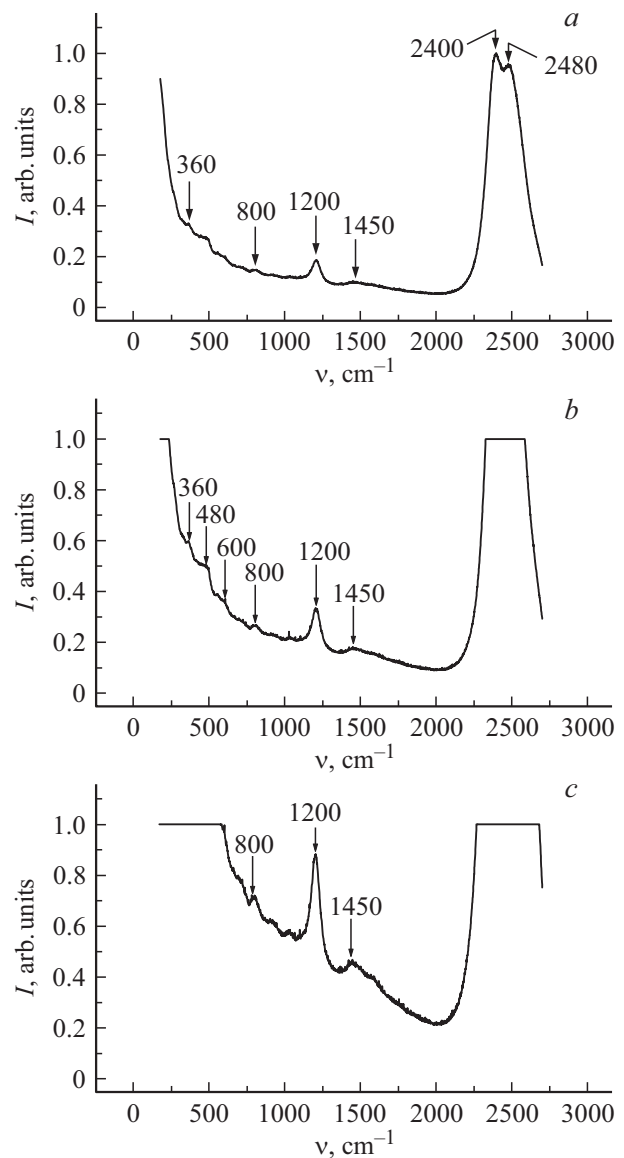
Известно [22], что в спектре СКР воды присутствуют полосы, соответствующие трем фундаментальным типам колебаний молекулы  $H_2O$ :  $A_1$ -тип,  $\nu_1 = 3450$  cm<sup>-1</sup>



**Рис. 3.** Вид спектров СКР ( $\lambda = 785$  nm) протиевой воды в трех различных пробах (*a-c*).

(валентное полностью симметричное колебание),  $A_1$ -тип,  $\nu_2 = 1645$   $\text{cm}^{-1}$  (деформационное полностью симметричное колебание) и  $B_1$ -тип,  $\nu_3 = 3630$   $\text{cm}^{-1}$  (валентное неполностью симметричное колебание). На рис. 3, *a-c* представлены спектры СКР в области частот внешних мод и фундаментального колебания типа  $\nu_1(A_1)$  для нескольких проб протиевой воды.

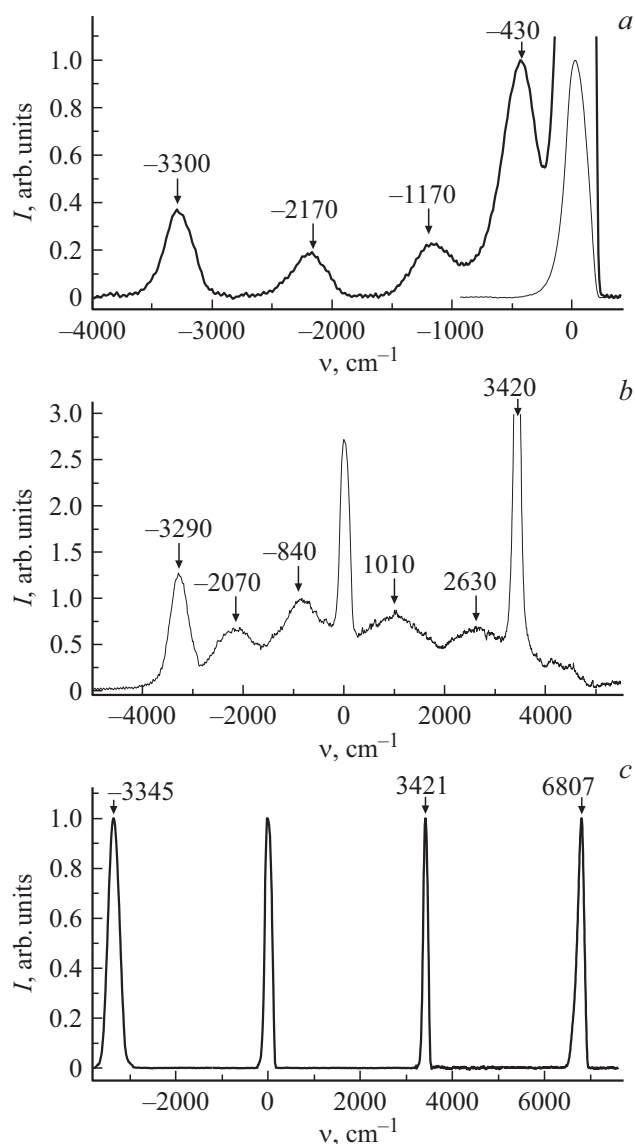
Как видно из сравнения рис. 3, *a-c*, в области колебания типа  $\nu_2(A_1)$  (полностью симметричная деформационная мода) на приведенных спектрах трех проб воды наблюдаются существенные различия. На рис. 3, *a* в этой области присутствует одиночная полоса, в то время как на рис. 3, *b, c* наблюдаются две полосы с различными распределениями интенсивности. Кроме того, на всех рис. 3, *a-c* обнаруживается несколько перекрывающихся полос в области низкочастотного релаксационного



**Рис. 4.** Вид спектров СКР ( $\lambda = 785$  nm) дейтериевой воды при трех режимах регистрации спектрометра (*a-c*).

крыла, свидетельствующие о проявлении либрационных мод, обусловленных формированием молекулярных образований (кластеров) [27] в различных пробах воды. В высокочастотной области СКР протиевой воды присутствуют полосы, соответствующие двум типам валентных колебаний:  $\nu_2(A_1)$  (полностью симметричная валентная мода) и  $\nu_3(B_1)$  (антисимметричная валентная мода).

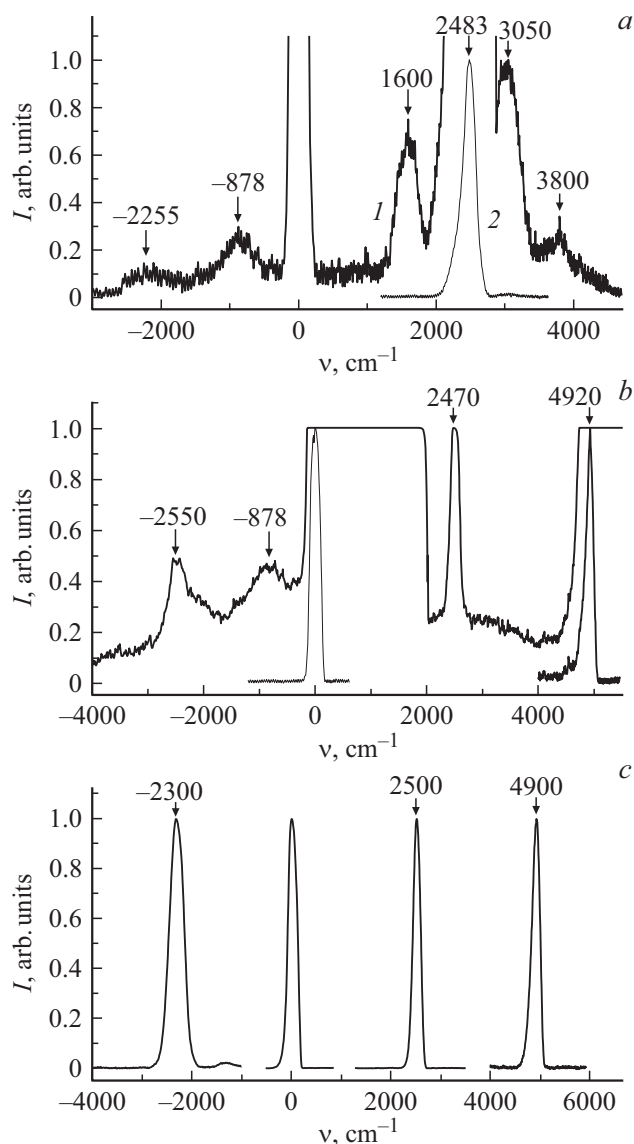
На рис. 4, *a-c* приведены спектры СКР в одной пробе дейтериевой воды при различных режимах регистрации спектрометра. Из этих рисунков видно, что в спектрах СКР дейтериевой воды обнаруживаются три фундаментальные полосы  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_2(A_1)$  и  $\nu_3(B_1)$ , а также дополнительная структура в низкочастотной области, соответствующая проявлению кластерных либрационных мод и составных тонов вблизи  $\nu_1(A_1)$ . Частоты фундаментальных колебаний в спектре СКР дейтерие-



**Рис. 5.** Вид спектров ВКР в протиевой воде при различных интенсивностях лазерной накачки ( $\lambda = 532$  nm): *a* —  $I_0 = 5$  rel. units, *b* —  $I_0 = 1$  rel. units, *c* — нормированные спектры стоксова и антистоксова ВКР в протиевой воде при интенсивности накачки  $I_0 = 20$  rel. units.

вой воды существенно меньше соответствующих частот компонент СКР протиевой воды, поскольку дейтерий тяжелее водорода, и соответствующие колебания ниже по частоте.

На рис. 5 и 6 приведены спектры ВКР в протиевой и дейтериевой воде соответственно. В протиевой воде в спектре ВКР обнаруживается несколько антистоксовых компонент (рис. 5, *a*), низкочастотные стоксовы и антистоксовы компоненты (рис. 5, *b*) и несколько высокочастотных стоксовых компонент, наблюдаемых при большой интенсивности накачки (рис. 5, *c*). В случае дейтериевой воды также наблюдается несколько стоксовых и антистоксовых компонент (рис. 6, *a-c*), частоты



**Рис. 6.** Вид спектров ВКР в дейтериевой воде при различных интенсивностях лазерной накачки ( $\lambda = 532$  nm); *a* — антистоксово ВКР, *b* — стоксово и антистоксово ВКР, *c* — нормированные спектры стоксова и антистоксова ВКР в дейтериевой воде при большой интенсивности накачки.

которых существенно ниже соответствующих спутников в спектре ВКР протиевой воды.

Многочастотное ВКР осуществляется в результате распада двух квантов возбуждающего излучения на соответствующие стоксовы и антистоксовы компоненты. В этом случае законы сохранения энергии и квазиимпульса приобретают вид

$$2\omega_L = \omega_{1S} + \omega_{1A}, \quad 2\mathbf{k}_L = 2\mathbf{k}_{1S} + \mathbf{k}_{1A};$$

$$2\omega_L = \omega_{2S} + \omega_{2A}, \quad 2\mathbf{k}_L = 2\mathbf{k}_{2S} + \mathbf{k}_{2A};$$

$$2\omega_L = \omega_{3S} + \omega_{3A}, \quad 2\mathbf{k}_L = 2\mathbf{k}_{3S} + \mathbf{k}_{3A}.$$

В наблюдаемых спектрах ВКР присутствуют два стоксовых спутника и один антистоксов спутник (рис. 5, с и 6, с). Отметим также, что, кроме основных частот, соответствующих фундаментальной моде  $\nu_1(A_1)$ , в спектрах ВКР присутствуют также линии, обусловленные низкочастотными оптическими модами. Таким образом, в отличие от типичных спектров ВКР в спектре ВКР воды при достаточно большой интенсивности возбуждающего лазерного излучения присутствуют спутники, соответствующие различным типам колебаний, а также проявляются четырехфотонные параметрические процессы.

## Заключение

Таким образом, установлено, что спектры СКР различных проб воды имеют существенные отличия. Это свидетельствует о наличии примесей и структурных изменений в реальных пробах воды.

Спектры многочастотного ВКР, наблюдаемого при воздействии пикосекундными импульсами, зависят от режима возбуждения. При этом обнаруживаются стоксовы и антистоксовы спутники, соответствующие фундаментальной полносимметричной моде  $\nu_2(A_1)$ .

Установлено, что в спектрах как СКР, так и ВКР протиевой и дейтериевой воды проявляются как внутримолекулярные моды молекул воды, так и моды микрокластеров, соответствующие трансляционным и либрационным движениям. Присутствие микрокластерных мод в спектре СКР воды свидетельствует о формировании при определенных условиях квазикристаллической сетки микрокластеров и может служить средством установления степени структурирования воды. Спектры СКР могут быть использованы для диагностики чистоты воды и степени ее структурирования.

Присутствие в спектрах ВКР воды низкочастотных спутников, соответствующих трансляционным и либрационным модам, представляет интерес для фотостимулированного структурирования воды и повышения таким образом степени усвоения протиевой воды организмами.

При наносекундном лазерном возбуждении ВКР в воде формируются когерентные трансляционные и либрационные волны квазикристаллической сетки, а также внутримолекулярные осцилляции ионов в молекулах  $H_2O$  или  $D_2O$  большой амплитуды.

При пикосекундном возбуждении ВКР в дейтериевой воде интенсивными лазерными импульсами видимого диапазона формируются ударные волны, соответствующие валентной полносимметричной моде, при сохранении температуры других степеней свободы вблизи равновесных значений.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18–02–00181, 18–32–00259) и China Scholarship Council.

## Список литературы

- [1] Захаров С.Д., Мосягина И.В. Препринт. М.: Физ. ин-т им. П.Н. Лебедева, 2011. 24 с.
- [2] Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Тытик Д.Л. // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. 45. № 3. С. 31.
- [3] Мосин О.В., Игнатов И. // Интернет-журнал „НАУКОВЕДЕНИЕ“. 2013. № 3.
- [4] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- [5] Maheshwary S., Patel N., Sathyamurthy N., Kulkarni A.D., Garde S.R. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. N 46. P. 10525.
- [6] Хентов В.Я., Шачнева Е.Ю. Физико-химические процессы в техносфере. Учебное пособие. М.: РУСАЙНС, 2016. 36 с.
- [7] Савостикова О.Н., Стехин А.А., Яковлева Г.В., Михайлова Р.И., Кирьянова Л.Ф. // Гигиена и санитария. 2007. № 6. С. 46.
- [8] Белянчиков М.А., Горелик В.С., Горишунов Б.П., Пятыхев А.Ю. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 278; Belyanchikov M.A., Gorelik V.S., Gorshunov B.P., Pyatyshv A.Yu. // Crystallography. 2017. V. 62. N 2. P. 278.
- [9] Downesand A., Elfick A. // J. Sensors. 2010. V. 10. N 3. P. 1871.
- [10] Sikirzhyski V., Virkler K., Lednev I.K. // J. Sensors. 2010. V. 10. N 4. P. 2869.
- [11] Walrafen G.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3249.
- [12] Мосин О.В., Игнатов И. // Вода и водоочистные технологии. 2013. № 2. С. 12.
- [13] Деулин Б.И. // Известия Волгоградского гос. техн. ун-та. 2008. Т. 9. № 47. С. 70.
- [14] Carey D.M., Korenowski G.M. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. N 7. P. 2669.
- [15] Brysev A., Bunkin A., Klotov R., Krutyanskii L., Nurmatov A., Perchin S. // Opt. Spectrosc. 2002. V. 93. N 2. P. 282.
- [16] Perchin S. // Opt. Spectrosc. 2004. V. 96. N 2. P. 811.
- [17] Burikov S., Dolenko T., Fadeev V. // Research Lett. in Optics. 2008. V. 2008. N 2. P. 4.
- [18] Hafzi B., Palaastro J.P., Penano J.R., Gordon D.F., Jones T.G., Helle M.H., Kaganovich D. // Opt. Lett. 2015. V. 40. Iss. 7. P. 1556.
- [19] Rahn O., Maier M., Kaiser W. // Opt. Commun. 1969. V. 1. P. 109.
- [20] Gorelik V.S. // J. Russian Laser Research. 1999. V. 20. P. 152.
- [21] Gorelik V.S., Kudryavtseva A.D., Orlovich V.A., Tcherniega N.V., Vodchits A.I., Voinov Yu.P. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2012. V. 15. P. 360.
- [22] Горелик В.С., Свербиль П.П. // Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия. / Под ред. Синица Л.Н., Виноградов Е.А. 2004. С. 85.

- [23] Водчиц А.И., Войнов Ю.П., Горелик В.С., Кудрявцева А.Д., Орлович В.А., Чернега Н.В. // Краткие сообщения по физике. 2013. Т. 40. № 12. С. 3; *Vodchits A.I., Voinov Yu.P., Gorelik V.S., Kudryavtseva A.D., Orlovich V.A., Tcherniega N.V.* // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2013. V. 40. N 12. P. 329.
- [24] *Workman Jr.J., Weyer L.* Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-infrared Spectroscopy. London: Taylor and Francis Group, 2013. 320 p.
- [25] *Li Z., Li Z., Zhou M., Wang Y., Men Z., Sun C.* // Opt. Lett. 2012. V. 37. P. 1319.
- [26] *Penzkofer A., Beidou A., Lehmeir H.J.* // Opt. and Quant. Electron. 1993. V. 25. P. 317.
- [27] Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 168 с.