

# ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПРОБОЯ НА ПРОЦЕССЫ ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ВОДЕ В ПОЛЕ ПИКОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

*В. А. Бабенко<sup>a</sup>, Н. Ф. Бункин<sup>b\*</sup>, А. А. Сычев<sup>a\*\*</sup>*

<sup>a</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 1 октября 2018 г.,  
после переработки 13 декабря 2018 г.  
Принята к публикации 25 декабря 2018 г.

В экспериментах по нестационарному вынужденному комбинационному рассеянию (ВКР) лазерных импульсов и оптическому пробоям были изучены образцы воды, содержащие газовые нанопузырьки (бабстоны), а также образцы, свободные от бабстонной фазы. Оказалось, что порог возбуждения ВКР в воде, содержащей бабстонную фазу, выше порога возбуждения ВКР в воде без бабстонов, в то время как порог возбуждения оптического пробоя в воде, содержащей бабстоны, ниже соответствующего порога для воды без бабстонов. Было обнаружено, что спектральный состав сигнала ВКР для образцов воды, свободной от бабстонной фазы, отличается от спектра ВКР для воды, содержащей бабстоны. Эффект обусловлен формированием долгоживущих высокомолекулярных комплексов  $H_2O$  вблизи поверхности бабстона, которые стабилизируются действующими со стороны поверхности дисперсионными силами. Однако, поскольку эти комплексы находятся внутри прилегающих к поверхности 1–2 монослоев, объемная плотность этих комплексов исчезающе мала по сравнению с плотностью «свободных» (не связанных с бабстонами) молекул. Для интерпретации экспериментальных результатов была выдвинута гипотеза о том, что наблюдаемый эффект связан с гигантским усилением за счет генерации резонансного плазмона внутри бабстона при оптическом пробое. В соответствии с оценками, связанная с бабстоном плазменная частота лежит в диапазоне  $2600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ; именно в этой области лежат спектральные линии ВКР для воды, содержащей бабстонную фазу.

DOI: 10.1134/S004445101905002X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Существование долгоживущих газовых пузырьков нанометрового размера (бабстонов) в воде и их возможное влияние на молекулярную структуру воды ближнего порядка было изучено в работах [1–3]. При изучении газовых нанопузырьков в объеме жидкости неизбежно встает вопрос об их устойчивости, поскольку на поверхность нанометровых пузырьков действуют колоссальные силы поверхностного натяжения и в отсутствие каких-либо механизмов стабилизации такие пузырьки теряют

диффузионную устойчивость и схлопываются в течение нескольких миллисекунд, см., например, [4,5]. В нашей группе было высказано предположение, что стабилизация нанопузырьков в водных ионных растворах обусловлена адсорбцией на их внутренней поверхности структуроразрушающих (хаотропных) анионов, см. [6–8]; в чистой воде, по данным работы [9], адсорбция на поверхности жидкость–газ обусловлена ионами  $OH^-$ . Благодаря такой адсорбции нанопузырьки приобретают поверхностный электрический заряд, и механизм стабилизации обусловлен компенсацией сил поверхностного натяжения отрицательным электростатическим давлением, связанным с расталкиванием адсорбированных на поверхности ионов. Как показано в работах [6–8], при стабилизации за счет ионной адсорбции газовые пузырьки приобретают равновесный размер по-

\* E-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

\*\* E-mail: sychev4@yandex.ru

рядка 100 нм; получено, что время жизни таких пузырьков измеряется часами, что позволяет говорить об их стабильности.

В ряде работ было показано, что в глубоко очищенных от внешних примесей жидкостях, содержащих растворенный газ и ионную компоненту, бабстоны служат центрами оптического (индуцированного лазерным излучением) пробоя. Теоретическая модель, описывающая роль бабстонов как центров оптического пробоя, была представлена в работе [10]. В недавно опубликованном обзоре [11] экспериментальных работ, посвященных пробоям в жидкостях, роль бабстонов как центров оптического пробоя также была подтверждена. Согласно [10] механизм оптического пробоя в данном случае следующий. Находящиеся внутри бабстонов свободные электроны раскачиваются оптической волной и эффективно разогреваются за счет упругих столкновений с жидкими стенками, что приводит к поверхностной ионизации этих стенок и появлению электронной лавины, направленной с поверхности в объем нанопузырька. Электронная лавина возникает в том случае, когда энергия электрона превышает потенциал  $\Delta$  поверхностной ионизации молекул воды (в работе [10] для этого потенциала было принято значение  $\Delta = 6$  эВ, хотя эта оценка, по-видимому, завышена), т. е. при пробое объем бабстона заполняется свободными электронами с температурой  $T_e = \Delta/3 = 2$  эВ. Важно, что при таком режиме пробоя плазма возникает в локальных областях в объеме жидкости. Размер этих областей порядка 100 нм, т. е. много меньше радиуса лазерного пучка в перетяжке. Поэтому в данном случае можно пренебречь эффектами экранировки падающего излучения плазмой пробоя, см. нашу работу [12].

Следует отметить, что порог оптического пробоя в воде близок к порогу возбуждения вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Близость этих пороговых значений обусловлена тем, что в случае воды инкремент ВКР не очень высокий, поэтому эффект ВКР наблюдается при достаточно высоких интенсивностях излучения накачки, см., например, [13–16]. Поскольку экранировка плазмой пробоя фактически отсутствует, в каустике линзы будут выполнены условия для одновременного возбуждения оптического пробоя и ВКР. Таким образом, следует ожидать возникновения новых эффектов, обусловленных взаимодействием плазмы пробоя и нелинейности среды. При этом следует иметь в виду, что порог оптического пробоя определяется объемной плотностью бабстонов (см. [10]), в то время как порог ВКР определяется (при прочих равных услови-

ях) только величиной инкремента, т. е. фактически характеристиками молекул самой жидкости. Поэтому, меняя объемное содержание бабстонов (например, с помощью дегазации или тонкой фильтрации жидкого образца), можно реализовывать различные режимы совместного возбуждения ВКР и оптического пробоя.

В описываемом ниже эксперименте излучение ВКР изучено в частотном диапазоне 3000–4000  $\text{см}^{-1}$ . Как известно, в этом диапазоне мы имеем дело с рассеянием излучения накачки на валентных ОН колебаниях, спектральная полоса которых неоднородно уширена. Неоднородное уширение проявляется в наличии перекрывающихся наборов спектральных линий в диапазоне 3100–3650  $\text{см}^{-1}$ . При этом разделяют низкочастотный и высокочастотный вклады в полосу валентных колебаний (см. монографию [17]). Низкочастотная компонента представлена спектральными линиями в диапазоне 3100–3550  $\text{см}^{-1}$ , которые характерны для гексамеров льда Ih и существуют в жидкой воде вплоть до точки кипения. В соответствии с результатами [17], высокочастотная компонента относится к диапазону 3400–3650  $\text{см}^{-1}$ ; линии в этом диапазоне соответствуют молекулам воды, которые не образуют устойчивые комплексы (например, молекулярные мономеры). Ледоподобные комплексы имеют виртуальную природу и возникают благодаря установлению короткоживущей водородной связи между атомами кислорода соседних молекул. Поскольку процессы установления/разрыва водородной связи происходят на временах порядка нескольких пикосекунд (см., например, [7]), возникает специальный интерес исследовать режим ВКР при накачке одиночным пикосекундным импульсом. Отметим в этой связи, что в работе [18] было впервые предложено использовать технику ВКР для детального изучения локальной структуры молекулярных комплексов в воде.

Следует подчеркнуть, что время жизни ледоподобных комплексов должно возрасти вблизи межфазных границ на масштабах в несколько монослоев. Действительно, в ряде работ (см., например, [19–25]), было показано, что в жидкой воде вблизи межфазной границы вода имеет долгоживущую квазикристаллическую структуру. Так, в работах [22–24] было показано, что на межфазной границе вода–газовая среда возникает эффект генерации второй гармоники, т. е. происходит формирование кристалла с квадратичной нелинейностью, а в работе [25] было показано, что молекулы воды на границе твердотельных коллоидных частиц имеют льдо-

подобную структуру: эти коллоидные частицы служат центрами поверхностной кристаллизации при понижении температуры воды, причем кристаллизация наступает при температурах выше  $0^\circ\text{C}$ . После удаления коллоидных частиц жидкость можно перевести в переохлажденное состояние; это объясняет, в частности, существование капель переохлажденной воды в свободных от пыли атмосферных облаках, см., например, [26]. Отметим, что устойчивые (долгоживущие) молекулярные структуры на межфазной границе существуют лишь на масштабе порядка шести молекулярных диаметров, т. е. приблизительно 1.7–2 нм, см. обзор [19] и приведенные там ссылки. Подводя итог, следует ожидать, что льдоподобные структуры, для которых спектральные линии спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) лежат в диапазоне  $3100\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ , будут устойчивы в пределах указанного пространственного масштаба вблизи поверхности бабстонов.

Здесь необходимо сделать отступление и напомнить, что очень часто в экспериментах по СКР необходимо учитывать взаимодействие плазмы падающего и рассеянного излучения. Именно, в экспериментах по СКР в присутствии металлических наночастиц возможен эффект гигантского комбинационного рассеяния (в англоязычной литературе принят термин *surface enhanced Raman scattering*, SERS), обусловленный так называемым плазмонным резонансом. Этот эффект состоит в огромном (в  $10^6\text{--}10^7$  раз) возрастании эффективного сечения комбинационного рассеяния (КР) света молекулами, адсорбированными на 1–2 монослоях на поверхности металлических наночастиц, см., например, обзоры [27–29]. Эффект SERS обусловлен резонансным возбуждением связанного с металлической наночастицей поверхностного плазмона, частота которого близка как частоте оптической накачки, так и частоте рассеянной волны. При этом на масштабах монослоя происходит усиление напряженностей локального электрического поля оптической накачки и рассеянной волны, что и объясняет эффект SERS. Поскольку бабстон структурирует молекулы воды также в очень узкой приповерхностной области, можно предположить, что эффекты усиления, которые проявляются в экспериментах по СКР в присутствии металлических наночастиц, будут реализованы и в экспериментах по оптическому пробую на бабстовах, только в этом случае из-за близости порогов ВКР и оптического пробоя эффекты усиления будут проявляться не для СКР, а для ВКР.

Поскольку бабстон в условиях оптического пробоя содержит в своем объеме электронную плазму,

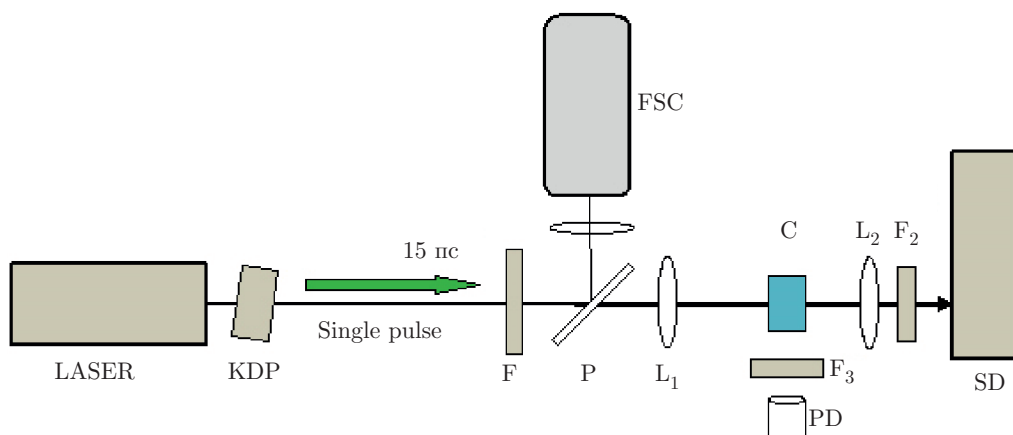
можно предположить, что при оптическом пробое бабстон подобен металлической наночастице. Как будет показано ниже, в нашем случае плотность электронной плазмы внутри бабстона мала для возбуждения плазмонов как на частоте накачки, так и на близкой к ней частоте рассеянной (стоксовой) волны. Однако она достаточна для того, чтобы частота резонансных плазменных колебаний попадала в диапазон частот колебаний молекул воды, находящихся во внешнем приповерхностном слое. Это указывает на механизм, позволяющий интерпретировать представленные ниже экспериментальные результаты.

Цель настоящей работы: исследовать ВКР в образцах воды, содержащих или не содержащих бабстонную фазу. В наших экспериментах бабстоны удалялись путем фильтрации; как следует из полученных нами ранее результатов [8], фильтрация эффективно уменьшает плотность бабстонов.

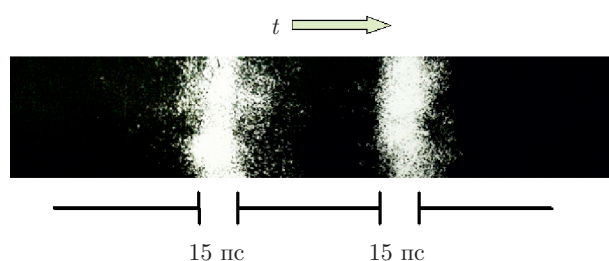
## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Были исследованы образцы дважды дистиллированной воды с  $\text{pH} = 5.5$  и удельным сопротивлением  $\rho \approx 5\text{ МОм}\cdot\text{см}$ , очищенные от твердых микрочастиц и внешних ионных примесей. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В эксперименте был использован YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер с пассивным затвором и длительностью импульса 20 пс, который работал в режиме одиночных импульсов. Стабильная генерация достигалась за счет временного совпадения насыщения усиления активной среды и просветления пассивного затвора (так называемый «второй порог генерации», см. [30]).

Максимальная энергия одиночного ультракороткого импульса на длине волны  $\lambda = 1064\text{ нм}$ , выделенного из пучка лазерных импульсов, составляла 3 мДж; диаметр пучка составлял 1 мм. Излучение на длине волны  $\lambda = 1064\text{ нм}$  преобразовывалось во вторую оптическую гармонику ( $\lambda = 532\text{ нм}$ ) на кристалле KDP; излучение второй гармоники выделялось с помощью фильтра F и фокусировалось линзой L<sub>1</sub> с фокусным расстоянием  $f = 100\text{ мм}$  в 20-мм кювету С с жидким образцом. Жидкие образцы прокачивались сквозь кювету в режиме ламинарного потока со скоростью порядка 1 мм/с. В отдельных случаях жидкие образцы подвергались фильтрации с помощью микрокапиллярной трековой мембраны толщиной 15 мкм, содержащей множество каналов с диаметром пор, приблизительно равным 400 нм; фильтрация происходила за счет медленного проте-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследования ВКР в воде. LASER — пикосекундный лазер YAG: Nd<sup>3+</sup> на длине волны  $\lambda = 1064$  нм с возможностью генерации одиночного ультракороткого импульса; KDP — кристалл дигидрофосфата калия для преобразования излучения во вторую гармонику ( $\lambda = 532$  нм); F — фильтр, который отсекает излучение на длине волны  $\lambda = 1064$  нм; P — плоская стеклянная пластина; L<sub>1</sub> — фокусирующая линза (фокусное расстояние  $f = 100$  мм); C — кювета с исследуемой жидкостью; L<sub>2</sub> — линза, которая передает излучение на входную щель спектрометра (SD); F<sub>2</sub> — нейтральный светофильтр; F<sub>3</sub> — фильтр, который пропускает только излучение на длине волны  $\lambda = 1064$  нм; PD — фотоприемник



**Рис. 2.** Временные сканы импульса второй оптической гармоники, полученные с помощью электронно-оптического преобразователя FSC. Два сигнала соответствуют отражению от верхней и нижней поверхностей стеклянной пластины P, см. рис. 1. Временная задержка между рисунками соответствует двойному проходу излучения через стеклянную пластину

кания жидкости через мембрану под действием силы тяжести. Мембрана была закреплена на входе в ячейку C, что исключало возможность контакта между жидким образцом и атмосферным воздухом. Как было показано в наших предыдущих работах [7, 8], бабстоны являются центрами рассеяния света, уровень которого превышает молекулярное рассеяние. При фильтрации (см. [8]) полностью удаляются бабстонные кластеры (размер таких кластеров не менее 1 мкм; о кластеризации бабстонов см., например, [6]) и существенно уменьшается плотность отдельных бабстонов.

Временной профиль импульса второй гармоники контролировался электронно-оптическим преобразователем (фотоэлектрической стрик-камерой, FSC) с временным разрешением 6 пс. На рис. 2 показан типичный мгновенный снимок одиночного импульса длительностью  $\Delta t = 15$  пс на длине волны  $\lambda = 532$  нм, отраженного от плоскопараллельной стеклянной пластины толщиной 8 мм. В предположении, что эффект самофокусировки отсутствовал (для короткофокусных линз с  $f = 100$  мм это предположение оправдано), получаем в дифракционном пределе для длины перетяжки в каустике  $L_F = 1.7$  мм, для радиуса перетяжки  $W_0 = 15$  мкм и для сечения пучка в перетяжке  $S_0 = 7.1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>.

Излучение второй гармоники после прохождения кюветы C направлялось с помощью линзы L<sub>2</sub> на входную щель спектрометра SD со спектральным разрешением  $\delta\nu = 8$  см<sup>-1</sup>. Спектральные линии ВКР были изучены в направлении падающей волны. Мы также исследовали линейное рассеяние света на гетерогенных частицах с помощью фотодетектора PD нормально к падающему излучению. Линии ВКР были изучены с помощью мини-спектрометра SD с шагом примерно 6 см<sup>-1</sup>/канал.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 показаны результаты предварительного эксперимента по исследованию зависимости ин-

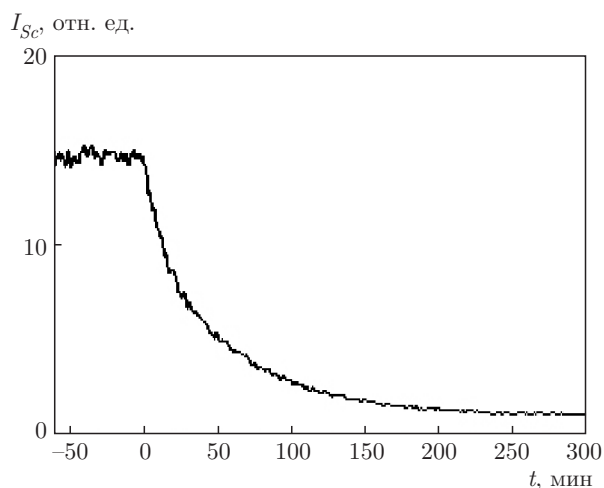


Рис. 3. Временная зависимость интенсивности света, рассеянного в воде, подвергнутой микрокапиллярной фильтрации; начало фильтрации соответствует моменту времени  $t = 0$ . Начальный уровень интенсивности рассеяния ( $t \leq 0$ ) относится к жидкости, которая долгое время находилась в контакте с атмосферой

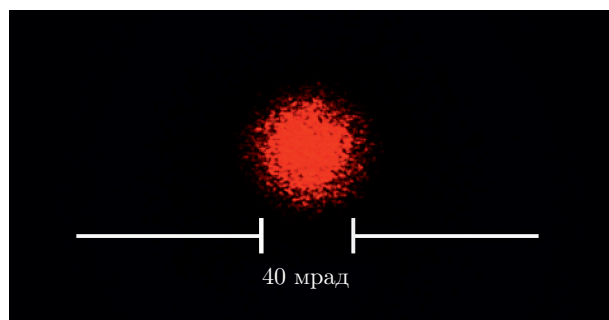


Рис. 4. Картина сигнала ВКР в воде в дальней зоне на пороге возбуждения. Длина волны  $\lambda = 532$  нм, длительность импульса 15 пс

тенсивности рассеяния под  $90^\circ$  в воде, в процессе ее фильтрации; в этом случае использовалось излучение непрерывного He-Ne-лазера на длине волны  $\lambda = 632.8$  нм.

Исходный уровень рассеяния соответствует воде, которая в течение 24 ч отстаивалась при контакте с атмосферным воздухом. Как следует из графика, после фильтрации уровень рассеяния света уменьшился более чем в 10 раз.

Эксперименты по ВКР для фильтрованной и нефильтованной воды показали, что индикатриса ВКР совпадает по направлению с излучением накачки, независимо от превышения интенсивности накачки над порогом ВКР. Совпадение по направле-

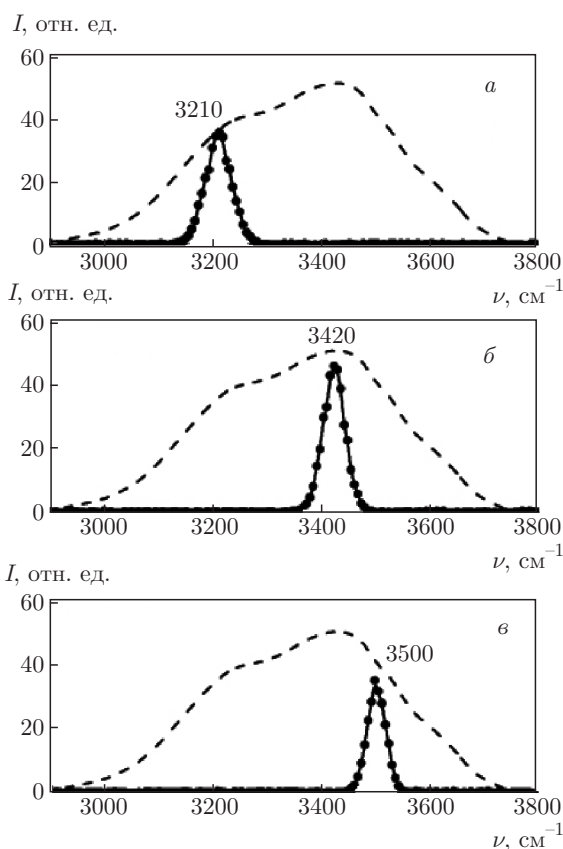


Рис. 5. Образцы спектров ВКР в нефильтованной воде

нию сигналов ВКР и накачки означает, что мы имеем дело с нестационарным режимом ВКР, см., например, [31]. На рис. 4 показана картина сигнала ВКР в дальней зоне; расходимость пучка ВКР в дальней зоне не превышает 40 мрад.

На рис. 5 показаны характерные спектры ВКР в нефильтованной воде на пороге его возникновения. Спектры ВКР снимались за одиночный импульс; эти спектры изображены сплошными линиями, соединяющими экспериментальные точки. Видно, что в каждом выстреле положение спектрального максимума не было фиксировано: положения спектральных максимумов меняются от импульса, оставаясь внутри контура спонтанного комбинационного рассеяния  $\nu = 3000\text{--}3700$   $\text{cm}^{-1}$  (штриховые линии на рис. 5; данные взяты из [32]). Так, на рис. 5а спектральный максимум соответствует  $\nu = 3210$   $\text{cm}^{-1}$ , на рис. 5б —  $\nu = 3420$   $\text{cm}^{-1}$ , на рис. 5в —  $\nu = 3500$   $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 6а показана гистограмма спектральных максимумов ВКР для нефильтованной воды. Эта гистограмма характеризует число сигналов ВКР с разными спектральными максимумами для серии



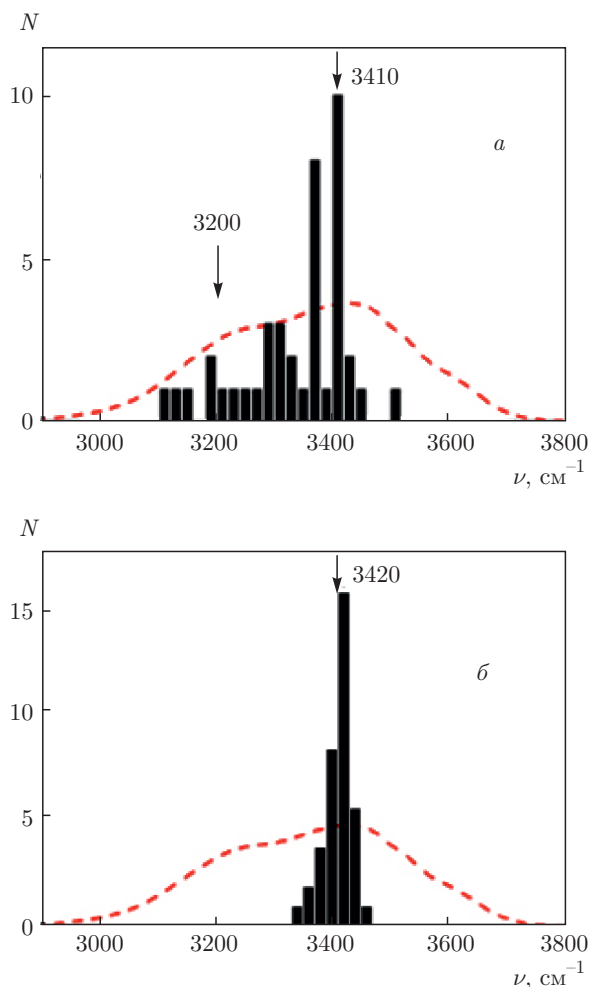


Рис. 6. Гистограммы числа  $N$  реализаций спектральных максимумов ВКР в воде при облучении одиночным пикосекундным импульсом ( $\lambda = 532$  нм): нефilterованная вода (а); filterованная вода (б)

одиночных лазерных импульсов. Частотный интервал выборки составлял  $\Delta\nu = 20$  см<sup>-1</sup>. Как следует из рис. 6а, максимум гистограммы соответствует частоте  $\nu \approx 3400$  см<sup>-1</sup>, что совпадает с максимумом спектра спонтанного комбинационного рассеяния. Мы также видим генерацию сигнала ВКР на частотах, близких к  $\nu \approx 3200$  см<sup>-1</sup>, что является характерной особенностью льдоподобных комплексов молекул воды [17]. Соответствующая гистограмма числа сигналов ВКР с разными спектральными максимумами для filterованной воды показана на рис. 6б. Как видно из графиков, спектральный состав осцилляторов, дающих вклад в сигнал ВКР, гораздо более широкий в образцах нефilterованной воды.

На рис. 7 показаны зависимости интенсивности ВКР от энергии импульса накачки для filterованной и нефilterованной воды; порог ВКР отмечен вертикальной стрелкой. Как следует из графиков, для filterованной воды порог ВКР примерно в два раза меньше. Это можно объяснить различием спектральных составов осцилляторов, дающих вклад в сигнал ВКР. Для пороговых интенсивностей накачки для filterованной и нефilterованной воды имеем соответственно  $I_{1SRS} = 0.42 \cdot 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> и  $I_{2SRS} = 0.85 \cdot 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>.

Как уже отмечалось во Введении, бабстоны служат центрами оптического пробоя, а их объемная плотность в отfilterованной воде существенно снижается. Таким образом, режимы оптического пробоя должны различаться для жидкостей с бабстонами и без бабстонов. Нами был исследован оптический пробой в filterованной и нефilterованной воде. Следует отметить, что при изучении оптического пробоя удобно использовать излучение в ближнем ИК-диапазоне, поскольку вспышки оптического пробоя в этом случае видны невооруженным глазом, в то время как при обстреле жидкости в видимом диапазоне плазменные вспышки становятся неразличимы на фоне интенсивного излучения накачки. На рис. 8 представлена характерная картина оптического пробоя в нефilterованной воде на длине волны  $\lambda = 1064$  нм (длительность импульса 20 пс, интенсивность излучения  $I = 0.8 \cdot 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>). Характерной особенностью оптического пробоя в данном случае является его «множественный» характер — искра пробоя представляет собой набор отдельных плазменных вспышек, которые образованы пробоями внутри отдельных бабстонов/бабстонных кластеров, оказавшихся в момент лазерного импульса в фокальной области линзы. Отметим, что пробой на бабстонных кластерах размером порядка 1 мкм имеет более высокий квантовый выход, чем пробой на отдельных бабстонах, поэтому при наличии кластеров в жидкости (в нефilterованной кластеры присутствуют) в картине пробоя доминируют именно они; по-видимому, именно этот случай и изображен на рис. 8. При определении пороговой интенсивности оптического пробоя (см. ниже) важно было убедиться, что распределение плазменных вспышек имеет такой же вид, как на рис. 8.

Для исследования оптического пробоя лазерный импульс первой гармоники фокусировался линзой  $L_1$  в жидкий образец, см. рис. 1; при этом кристалл KDP и фильтр F не использовались в этом эксперименте. Сигнал  $S$  рассеяния излучения первой гармо-

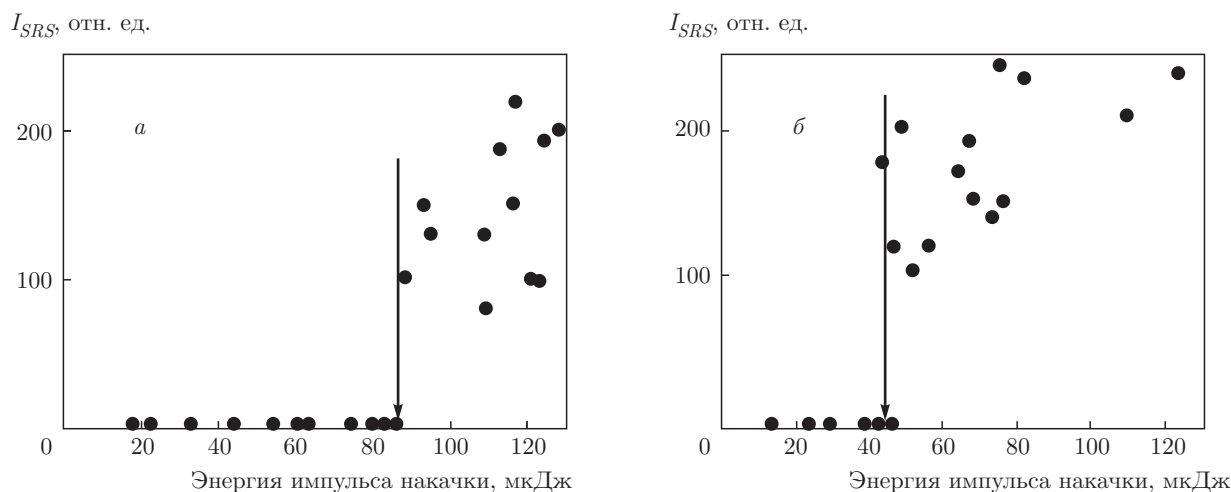


Рис. 7. Зависимости интенсивности ВКР от энергии импульса оптической накачки ( $\lambda = 532$  нм): нефilterованная вода (а); filterованная вода (б). Пороговые энергии возбуждения ВКР показаны вертикальными стрелками

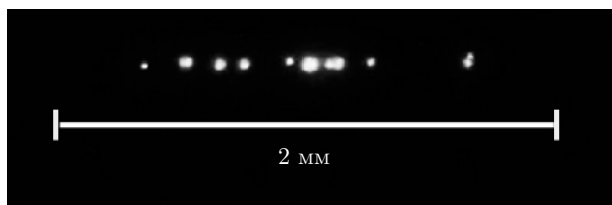


Рис. 8. Картина оптического пробоя в нефilterованной воде при облучении импульсом на длине волны  $\lambda = 1064$  нм при длительности импульса 20 пс. Отчетливо виден набор плазменных вспышек, которые возникают благодаря пробоям в бабстонных кластерах, оказавшихся в момент лазерного импульса внутри каустики линзы

ники на плазменных сгустках (см. рис. 8) регистрировался под углом  $90^\circ$  к оптической оси фотодетектором PD. На рис. 9 показана зависимость сигнала  $S$  от энергии падающего импульса для нефilterованной (а) и filterованной (б) воды. Наличие плазмы в перетяжке пучка приводило к резкому увеличению  $S$ . Как следует из рис. 9, filterованная вода имеет более высокий порог  $E_0$  возбуждения оптического пробоя по сравнению с нефilterованной водой;  $E_0$  для этих жидкостей составляет 0.5 и 0.05 мДж соответственно.

В соответствии с результатами теоретической работы [10], пороговая интенсивность оптического пробоя имеет порядок  $\omega^2$ , где  $\omega$  — частота волны накачки, см. комментарии к разд. 2.2 работы [10]. Таким образом, пороги пробоя при облучении воды импульсами первой и второй гармоник YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера должны различаться в четыре раза.

Для пороговых интенсивностей оптического пробоя для filterованной и нефilterованной воды на длине волны  $\lambda = 1064$  нм имеем  $I = 1.0 \cdot 10^{12}$  и  $0.1 \cdot 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> соответственно, т. е. для пороговых интенсивностей пробоя на длине волны  $\lambda = 532$  нм для filterованной воды имеем  $I_{1br} = 4 \cdot 10^{12}$ , а для нефilterованной —  $I_{2br} = 0.4 \cdot 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>. Поскольку  $I_{1br} = 4 \cdot 10^{12} \gg I_{1SRS} = 0.42 \cdot 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> и  $I_{2br} = 0.4 \cdot 10^{12} < I_{2SRS} = 0.85 \cdot 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>, можно сказать, что при возбуждении ВКР в нефilterованной воде на длине волны  $\lambda = 532$  нм оптический пробой возникает всегда, в то время как для filterованной воды при возбуждении ВКР на этой же длине волны порог оптического пробоя недостижим.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из графиков на рис. 6, для filterованных образцов наиболее часто сигнал ВКР возникает вблизи  $\nu \approx 3400$  см<sup>-1</sup>. При этом для filterованной воды сигнал ВКР не наблюдался вблизи  $\nu \approx 3200$  см<sup>-1</sup>, тогда как для нефilterованных образцов сигнал ВКР на частотах  $\nu \leq 3200$  см<sup>-1</sup> возникал. Таким образом, фильтрация приводит к уменьшению интенсивности низкочастотных полос (для частот  $\nu \leq 3200$  см<sup>-1</sup>) и, соответственно, к увеличению интенсивности высокочастотных полос в диапазоне 3400–3500 см<sup>-1</sup>, которые по данным [17] характерны для молекул воды, не образующих льдоподобных комплексов.

Поскольку льдоподобные молекулярные комплексы стабилизированы действующими со сторо-

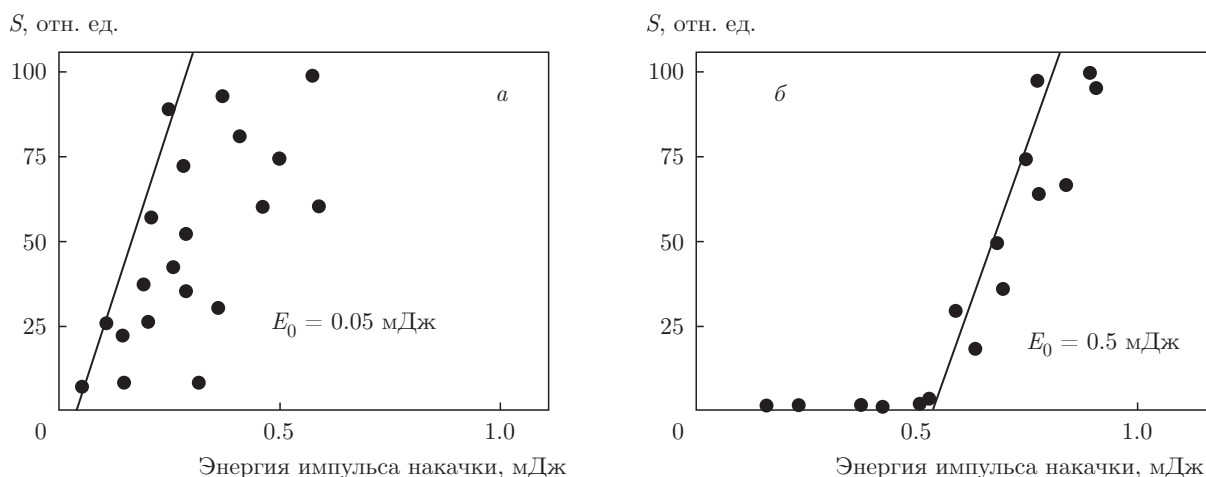


Рис. 9. Зависимости интенсивности света, рассеянного плазмой оптического пробоя, от энергии импульса накачки ( $\lambda = 1064$  нм). Сигнал рассеяния снимался под углом  $90^\circ$  к направлению импульса накачки.  $E_0$  — пороговая энергия для возбуждения пробоя. *a* — нефильТРованная вода  $E_0 = 0.05$  мДж; *б* — фильТРованная вода  $E_0 = 0.5$  мДж

ны поверхности бабстонов дисперсионными силами, оценим объемную долю молекул воды в поле приповерхностных дисперсионных сил. Обозначим радиус бабстона как  $R$  и толщину прилегающего к бабстону сферического слоя жидкости, внутри которого молекулы формируют устойчивые льдоподобные комплексы, как  $d_0 \approx 1.7$  нм (см. [19]). Таким образом, для объемной доли льдоподобной воды имеем оценку

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{3} \pi ((R + d_0)^3 - R^3) n_b \approx 4\pi R^2 d_0 n_b, \quad (1)$$

где  $n_b$  — объемная плотность бабстонов. В нашей недавней работе [8], посвященной динамическому светорассеянию, была получена экспериментальная зависимость  $n_b$  от содержания внешних (примесных) ионов, см. рис. 6 в работе [8]. Полагая, что в экспериментах по ВКР содержание ионов в нефильТРованной воде порядка  $10^{-5}$  М  $\sim 10^{15}$  см $^{-3}$ , для  $n_b$  из [8] получим оценку  $n_b \approx 4 \cdot 10^6$  см $^{-3}$ . К сожалению, радиус бабстонов при низких ионных концентрациях нами не был измерен, поэтому в качестве оценки  $R$  используем результаты расчетов из работы [6]; по данным табл. 2 работы [6] для деионизованной воды  $R \approx 10$  нм. Отсюда получаем  $\Delta V/V \sim 10^{-13}$ , т.е., казалось бы, никакого вклада приповерхностные молекулярные комплексы в сигнал ВКР дать не могут.

На наш взгляд, природа обнаруженного влияния бабстонной фазы на спектр сигнала ВКР заключается в увеличении напряженности электрического поля, действующего на молекулу на масшта-

бе монослая вблизи поверхности заполненного плазмой бабстона в полной аналогии с эффектом SERS. Как упоминалось во Введении, эффект SERS обусловлен резонансом падающего и/или рассеянного электромагнитного излучения с плазменными колебаниями электронов, локализованными вблизи выступов или впадин шероховатой металлической поверхности, см. [27–29]. В соответствии с приведенными выше оценками, в случае нефильТРованной воды оптический пробой внутри отдельных бабстонов наступает раньше возбуждения ВКР ( $I_{2br} < I_{2SRS}$ ), в то время как для фильТРованной воды при возбуждении ВКР пробой не возникает ( $I_{1br} \gg I_{1SRS}$ ). Таким образом, в случае нефильТРованной воды внутри отдельных бабстонов, как и в случае металлических наночастиц, будет возбуждаться плазмон, а для фильТРованной воды этого эффекта не будет. Поэтому все дальнейшие оценки проведем для нефильТРованной воды, т.е. для воды, содержащей бабстонную фазу.

Рассчитаем (в линейном приближении) связанную с бабстоном плазменную частоту в предположении, что распределение плотности электронов внутри бабстона по радиальной координате либо описывается разрывной ступенчатой функцией, либо имеет гладкое степенное распределение. В соответствии с расчетами, эта частота очень слабо зависит от степени неоднородности распределения плотности электронов внутри бабстона и определяется главным образом средней объемной плотностью электронов  $\langle n_e \rangle$ :



$$\omega_{res} = 2\sqrt{\frac{\pi e^2 \langle n_e \rangle}{\beta m_e}}, \quad (2)$$

где  $e$  и  $m_e$  — заряд и масса электрона, а безразмерный коэффициент  $\beta$  лежит в пределах от 3 до 4.5 при изменении от однородного распределения электронов (соответствующего электронной температуре  $T_e \rightarrow \infty$ ) до распределения, сосредоточенного в узком слое, примыкающем к внутренней поверхности бабстона ( $T_e \rightarrow 0$ ). При этом достижимая средняя плотность электронов  $\langle n_e \rangle$  определяется из условия прекращения ионизации поверхностных молекул, т. е. из условия равенства длины свободного пробега электронов ( $l_f = (n_{max} \sigma_{ee})^{-1}$ ) толщине слоя вблизи поверхности бабстона со стороны газовой фазы ( $l_{conc} = \langle n_e \rangle R / 3n_{max}$ ); внутри этого слоя локализованы свободные электроны, см. [10]. Тогда для средней плотности электронов получаем  $\langle n_e \rangle = 3/R\sigma_{ee}$ , где  $R$  — радиус бабстона,  $\sigma_{ee}$  — сечение рассеяния электрона на электроне, зависящее от электронной температуры. Для резонансной частоты плазмона получаем

$$\omega_{res} = 2\sqrt{\frac{3\pi e^2}{\beta m_e \sigma_{ee} R}}. \quad (3)$$

При  $R = 10$  нм,  $\sigma_{ee} = 9 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> (см. [10]) и для  $\beta = 3$  и  $\beta = 4.5$  резонансная частота  $\omega_{res}/2\pi c$  равна соответственно 3200 см<sup>-1</sup> и 2600 см<sup>-1</sup>. Таким образом, при определенных условиях частота связанного с бабстоном плазмона совпадает с частотой сдвига ВКР, характерного для нефилтрованной воды, см. рис. 6а. Отметим, что полученный результат демонстрирует определенную устойчивость, поскольку резонансная частота определяется (с точностью до мало меняющегося множителя  $\beta^{1/2}$ ) только величинами  $R$  и  $T_e$ , причем зависимость от этих параметров корневая. Таким образом, при наличии бабстонов появляется возможность ВКР непосредственно на плазменных колебаниях внутри бабстона. При попадании частот плазмонов в диапазон частот молекулярных колебаний воды в приповерхностном слое бабстона происходит резонансная раскачка этих колебаний внешним полем плазмона. Детальное описание этого механизма требует решения задачи нелинейных колебаний плазмона с учетом температуры плазмы, а также более точного расчета значений  $\omega_{res}$  (для чего потребуется уточнение значений радиусов бабстона и распределения плотности свободных электронов внутри него). Отметим в заключение, что этот эффект принципиально невозможен при пробое в газовой фазе, поскольку в этом слу-

чае плазма занимает весь объем каустики и происходит практически полная экранировка падающего излучения.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что методика ВКР с одиночным пикосекундным импульсом позволяет изучать (пока только на качественном уровне) локальную микроструктуру жидкости. Обнаружено, что спектры ВКР воды, содержащей и не содержащей бабстоны, существенно различаются. Экспериментальные результаты можно интерпретировать в рамках модели, которая предсказывает раскачивание плазменных колебаний внутри бабстона; при этом возникает резонансное взаимодействие плазмона с молекулярными комплексами, прилегающими к поверхности бабстона.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность Н. В. Суязову за плодотворные обсуждения данной работы.

**Финансирование.** Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 17-02-00214).

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Alheshibri, J. Qian, M. Jehannin, and V. S. J. Craig, *Langmuir* **32**, 11086 (2016).
2. K. Kikuchi, A. Ioka, T. Oku, Y. Tanaka, Y. Saihara, and Z. J. Ogumi, *Col. Int. Sci.* **329**, 306 (2009).
3. A. Habich, W. Ducker, D. E. Dunstan, and X. H. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **114**, 6962 (2010).
4. P. S. Epstein and M. S. Plesset, *J. Chem. Phys.* **18**, 1505 (1950).
5. S. Ljunggren and J. C. Eriksson, *Colloids Surf. A* **129–130**, 151 (1997).
6. Н. Ф. Бункин, Ф. В. Бункин, *УФН* **186**, 933 (2016).
7. S. O. Yurchenko, A. V. Shkirin, B. W. Ninham, A. A. Sychev, V. A. Babenko, N. V. Penkov, N. P. Kryuchkov, and N. F. Bunkin, *Langmuir* **32**, 11245 (2016).
8. N. F. Bunkin, A. V. Shkirin, N. V. Suyazov, V. A. Babenko, A. A. Sychev, N. V. Penkov, K. N. Belosludtsev, and S. V. Gudkov, *J. Phys. Chem. B* **120**, 1291 (2016).
9. G. H. Kelsall, S. Tang, S. Yurdakul, and A. J. Smith, *Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 3887 (1996).

10. N. F. Bunkin and F. V. Bunkin, *Las. Phys.* **3**, 63 (1993).
11. P. Vanraes and A. Bogaerts, *Appl. Phys. Rev.* **5**, 031103 (2018).
12. N. F. Bunkin, B. W. Ninham, V. A. Babenko, N. V. Suyazov, and A. A. Sychev, *J. Phys. Chem. B* **114**, 7743 (2010).
13. O. Rahn, M. Maier, and W. Kaiser, *Opt. Comm.* **1**, 109 (1969).
14. M. Sceats, S. A. Rice, and J. E. Butler, *J. Chem. Phys.* **63**, 5390 (1975).
15. R. Chevalier, A. Sokolovskaia, N. Tcherniega, and G. Rivoire, *Opt. Comm.* **82**, 117 (1991).
16. N. Tcherniega, A. Sokolovskaia, A. D. Kudriavtseva, R. Barille, and G. Rivoire, *Opt. Comm.* **181**, 197 (2000).
17. Y. Maréchal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule, The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio Media*, Elsevier, Amsterdam (2007).
18. M. J. Colles, G. E. Walrafen, and K. W. Wecht, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 621 (1970).
19. P. Attard, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *Biophys. J.* **53**, 457 (1988).
20. D. E. Gragson, B. M. McCarty, and G. L. Richmond, *J. Phys. Chem.* **100**, 14272 (1996).
21. G. R. Bell, C. D. Bain, and R. N. Ward, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 515 (1996).
22. Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2313 (1993).
23. Q. Du, E. Freysz, and Y. R. Shen, *Science* **264**, 826 (1994).
24. P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1597 (1987).
25. R. Shaw, A. Durant, and Y. Mi, *J. Phys. Chem. B* **109**, 986 (2005).
26. A. Tabazadeh, Y. Djikaev, and H. Reiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 1587 (2002).
27. *Гигантское комбинационное рассеяние*, под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака, Мир, Москва (1984).
28. В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, *УФН* **135**, 345 (1981).
29. A. Campion and P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.* **27**, 241 (1998).
30. V. A. Babenko and A. A. Sychev, *J. Rus. Las. Res.* **20**, 478 (1999).
31. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1984).
32. J. Workman, Jr. and L. Weyer, *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*, CRC Press (2013).