

Эффект образования ионов при возбуждении воды ИК лазерным излучением в области ОН-валентных колебаний

Д. В. Клочков¹⁾, Г. Е. Котковский, А. С. Налобин, Е. С. Тананина, А. А. Чистяков

Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет), 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 ноября 2001 г.

Обнаружен и исследован эффект образования и эмиссии ионов при возбуждении жидкой воды в области ОН-валентных колебаний. В качестве источника излучения использовался наносекундный параметрический генератор света с плавной перестройкой в диапазоне 2.7–3.3 мкм. Регистрация ионов осуществлялась с помощью спектрометра ионной подвижности.

PACS: 61.20.Qg, 78.30.Cp, 79.90.+b

Жидкая вода проявляет специфические нелинейно-оптические и фотофизические свойства при резонансном лазерном возбуждении в области ОН-валентных колебаний. Так, например, в работе [1] был обнаружен эффект просветления жидкой воды при воздействии на нее мощного резонансного ИК лазерного излучения с длинами волн $\lambda = 2.94, 2.79$ мкм и $q \sim 10^7$ Вт/см². При изучении нелинейного пропускания в области всей ОН полосы с использованием плавно перестраиваемого параметрического генератора света наблюдалась немонотонная зависимость пропускания от интенсивности для $\lambda = 3.1–3.4$ мкм, то есть в той области спектра, которая формируется ассоциированными молекулами воды [2]. Кроме того, при возбуждении ассоциированной воды был обнаружен эффект увеличения сигнала комбинационного рассеяния воды на частотах $\nu = 3100–3400$ см⁻¹, соответствующих колебаниям ассоциированных молекул. Эти результаты трудно объяснить равновесным нагревом. Вероятно, можно говорить о неравновесном распределении колебательного возбуждения между ассоциатами воды, молекулы которых непосредственно поглощают излучение, и собственно свободными молекулами, по крайней мере, в течение действия лазерного импульса.

Настоящая работа направлена на изучение нового явления, которое наблюдалось нами при ИК лазерном возбуждении молекул жидкой воды в области ОН-валентных колебаний, а именно, явления образования и эмиссии ионов. Эта задача представляется чрезвычайно актуальной с фундаментальной точки зрения, как новый неравновесный фотопроцесс, инициированный в молекулярно-конденсированной среде при ее колебательном возбуждении. Изучение это-

го вопроса представляется весьма своевременным в связи с интенсивным развитием высокочувствительной методики анализа сложных органических и биоорганических молекул – MALDI (Matrix Assistance Laser Desorption Ionization) [3, 4]. Методика основана на ионизации молекул исследуемого вещества в результате лазерного возбуждения молекул окружения (матрицы) с дальнейшим изучением результатов воздействия методами масс-спектрометрии или спектрометрии ионной подвижности (IMS). Физические принципы анализа при колебательном возбуждении матрицы в настоящее время только начинают развиваться.

Методика проведения эксперимента. Колебательное возбуждение молекул воды осуществлялось при помощи параметрического генератора света (ПГС), собранного по однорезонаторной схеме на базе нелинейного кристалла LiNbO₃ и накачиваемого излучением YAG:Nd-лазера. Излучение ПГС ($\tau_{и} \sim 7$ нс, $E_{и} = 5$ мДж) перестраивалось в спектральном диапазоне от 2.7 до 3.3 мкм, который соответствует поглощению воды в области ОН-валентных колебаний.

Можно ожидать, что протекание процессов ионообразования будет зависеть от выбора спектральной области возбуждения, как это наблюдалось при изучении нелинейного пропускания и комбинационного рассеяния воды. Поэтому в экспериментах по ионизации воздействие на воду осуществлялось как в высокочастотное ($\lambda = 2.73–2.84$ мкм), так и в низкочастотное ($\lambda = 3.1–3.3$ мкм) крылья полосы поглощения воды. Причем для обеспечения одинаковых термодинамических условий лазерного воздействия в области преимущественно свободной и ассоциированной воды значения длин волн излучения выбирались, исходя из равенства линейных коэффициентов поглощения в этих областях. Выбор длин волн ил-

¹⁾e-mail: klotch@mail.ru

люстрирует рис.1, на котором приведен спектр ИК пропускания воды в области ОН-валентных колеба-

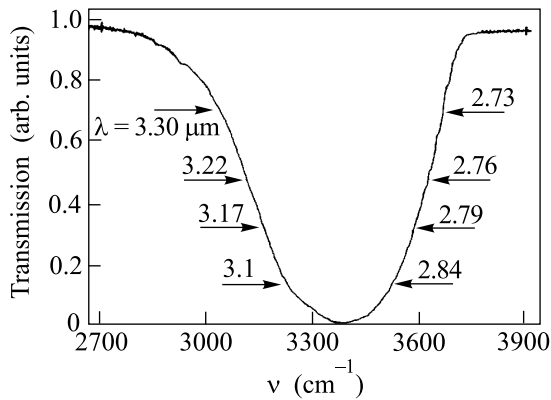


Рис.1. Спектр ИК пропускания воды. Стрелками на спектре указаны длины волн возбуждающего лазерного излучения, использовавшиеся в экспериментах

ний. Интенсивности лазерного излучения варьировались в диапазоне $q = 5-20$ МВт/см².

Регистрация образующихся ионов осуществлялась при помощи спектрометра ионной подвижности. Этот метод выгодно отличается от традиционного масс-спектрометрического значительно более высокой чувствительностью, а также тем, что позволяет работать с жидкой водой в естественных условиях. В основе действия спектрометра лежит принцип разделения ионов по подвижностям μ в процессе их дрейфа в постоянном электрическом поле напряженностью E с постоянной скоростью $V = \mu \cdot E$. Зависимость ионного сигнала на коллекторе от времени дрейфа представляет собой спектр ионной подвижности. В нашем случае время формирования ионного облака, определяемое длительностью лазерного импульса, оказывается много меньше характерных времен дрейфа ионов от области ионизации к коллектору, поэтому за нулевой отсчет времени принимается момент действия лазерного импульса. Разработанный нами лазерный спектрометр ионной подвижности обеспечивает чувствительность на уровне 10^2-10^3 ионов/импульс и обладает разрешающей способностью $R = t/\Delta t > 50$ [5], где t – время дрейфа ионов, формирующих определенный пик, Δt – ширина данного ионного пика на полувысоте. Дрейф ионов происходит в атмосфере особо чистого азота при нормальных условиях. Ионизация осуществлялась в результате воздействия лазерного излучения на образец жидкой воды. Вода слоем толщиной ~ 1 мм наносилась на флюоритовую подложку, находящуюся непосредственно внутри дрейфовой трубки.

В качестве образцов использовалась как бидистиллированная вода, так и дистиллированная вода, подвергнутая деионизационной очистке.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Обнаружено, что в результате воздействия на бидистиллированную воду ИК лазерного излучения с $q = 5-20$ МВт/см², резонансного ОН-валентным колебаниям молекул H₂O, происходит эмиссия из воды положительных ионов. На рис.2 представлены спектры ионной подвижности, полученные при воздействии на воду излучения различных длин волн. Видно,

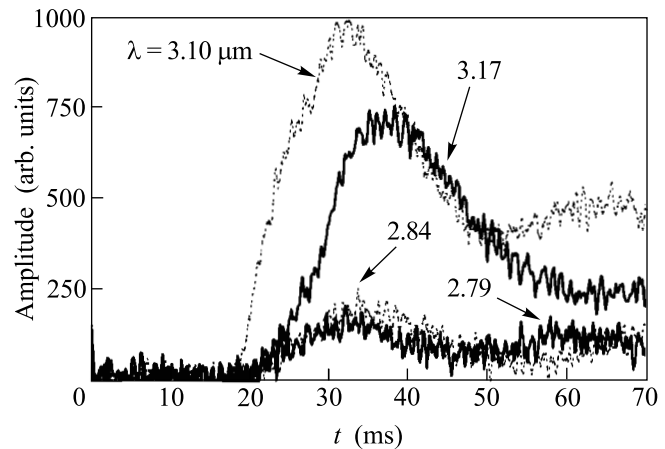


Рис.2. Спектры ионной подвижности, зарегистрированные при воздействии на воду лазерного излучения различных длин волн с $q = 13.7$ МВт/см²

что эмиттированные из воды ионы формируют сигнал на временах дрейфа $t_d > 20$ мс, что соответствует подвижностям $\mu < 1$ см²/В·с. Амплитуды ионных сигналов зависят от длины волны лазерного излучения. Причем при увеличении длин волн возбуждающего излучения в диапазоне 3.1–3.3 мкм наблюдается сдвиг максимума ионного сигнала в сторону больших времен дрейфа (меньших μ).

Зависимость интегральной величины ионного сигнала, наблюдавшегося в диапазоне времен дрейфа $t_d = 20-70$ мс ($\mu = 1-0.3$ см²/В·с), от длины волны возбуждающего излучения приведена на рис.3. Сравнение величин ионных сигналов, проведенное при одинаковых линейных коэффициентах поглощения для случаев воздействия на ассоциированные ($\lambda = 3.1-3.3$ мкм) и свободные ($\lambda = 2.73-2.84$ мкм) молекулы воды, показывает, что в первом случае величины ионных сигналов оказываются в несколько раз выше. Данная тенденция сохраняется во всем диапазоне интенсивностей возбуждающего излучения ($q = 5-20$ МВт/см²), использовавшихся в наших экспериментах. Этот результат позволяет сделать вывод о неравновесной природе обнаружен-

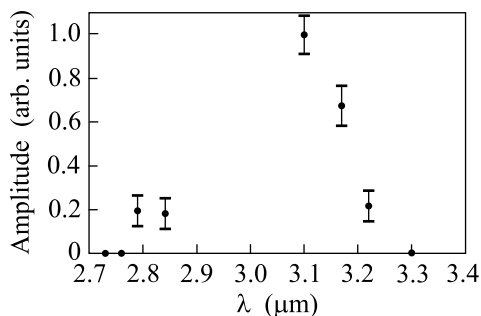


Рис.3. Зависимость интегральной величины ионного сигнала от длины волны возбуждающего излучения с $q = 13.7 \text{ МВт/см}^2$

ного эффекта, причем его нельзя объяснить только нелинейной зависимостью коэффициента поглощения воды от интенсивности лазерного излучения, поскольку в нашем диапазоне интенсивностей коэффициент поглощения ассоциированной воды всегда оказывается меньше [2].

Обращает на себя внимание, что регистрируемые в экспериментах ионы имеют подвижности $\mu < 1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Известно [6], что ионы воды и водных кластеров обладают значительно более высокими подвижностями ($\mu > 1.8 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$). Скорее всего, наблюдаемые в наших экспериментах ионы являются ионами молекул растворенного органического вещества (РОВ), всегда присутствующего в природной воде независимо от степени ее очистки [7].

Возможным механизмом ионизации РОВ является перенос протона от колебательно возбужденной молекулы воды к молекуле примеси. Однако ионный сигнал может быть обусловлен также изначально существующими в воде ионами, поскольку многие вещества диссоциируют в воде с образованием ионов. Для ответа на вопрос о природе наблюдаемых ионов нами были проведены эксперименты с деионизованной водой.

Сравнение ионных спектров бидистиллированной воды со спектрами воды, подвергшейся деионизационной очистке, показывает, что при одинаковых условиях лазерного воздействия выход ионов в случае деионизованной воды оказывается даже больше, чем при возбуждении бидистиллированной воды. Таким образом, можно сделать вывод о том, что регистрируемые ионы образуются в результате колебательного возбуждения молекул воды лазерным излучением. В противном случае, то есть если бы мы регистрировали ионы, изначально присутствующие в воде, очистка воды от ионов должна была бы приводить к уменьшению сигнала. Увеличение же амплитуды ионного сигнала от деионизованной воды по сравнению с обычной бидистиллированной водой связано,

по-видимому, с тем, что в процессе деионизации вода многократно пропускается через колонки с катионитами и анионитами и растворяет в себе дополнительные примеси.

Наиболее вероятным механизмом образования ионов, как уже отмечалось, является, по нашему мнению, перенос протона от возбужденной молекулы воды к молекуле РОВ. Растворенные в воде органические молекулы по природе своей являются гидрофильными, то есть обладают способностью ассоциировать молекулы воды. Тогда понятно, почему эффект проявляется особенно ярко при непосредственном возбуждении ассоциированных молекул (рис.3). В этом случае перенос протона от возбужденной молекулы воды к молекуле РОВ наиболее вероятен. Эксперименты с гидрофобными молекулами (производными толуола), специально растворенными в воде, также подтверждают наше предположение: несмотря на существенно более высокие концентрации таких молекул, выход ионов при возбуждении как ассоциированной, так и свободной воды оказывается крайне низким.

Итак, обнаружен эффект образования положительных ионов с подвижностями $\mu < 1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при колебательном возбуждении бидистиллированной воды резонансным ИК лазерным излучением с длинами волн $\lambda = 2.73 \div 3.3 \text{ мкм}$ в диапазоне интенсивностей $q = 5 \div 20 \text{ МВт/см}^2$. Тот факт, что при одинаковых термодинамических условиях лазерного воздействия эффективность ионообразования в случае колебательного возбуждения ассоциированных молекул воды оказывается в несколько раз выше, чем при возбуждении свободных молекул, свидетельствует о неравновесном характере наблюдаемого эффекта.

Исследования были выполнены при частичной поддержке Министерства промышленности, науки и технологии РФ (проект # 08-02-48). Авторы благодарят В.В. Фадеева за полезные обсуждения.

1. К. Л. Водопьянов, ЖЭТФ **97**, 205 (1990).
2. Yu. A. Bykovskii, D. V. Klotchkov, V. B. Oshurko, and A. A. Chistyakov, Laser Physics **8**, 172 (1998).
3. F. Kirpekar, S. Berkenkap, and F. Hillenkamp, Anal. Chem. **71**, 2334 (1999).
4. S. J. Lawson and K. K. Murray, Rapid Commun. Mass Spectrom. **14**, 129 (2000).
5. A. A. Chistyakov, H. H. Hill, D. V. Klochkov et al., J. Ion Mobility Spectrometry **4**, 160 (2001).
6. C. Shumate, R. H. St. Louis, and H. H. Hill, Jr., J. Chromatogr. **373**, 141 (1986).
7. E. M. Filippova, V. V. Fadeev, V. V. Chubarov et al., Appl. Spectrosc. Rev. **36**, 87 (2001).