

水的低频受激拉曼散射*

李占龙^{1)2)†} 王一丁²⁾ 周密³⁾ 门志伟³⁾ 孙成林³⁾ 里佐威³⁾

1) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (吉林大学电子科学与工程学院集成光电子学国家重点实验室, 长春 130012)

3) (吉林大学物理学院, 长春 130012)

(2011年6月14日收到; 2011年7月5日收到修改稿)

利用 532 nm 的脉冲激光进行了水的受激拉曼散射研究. 水的低激发光能量下主要表现为受激 Stocks 和反 Stocks 3426 cm^{-1} 谱线; 在能量大于 140 mJ 时出现低频率 313 cm^{-1} 受激 Stocks 谱线, 同时出现后向 3389 和 3268 cm^{-1} 的受激 Stocks 谱线. 实验结果表明, 在较强的激光作用下, 水的结构表现为冰的 VIII 相.

关键词: 受激拉曼散射, 光与物质相互作用, 冰 VIII 相

PACS: 42.81.-i, 42.50.Ct

1 引言

水是生命之源, 对水的研究一直以来备受人们的关注. 水的结构以及高温高压下水的结构一直是人们研究的焦点^[1-4]. 拉曼光谱作为物质结构研究的有效工具, 一直在水的结构研究中占有重要地位. 自发拉曼取得的典型结果为: 带有氢键结构水的 O—H 键拉曼活性 ν_1 振动在 $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 之间, 自由 O—H 键的振动 ν_1 范围在 3700 cm^{-1} ; 水的 O—H 键伸缩振动的绝对拉曼散射截面为 $8 \times 10^{-30}\text{ cm}^2/\text{sr}$. 而水的受激拉曼散射是在 1969 年发现的, 随后展开了很多关于水的受激拉曼散射的研究^[5,6]. 水的小克尔常数以及小的绝对拉曼散射截面, 使得水具有很高的拉曼散射阈值. Kudryavtseva 和 Tcherniega^[7] 采用 100 mJ 的 532 nm 脉冲激光进行了水的受激拉曼散射研究, 采用了 20 mm 的样品池; Yui 等^[8] 采用了 532 nm 的激光进行了水的受激拉曼散射, 采用了 60 mm 样品池, 他们得到了水的 3420 和 3260 cm^{-1} 两条受激拉曼谱线, 利用这两条谱线认定强激光作用下水的结构类似冰的 VII 相. Ziane 等^[9] 采用脉宽为 36 ps 的激光, 在 $3.87\text{--}11.05\text{ mJ}$ 能量下进行了水的受激拉曼散射, 采用 5 cm 长的样品池, 得到了连续辐射

的多级 3400 cm^{-1} 受激拉曼散射. 采用长的样品池和很高的激光功率进行水的受激拉曼散射的研究很少. 本文利用强激光 (能量为 140 mJ), 采用 10 cm 长的样品池进行了水的受激拉曼散射实验, 首次发现了低频率 313 cm^{-1} 的晶格振动受激拉曼散射, 将这条谱线归属为冰的 VIII 相 $T_z(B_{1g}) + T_{xy}(E_g)$ 振动模式. 我们认为强激光作用下水的结构类似冰的 VIII 相. 这种“热冰”已在天王星和海王星上发现^[10], 对于天体物质来讲, 这种强激光压缩水的结构研究具有重要意义, 同时强激光压缩的“热冰”可能应用于水热合成领域.

2 实验方法和仪器

水的受激拉曼散射抽运源为 Nd: YAG 脉冲激光器, 经磷酸钛氧钾晶体 (KTP) 倍频后为 532 nm, 经小孔选模后工作模式为基膜, 工作频率为 1 Hz, 脉宽为 10 ns, 能量范围为 $0\text{--}160\text{ mJ}$. 激光经 25 mm 耦合透镜进入 10 cm 石英样品池内, 室内温度为 283 K, 水的温度也基本为 283 K. 出射光经透镜会聚到光谱仪, 直接由计算机进行信号处理. 实验装置如图 1 所示. 本实验采用了长的样品池, 能

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974067)、吉林省科技厅项目 (批准号: 20090534, 20101508) 和吉林大学基础科研资助项目 (批准号: 450060326089) 资助的课题.

† E-mail: zlli@jlu.edu.cn

够降低受激拉曼阈值, 增加拉曼散射强度. 自发拉曼散射采用 Reneshaw Invia 514.5 拉曼光谱仪, 功率为 20 mW, 镜头 20 倍, 积分 1 次, 曝光时间为 10 s.

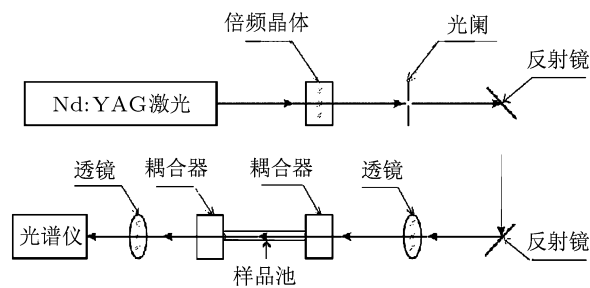


图 1 实验装置

3 实验结果和讨论

水的受激拉曼散射在较低激发能量下 (能量为 100 mJ) 时表现为 3400 cm^{-1} 附近的 O—H 伸缩振动 Stokes 谱线, 可以产生弱的反 Stokes 谱线, 拉曼峰位表现为不稳定, 在 $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 之间变化. 由于在不同的激发光进行受激实验时, 拉曼散射是在激光焦点处产生, 不同的激发功率在焦点处功率密度不同, 此处水的温度是不同的, 所以会看到受激拉曼峰位出现变化, 其趋势是激发功率增加, 向高波数移动. 这一结果与 Yui 等^[11] 的实验是符合的.

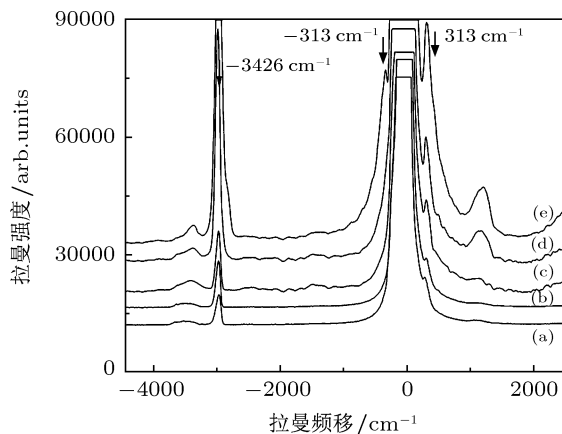


图 2 不同激发能量下水的受激拉曼谱 (a) 140 mJ; (b) 145 mJ; (c) 150 mJ; (d) 155 mJ; (e) 160 mJ

图 2 显示, 在能量为 140 mJ 时, 可以看到前向的 Stokes 313 cm^{-1} 的受激拉曼产生, 只是强度很弱. 随着激发光能量的增加, Stokes 313 cm^{-1} 的强度逐渐增强, 而反 Stokes 3426 cm^{-1} 也随着抽运能量的增加逐渐增强. 在能量为 160 mJ 时可以看到反 Stokes 313 cm^{-1} 产生, 能量几乎与 Stokes

313 cm^{-1} 相当. 图 2 中 Stokes 313 cm^{-1} 左侧为发光的瑞利散射线.

水分子的分子内振动为三个模式: ν_1 O—H 键的对称伸缩振动 3825 cm^{-1} ; ν_2 O—H 键的剪式振动 1654 cm^{-1} ; ν_3 O—H 键的反对称伸缩振动 3936 cm^{-1} . 水还有 600 cm^{-1} 的自由振动以及分子间 200 cm^{-1} 的伸缩振动, Stokes 313 cm^{-1} 的出现似乎很难得到解释.

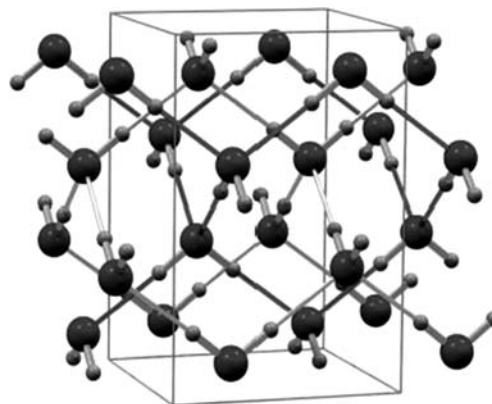


图 3 冰的 VIII 相 大球代表氧原子, 小球代表氢原子

在强激光作用下, 水产生非线性效应, 水的折射率变为 $n = n_0 + \Delta n E^2$, n_0 为弱光条件下水的折射率, E 为激光电场强度. 在强光作用下, 由于折射率的增加激光形成自聚焦, 在焦点处会出现激光束聚焦成细丝状, 这些细丝状结构直径一般小于 0.2 mm . 这些细丝状光区域具有更高的能量密度, 对水形成强压缩, 一般这种压缩可以形成几个 GPa 的压强^[12,13], 从而改变水的结构, 这一结构与冰的 VIII 相的结构特别相似, 见图 3. 冰的 VIII 相所属的空间群是 $I4_1/amd(D_{4h}^{19})$, 具有 4 个平动和 3 个转动拉曼活性振动模式以及 5 个分子内振动模式. 冰的 VIII 相具有 $T_z(B_{1g}) + T_{xy}(E_g)$ 的晶格振动模式^[14], 在 7 GPa 下振动频率为 320 cm^{-1} . 水在强激光作用下的 Stokes 313 cm^{-1} 谱线与冰的晶格振动 320 cm^{-1} 基本接近. Stokes 313 cm^{-1} 的振动频率小于 7 GPa 冰的 VIII 相 $T_z(B_{1g}) + T_{xy}(E_g)$ 的晶格振动频率, 很可能的原因是在此激光作用下所形成的压强小于 7 GPa. 为了考察水的 ν_1 Stokes 谱线变化, 我们将前向与后向的拉曼散射进行了对比, 结果看到后向与前向不同的受激拉曼散射, 如图 4 所示. 后向拉曼散射存在两条谱线 3268 和 3389 cm^{-1} , 这两条谱线与冰的 VIII 相的分子内振动模式 $\nu_1(A_{1g})$ 和 $\nu_3(E_g)$ 基本一致 (见图 5). 这更加证实了我们的结论, 强激光 (能量在 140 mJ 以上)

作用下水的结构与冰的 VIII 相基本相同. Yui 等^[15]通过后向这两条谱线认为强激光作用下水的结构与冰的 VIII 相 (空间群: $Pn\bar{3}m(Oh)$) 结构相似, 如图 6 所示, 他们采用的激光强度为 45 mJ. 我们采用了更强的激光, 得到了低频率的晶格振动模式时水的受激拉曼散射. 冰的 VII 晶格振动强度很弱, 而 VIII 晶格振动强 (见图 7), 我们认为强激光作用下 (能量为 140 mJ) 水的结构近似于冰的 VIII 相. Lu 等^[16]将晶格振动的出现作为 VII 相向 VIII 相转变的判据, 这有力支持了我们的观点. 同时我们发现, 冰 VIII 自发拉曼的确有波数为 303 cm^{-1} 的谱线, 如图 8 所示, 而自发拉曼和受激拉曼可能存在一定程度的谱线不符合的情况.

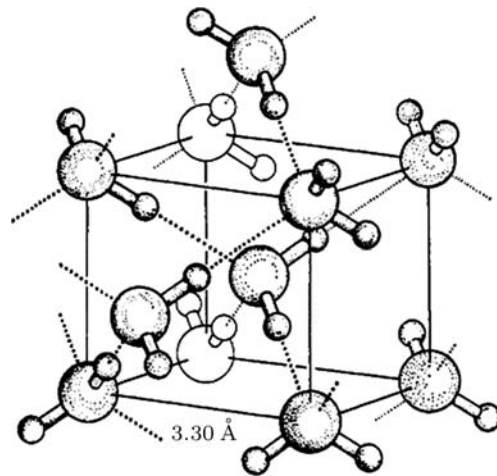


图 6 冰的 VII 相 大球代表氧原子, 小球代表氢原子

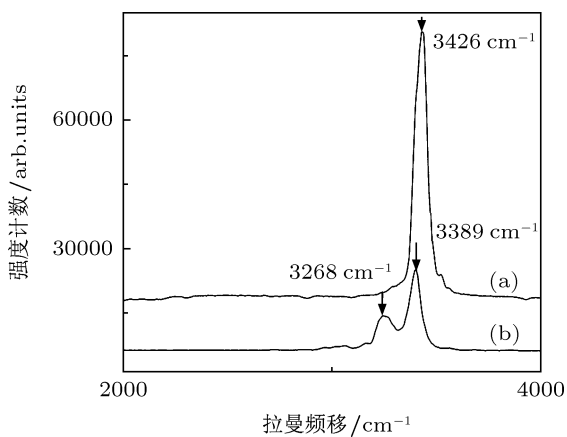


图 4 水的受激拉曼谱 (激发能量为 150 mJ) (a) 前向; (b) 后向

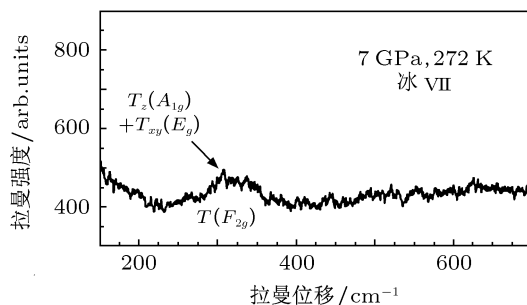
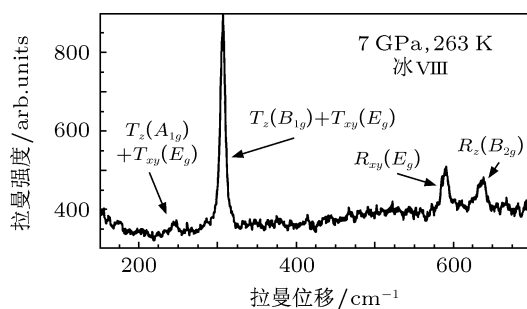


图 7 冰的 VI, VIII 相的低频拉曼谱^[14]

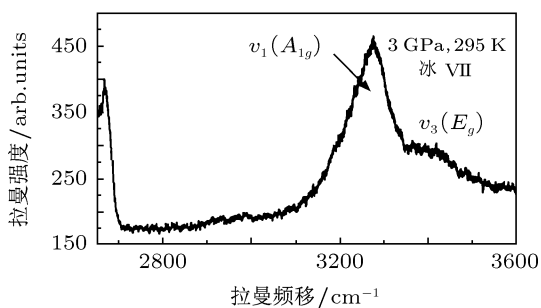
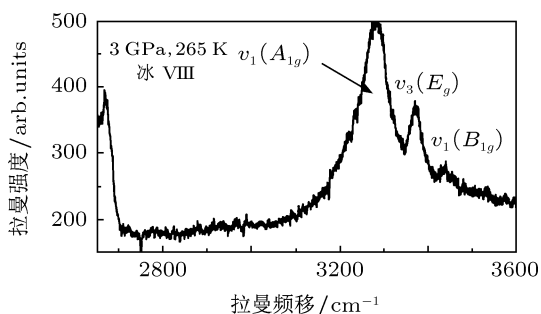


图 5 冰的 VII, VIII 相高频拉曼谱^[14]

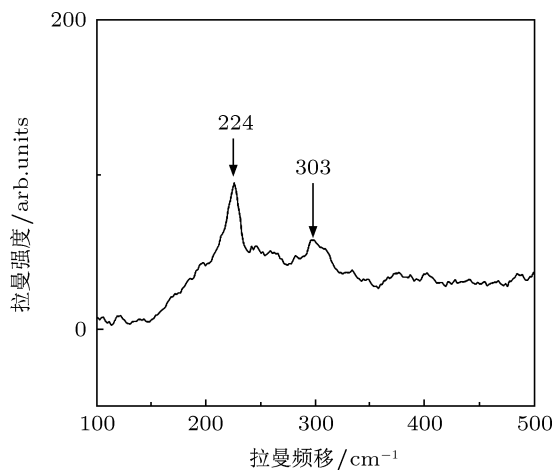


图 8 冰的 VIII 相低频自发拉曼谱 低温 83 K, 1 个大气压

4 结论

水在高强度激光 (能量为 140 mJ) 作用下, 出现一条新的受激拉曼散射谱线 313 cm^{-1} , 它与 7 GPa 下冰的 VIII 相的 $T_z(B_{1g}) + T_{xy}(E_g)$ 晶格振动频

率 320 cm^{-1} 基本符合; 同时水的后向受激拉曼散射两条谱线与冰的 VIII 相 $\nu_1(A_{1g})$ 和 $\nu_3(E_g)$ 两个振动模式的频率基本一致. 在强激光 (能量在 140 mJ 以上) 作用下水的结构类似于冰的 VIII 相.

-
- [1] Lee S, Kim J, Lee S J, Kim K S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2038
- [2] Salzmann C G, Hallbrucker A, Finney J L, Mayer E 2006 *Chem. Phys. Lett.* **429** 469
- [3] Chang H C, Huang K H, Yeh Y L, Lin S H 2000 *Chem. Phys. Lett.* **326** 93
- [4] Li F F, Cui Q L, He Z, Cui T, Zhang J, Zhou Q, Zou G T 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 174511
- [5] Dorkenoo K D, Rivoire G 2002 *Opt. Comm.* **202** 113
- [6] Goncharov A F, Struzhkin V V, Mao H, Hemley R J 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1998
- [7] Kudryavtseva A D, Tcherniega N V 2002 *J. Russ. Laser Res.* **23** 288
- [8] Yui H, Fujiwara H, Fujinami M, Sawada T 2001 *Anal. Sci.* **17** (Suppl.) i77
- [9] Ziane O, Zaiba S, Melikechi N 2007 *Opt. Comm.* **273** 200
- [10] Anderson J D, Schubert G, Jacobson R A, Lau E L, Moore W B, Sjogren W L 1998 *Science* **280** 1573
- [11] Yui H, Kanoh K, Fujiwara H, Sawada T 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 12041
- [12] Siano S, Pini R, Salimbeni R, Vannini M 1996 *Appl. Phys. B* **62** 503
- [13] Teng P, Nishioka N S, Anderson R R, Deutsch T F 1987 *IEEE J. Quantum Elect.* **23** 1845
- [14] Pruzan Ph, Chervin J C, Wolanin E, Canny B, Gauthier M, Hanfland M 2003 *J. Raman Spectrosc.* **34** 591
- [15] Yui H, Yoneda Y, Kitamori T, Sawada T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4110
- [16] Lu X Z, Zhang Y, Zhao P, Fang S J 2011 *J. Phys. Chem. B* **115** 71

Stimulated Raman scattering in liquid water in a low-frequency region*

Li Zhan-Long^{1)2)†} Wang Yi-Ding²⁾ Zhou Mi³⁾ Men Zhi-Wei³⁾
Sun Cheng-Lin³⁾ Li Zuo-Wei³⁾

1) (*State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*)

2) (*College of Electronic Science and Engineering, Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

3) (*College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 14 June 2011; revised manuscript received 5 July 2011)

Abstract

Stimulated Raman scattering is studied in liquid water using pulse laser at a wavelength of 532 nm. At a lower excitation energy, Stokes line and anti-Stokes line 3426 cm^{-1} can be observed in the forward Raman scattering. When excitation intensity is increased to 140 mJ, the low frequency 313 cm^{-1} line in the forward Raman scattering can be observed, and the 3389 cm^{-1} Stokes line and 3268 cm^{-1} Stokes line in the backward Raman scattering can also be observed. The experimental results demonstrate that the structure of water under the action of the intense excitation energy is similar to that of ice VIII.

Keywords: stimulated Raman scattering, light interaction with matter, ice VIII

PACS: 42.81.-i, 42.50.Ct

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.10974067), the Program of Science and Technology Department of Jilin Province, China (Grant Nos. 20090534, 20101508), and the Fundamental Science Research Foundation of Jilin University, China (Grant No. 450060326089).

† E-mail: zlli@jlu.edu.cn