# 激光诱导等离子体对水OH伸缩振动受激 拉曼散射的影响<sup>\*</sup>

汪胜晗 李占龙 孙成林 里佐威 门志伟\*

(吉林大学物理学院,长春 130012)

(2014年3月31日收到;2014年5月29日收到修改稿)

利用 532 nm 脉冲激光进行水的受激拉曼散射研究,通过改变激光焦点与水-空气界面的距离,获得截然不同的 OH 伸缩振动受激斯托克斯和反斯托克斯谱线. 焦点距水-空气界面大于 20 mm 时,只存在 ±3400 cm<sup>-1</sup> 的斯托克斯和反斯托克斯谱线; 焦点距离水-空气界面小于 20 mm 时,存在 ±3000 和 ±3400 cm<sup>-1</sup> 的斯托克斯和反斯托克斯谱线; 继续缩小焦点与水-空气界面的距离, 3000 cm<sup>-1</sup> 谱线被增强,而 3400 cm<sup>-1</sup> 谱线被削弱. 研究结果表明,激光诱导水产生的等离子体增强了局部水分子的氢键,导致 OH 伸缩振动红移,同时过剩电子增强了水的 OH 伸缩振动受激拉曼散射.

关键词: 受激拉曼散射, 激光诱导等离子体, 氢键, 水分子 PACS: 52.50.Jm, 42.65.Dr

**DOI:** 10.7498/aps.63.205204

### 1引言

水是地球上最普遍存在的、也是生命体不可或 缺的物质,对于水的研究一直备受关注<sup>[1-6]</sup>. 拉曼 光谱作为研究物质结构的重要手段<sup>[7]</sup>,常被用于水 的研究中. 拉曼光谱方法研究水分子可以获得OH 键伸缩振动的详细信息. 起初人们用自发拉曼光 谱的方法研究水的性质,但是由于水的自发拉曼振 动较弱,实验得到的特征峰较宽,峰的相对强度较 低,给后续的分析工作带来了较大的困难. 随着受 激拉曼散射现象的发现,对于水结构的研究有了 一个新的突破. 在强激光的作用下,得到的光谱呈 现出比较尖锐的峰,使得研究水分子中OH的各种 振动模式变得更便捷也更加精确. 1975年, Sceats 等<sup>[8]</sup> 对水、重水以及部分无机盐水溶液的受激拉曼 散射光谱进行了研究,阐明受激拉曼光谱的特征 峰与水的结构之间的对应关系,探讨了自相位调 制作用对谱线宽度的影响,对后续的研究启发较 大. Mikenda和Steinböck等<sup>[9]</sup>通过大量研究总结 出了卤素离子水溶液中OH (OD)振动频率与氢键 键距的函数关系,给出了表达式. Yui等<sup>[10,11]</sup>用时 间分辨光谱技术分析了水中激光诱导击穿(laserinduced breakdown)的受激拉曼散射光谱,确定了 受激拉曼散射的全过程仅发生在等离子体产生初 期的80 ps内. 虽然对于水的受激拉曼散射的研究 已经开展了许多年,但是,关于等离子体与受激拉 曼散射之间的关系的研究却相对较少.

激光经过聚焦后,在焦点处产生极高的能量密度,物质会被瞬间电离,产生等离子体.等离子体存在的时间是十分短暂的,但是伴随着等离子体的产生,局部的环境将变得十分复杂,电离产生的剩余电子会形成短暂的局部电场,对体系产生静电作用,此时物质的受激拉曼散射过程会有巨大的变化<sup>[12-14]</sup>.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 11104106, 11374123)、国家基础科学人才培养基金(批准号: J1103202)、吉林省科技厅项目(批准号: 201101037, 201201030, 20130101017JC, 20140101173JC, 20140204077GX)和中国博士后科学基金(批准号: 2012M520669, 2013M530973)资助的课题.

<sup>†</sup>通讯作者. E-mail: zwmen@jlu.edu.cn

<sup>© 2014</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

在研究水的受激拉曼散射过程中,研究人员发现当体系产生等离子体时,相比于无等离子体的情况,得到的拉曼谱线的峰位和强度都有一定的变化. 在等离子体这个复杂的体系中,各个部分之间都存在较强的相互作用,如何阐明各种粒子自身的属性和这个体系中各个部分的相互作用过程将会是一个十分复杂和有趣的课题.等离子体产生初期会产生大量的过剩电子,电子的密度可达10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>,形成强大的局部电场(> MV·cm<sup>-1</sup>)<sup>[15]</sup>,附近水分子与邻近的过剩电子产生极化作用,极化率由电子激发的静电场调制,从而对受激拉曼散射有一定的增强<sup>[16–18]</sup>.

实验过程中我们发现,当焦点与水-空气界面 距离小于20mm时,水分子OH振动谱线同时出现 2个振动峰,而继续改变焦点的深度,两个振动峰 的强度也会发生明显的变化.本文结合电子增强受 激拉曼散射理论和水分子间氢键的极化作用机理 来解释上述现象.本实验的研究可以对水的受激拉 曼散射理论进行补充,同时对于研究其他液体以及 天体物理、环境科学等相关领域也具有一定的参考 价值.

## 2 实验方法和仪器

实验用于诱导等离子体产生受激拉曼散 射现象的抽运光源是Nd:YAG脉冲激光器,通 过倍频晶体磷酸钛氧钾(KTP)倍频得到波长 为532 nm的激光,工作模式为基模,本实验所 用的高斯光束能量为70 mJ,激光细丝直径为 100-200 µm, 脉宽 (FWHM) 为12 ns, 最大能量密 度约为10<sup>10</sup> W·cm<sup>-2</sup>. 本实验所用石英样品池的尺 寸为长×宽×高 = 100 mm × 10 mm × 45 mm, 激光出射后通过焦距为5 cm 的会聚透镜, 从样品 池的端面入射,聚焦在样品池内,从样品池的另一 端面接收前向受激拉曼散射信号. 样品池由升降 平台来控制其高度,以便调节焦点距离水表面的深 度. 出射光通过陷波片后由光纤光谱仪进行接收后 输入计算机,进行信号的处理与记录.图1(a)为实 验装置图;图1(b)为改变焦点位置进行对比试验 的示意图,图中ABC位置对应的焦点与水面的距 离依次为20,15,6 mm.

本实验采用532 nm激光直接激发水获得受激拉曼散射,将激光聚焦在水的内部,在脉冲激 光聚焦的瞬间,由于光学Kerr和自聚焦效应将产 生光学细丝现象进而导致水的电离,产生等离子体,通过前向接收的方式获得水分子OH伸缩振动的受激拉曼散射光谱.通过对焦点深度的改变,得到不同条件下的受激拉曼散射谱.光谱数据表明,当焦点与水-空气界面的距离大于20mm时,在3400 cm<sup>-1</sup>处获得惟一拉曼振动峰;随着焦点的升高,当焦点距离水-空气界面小于20mm时,发现在3000 cm<sup>-1</sup> 开始出现拉曼振动峰;继续升高焦点,3000 cm<sup>-1</sup> 处的拉曼振动峰逐渐增强.





图 2 焦点分别位于 ABC 三个位置时对应的光谱图,反 斯托克斯一侧为强度放大 6 倍的谱线

3 实验结果与分析

水分子OH的拉曼振动带主要分布于 2500—4000 cm<sup>-1</sup>,其中水分子OH振动模式主要 有三种:OH键对称伸缩振动 $\nu_1$ 3825 cm<sup>-1</sup>,OH 键剪式振动 $\nu_2$ 1654 cm<sup>-1</sup>,OH键反对称伸缩振动  $\nu_3$ 3936 cm<sup>-1[19]</sup>,自由OH振动范围在3700 cm<sup>-1</sup> 左右.本实验中测量水内部的受激拉曼散射,当焦 点距离水-空气界面大于20 mm时,得到图2的A 谱线,仅在3400 cm<sup>-1</sup>处得到了较强的OH振动特

征峰 (图 2 中 ABC 三条谱线依次对应图 1 (b) 中的 ABC三个位置),此峰的存在与氢键的作用有着密 不可分的关系<sup>[20]</sup>,通过与气相下水分子OH振动的 特征峰3700 cm<sup>-1</sup>相比较<sup>[21]</sup>,由于液相水分子密 度较大,并且分子团簇大,液相下的水分子的振动 状态与气相水分子有较大差异. 液相水分子之间会 形成形如H—O···H—O的氢键结合网络,导致自 由的OH键在动态基团的束缚下形成更紧密的结 构. 局部的水分子在氢键的作用下OH 键的键长变 长, OH 键振动频率产生了红移. 这就是 3400 cm<sup>-1</sup> 处特征峰产生的原因,这与其文献[22,23]的实验 结果也十分符合. 这时只有一个拉曼特征峰的存 在,所以此时只存在一种OH伸缩振动模式状态下 的水分子网格. 当把激光的焦点上移至与水-空气 界面距离15mm,得到的光谱如图2中的B谱线所 示. ±3400 cm<sup>-1</sup>处的振动峰依然存在,说明有一 部分的水分子依然形成大量的氢键结构,属大团簇 的形态,表现出来的振动模式与图2中A谱线的水 分子状态相同;同时3000 cm<sup>-1</sup>处也产生了明显的 OH伸缩振动特征峰,说明有一部分水分子所处的 局部环境改变了,不再与内部大量水分子下的状态 相同. 此时, 等离子体产生的大量过剩电子对水分 子表面附近的网格结构产生影响.

OH伸缩振动光谱可以精确地反映出局部氢键 网络的细微变化,水分子团簇依靠氢键形成网络, 当氢键在外界环境的作用下键长变长时, OH键的 振动频率相应变低,出现低频的OH键振动峰.本 实验中 $3000 \text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰就恰恰与之对应. 新 峰3000 cm<sup>-1</sup>的出现,说明这部分的水分子团簇网 络结合强度变高.导致其变化的原因是多方面的, 本文主要研究等离子体的过剩电子形成的强大电 场对氢键的增强作用,以及表面附近水分子OH键 被氢键拉长的作用,如图3所示.根据时间分辨OH 受激拉曼散射光谱<sup>[10]</sup>可知,在整个激光诱导等离 子体过程中,受激拉曼散射仅发生在初期,并且持 续80 ps左右,这时局域产生大量的过剩电子,并且 迅速增长,形成强度为MV·cm<sup>-1</sup>量级的电场<sup>[15]</sup>. 这样超强的电场会对局域内的分子非线性极化率 和分子的空间排列产生影响. 由于该过程只发生 在等离子体产生的初期,此时的水分子依然处于液 相,所以过剩电子对于液相水分子受激拉曼散射起 到增强作用.

为了明确水内部不同深度OH键振动的变化 趋势,将焦点进一步提高时,得到了如图2中的C 谱线,随着焦点的提高,焦点产生的等离子体位置 也随之升高. 在位置A(距离水-空气界面20mm) 时,接收到的光谱上只有3400 cm<sup>-1</sup>的一个振动峰. 此时的峰反映的是液态水分子的OH键的伸缩振动 情况. 沿竖直方向缓慢向上移动焦点, 当移动到B (距离水-空气界面15mm)位置时,局部水分子的 环境有所改变,开始出现3000 cm<sup>-1</sup>的特征峰,此 时 3000 cm<sup>-1</sup> 处的峰与 3400 cm<sup>-1</sup> 的峰相对强度 相差较大.随着焦点离水-空气界面越来越近,当到 达C (距离水-空气界面6 mm)位置时, 3000 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰强度已经十分接近3400 cm<sup>-1</sup> 处的峰. 由于水-空气界面等离子体增强作用<sup>[20]</sup>,靠近水-空气界面时, 3000 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰明显增强. 拉 曼峰的强度仅代表相对强度,为了便于说明问 题,我们用同一位置下3400 cm<sup>-1</sup>峰强度值减去 3000 cm<sup>-1</sup>峰强度值,以二者的差值作为纵坐标, 以焦点与水-空气界面的距离为横坐标,做出图4, 用线性拟合的方式表示出二者的变化趋势,表1为 对应的原始数据. 从图4中可以看出,随着焦点逐 渐接近水-空气界面,两峰的差值逐渐变小,到达 3 mm时 3000 cm<sup>-1</sup>峰的强度已经超过 3400 cm<sup>-1</sup> 峰. 靠近水-空气界面处局域水分子的环境较为复 杂,水分子多以(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>的动态形式存在<sup>[15]</sup>,单次 的测量结果还不足以得出对应的函数关系,但是两 峰强度之差的变化趋势可以说明这一问题. 随着焦 点的上移, 3000 cm<sup>-1</sup>峰明显增强, 并逐渐占据主 导地位,这就意味着越靠近水-空气界面时,增强的 效果就越明显.同时也暗示出水的内部和水的表面 处主导的OH的振动模式不同,也就意味着由于氢 键相互连接的水分子团簇结构发生改变.



图 3 (a) 水内部水分子形成的氢键网格结构; (b) 水分 子在过剩电子的状态下 OH 键和氢键的变化示意图

当把焦点移至水-空气界面处时,我们得到 了图5的谱线,此时的谱线与空气等离子体谱线 十分相似,各峰对应的原子和离子谱线在图5中 已经标出,3000和3400 cm<sup>-1</sup>附近出现的峰为O 离子和Ar原子的谱线,而非水分子的OH伸缩振 动峰<sup>[24-26]</sup>.



离的变化趋势

表 1 不同焦点深度对应的 3400 与 3000 cm<sup>-1</sup> 峰 强度以及两峰的强度之差

$3400 {\rm ~cm^{-1}}$	$3000 {\rm ~cm^{-1}}$	两峰	对应的焦点与水-
峰的相对强度	峰的相对强度	之差	空气界面的距离/mm
33365	13088	20277	18
52818	41712	11106	15
52183	47337	8656	9
9701	7796	1905	6
5467	10760	-5293	3



#### 4 结 论

本文研究了激光诱导水等离子体产生时,水 内部以及近水-空气界面处OH伸缩振动的受激 拉曼散射的变化规律. 焦点在水内部(与水-空气 界面的距离大于20mm)时, OH键振动仅出现在 ±3400 cm<sup>-1</sup>处,随着焦点距离水-空气界面越近, ±3000 cm<sup>-1</sup>伸缩振动开始出现并越来越强.我们 将此现象归结为:等离子体初期,过剩电子产生的 电场增强了水-空气界面处水分子间的氢键强度, 使得这部分水分子 OH 伸缩振动受激拉曼散射发生 红移.在电子增强 OH 键受激拉曼散射作用下,越 靠近水-空气界面,3000 cm<sup>-1</sup>处 OH 伸缩振动增强 作用越明显.本实验的研究为水分子团簇结构研究 提供参考,对水-空气界面处水分子局部环境的研 究也有一定的启发,同时为等离子体增强受激拉曼 的研究奠定基础.

#### 参考文献

- [1] Lee S, Kim J, Lee S, Kim K S 1997 Phys. Rev. Lett. 79 2038
- [2] Salzmann C G, Hallbrucker A, Fommey J K, Mayer E 2006 Chem. Phys. Lett. 429 469
- [3] Chang H C, Huang K H, Yeh Y L, Lim 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] Liu C S, Liang Y F, Zhu Z G, Li G X 2005 Chin. Phys. B 14 785
- [6] Wei J F, Sun L Q, Zhang K, Hu X Y 2014 Chin. Phys. B 23 074209
- [7] Fang W H, Li Z W, Sun C L, Li Z L, Song W, Men Z W, He L Q 2012 Chin. Phys. B 21 034211
- [8] Sceats M, Rice S A, Butler J E 1975 J. Chem. Phys. 63 5390
- [9] Mikenda W, Steinböck S 1996 J. Mol. Struct. 384 159
- [10] Yui H, Yoneda Y, Kitamori T, Sawada T 1999 Phys. Rev. Lett. 82 4110
- [11] Yui H, Sawada T 2000 Phys. Rev. Lett. 85 3512
- [12] Zhang L, Dong Q L, Zhao J, Wang S J, Sheng Z M, He M Q, Zhang J 2009 Acta Phys. Sin. 58 1837 (in Chinese) [张蕾, 董全力, 赵静, 王首钧, 盛政明, 何民卿, 张杰 2009 物理学报 58 1837]
- [13] Braun A, Korn G, Liu X, Du D, Squier J, Mourou G 1995 Opt. Lett. 20 73
- [14] Grant K J, Paul G L 1990 Appl. Spectrosc. 44 1349
- [15] Telle H R, Laubereau A 1980 Opt. Commun. 34 287
- [16] Yui H, Fujiwara H, Sawada T 2002 Chem. Phys. Lett. 360 53
- [17] Yui H, Sawada T 2003 Rev. Sci. Instrum. 74 456
- [18] Yui H, Nakajima T, Hirao K, Sawada T J 2003 Phys. Chem. A 107 968
- [19] Li Z L, Wang Y D, Zhou M, Men Z W, Sun C L, Li Z W 2012 Acta Phys. Sin. 61 064217 (in Chinese) [李占 龙, 王一丁, 周密, 门志伟, 孙成林, 里佐威 2012 物理学报 61 064217]
- [20] Graener H, Seifert G, Laubereau A 1991 Phys. Rev. Lett. 66 2092

- [21] Yui H, Kato H, Someya Y 2008 J. Raman Spectrosc. 39 1688
- [22] Walrafen G E 1967 J. Chem. Phys. 47 114
- [23] Yui H 2010 Anal. Bioanal. Chem. 397 1181
- [24] Zhu Z Q, Wang X L 2011 Acta Phys. Sin. 60 085205 (in Chinese) [朱竹青, 王晓雷 2011 物理学报 60 085205]
- [25] Liu X L, Sun S H, Cao Y, Sun M Z, Liu Q C, Hu B T
  2013 Acta Phys. Sin. 62 045201 (in Chinese) [刘小亮,
  孙少华, 曹瑜, 孙铭泽, 刘情操, 胡碧涛 2013 物理学报 62 045201]
- [26] Xu Z J 2013 Ph. D. Dissertation (Tianjin: Nankai University) (in Chinese) [徐智君 2013 博士学位论文 (天 津: 南开大学)]

# Influence of laser-induced plasma on stimulated Raman scatting of OH stretching vibrational from water molecules<sup>\*</sup>

Wang Sheng-Han Li Zhan-Long Sun Cheng-Lin Li Zuo-Wei Men Zhi-Wei<sup>†</sup>

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

( Received 31 March 2014; revised manuscript received 29 May 2014 )

#### Abstract

532 nm pulse beam is used to induce the stimulated Raman scatting of water molecules. Different Stocks and anti-Stocks characteristic peaks of OH stretching vibrational from water molecules are obtained when the position of the focal spot is changed. The unique  $\pm 3400 \text{ cm}^{-1}$  Stokes characteristic peak with its anti-Stokes is present when the distance between focal spot and interface is fixed to be over 20 mm; both  $\pm 3000 \text{ cm}^{-1}$  and  $\pm 3400 \text{ cm}^{-1}$  with their anti-Stokes exist when the distance is reduced under 20 mm; both characteristic peaks are enhanced especially the 3000 cm<sup>-1</sup> peak whose change is more remarkable when the spot continues to move up. Experimental results indicate that laser-induced plasma generated from water molecules enhances the stimulated Raman scattering of OH stretching vibrational from water molecules by affecting hydrogen bonds between water molecules and OH from single water molecules.

**Keywords:** stimulated Raman scattering, laser-induced plasma generation, hydrogen bonds, water molecules

**PACS:** 52.50.Jm, 42.65.Dr

**DOI:** 10.7498/aps.63.205204

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104106, 11374123), the National Basic Science Personnel Training Fund, China (Grant No. J1103202), the Science and Technology Department of Jilin Province, China (Grant Nos. 201101037, 201201030, 20130101017JC, 20140101173JC, 20140204077GX), and the Program of China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 2012M520669, 2013M530973).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zwmen@jlu.edu.cn