

## 激光诱导等离子体对水团簇受激拉曼散射的影响

贾丽华<sup>1,2</sup>, 王一丁<sup>2</sup>, 曲冠男<sup>3</sup>, 呈佐威<sup>3</sup>, 姜永恒<sup>1\*</sup>, 何丽桥<sup>3\*</sup>, 刘晓磊<sup>3</sup>

(1. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012;

2. 吉林大学 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012;

3. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

**摘要:**利用 532 nm 脉冲激光作用于水分子, 研究其受激拉曼 Stokes 和 anti-Stokes 散射. 实验表明:激光束经过聚焦后, 在能量为 4 mJ 时, 水分子产生等离子体; 在泵浦激光能量由 5 mJ 增加到 15 mJ 的过程中, 水分子 OH 键伸缩振动的受激拉曼 Stokes 散射光强逐渐增大, 受激谱带宽度逐渐加宽, 并且受激拉曼 Stokes 散射中心波长呈现蓝移趋势; 当能量为 15 mJ 时, 产生了 OH 键伸缩振动的受激拉曼 anti-Stokes 散射光. 利用激光诱导等离子体增强水分子团簇的受激拉曼散射理论解释了以上现象, 实验与理论符合地很好.

**关键词:**水团簇; 激光诱导等离子体; 受激拉曼散射

**中图分类号:** O437.3 **文献标识码:** A

## Influence of laser-induced plasma on Raman scattering of water cluster

JIA Li-Hua<sup>1,2</sup>, WANG Yi-Ding<sup>2</sup>, QU Guan-Nan<sup>3</sup>, LI Zuo-Wei<sup>3</sup>,

JIANG Yong-Heng<sup>1\*</sup>, HE Li-Qiao<sup>3\*</sup>, LIU Xiao-Lei<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun Jilin 130012, China;

2. College of electronic science and engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130012, China;

3. College of Physics, Jilin University, Changchun Jilin 130012, China)

**Abstract:** The stimulated Raman Stokes and anti-Stokes scattering of water are studied with 532nm laser. The experimental results show that plasma of water is generated when the pump energy of laser is 4mJ. The intensity and bandwidth of the Stokes line OH stretching vibration are increased as the pump laser energies are increased from 5mJ to 15mJ, and the center wavelength of Stokes become blue-shifted. The anti-Stokes line of OH stretching vibration is generated when the pump laser energy is 15mJ. The enhancement of the stimulated Raman scattering of water cluster is well explained by the laser-induced plasma. These results show great promise for water as Raman laser media.

**Key words:** water cluster; laser-induced plasma; stimulated Raman scattering

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

### 引言

水是以分子团簇结构存在的, 水分子间依靠氢键形成团簇结构, 其稳定存在的时间只有  $10^{12}$  秒左右, 是一种动态结合. 而水分子团簇所含水分子个数只是平均数, 随环境状态的变化而变化<sup>[1]</sup>. 改变水分子团簇结构, 就需要从水分子间的氢键入手, 通

过外加能量, 改变水分子的运动状态, 影响氢键网络的重排机理, 就可以实现水分子团簇结构的改变. 研究人员对水进行外加磁场法、外加电场法、激光辐射法和直接加热法等方法处理, 以实现水分子团簇结构的改变<sup>[2]</sup>.

受液体水分子团簇结构以及水分子受激拉曼散射阈值较高等因素的影响, 水分子团簇受激拉曼散

收稿日期: 2011-06-22, 修回日期: 2012-03-01

Received date: 2011-06-22, revised date: 2012-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(10974067, 11104106); 吉林省科技厅项目(20101508, 201101037, 201115033); 中国博士后科学基金(20100481062); 吉林大学研究生创新项目(20111025)

**Foundation items:** Supported by National Natural Science Foundation of China(10974067, 11104106); Science and Technology Planning Project of Jilin Province(20101508, 201101037, 201115033); China Postdoctoral Science Foundation(20100481062) and Graduate Innovation Fund of Jilin University(20111025)

作者简介(Biography): 贾丽华(1973-), 女, 黑龙江鸡西人, 博士, 主要从事分子光谱研究. E-mail: jialh@jlu.edu.cn.

\* 通讯作者(Corresponding author): jyh@jlu.edu.cn, helq@jlu.edu.cn.

射的研究一直没有得到较好的实验结果以及相应的理论分析. 因此, 研究人员采用了不同的增强方式对液体以及水的受激拉曼散射展开研究. 例如荧光增强受激拉曼散射<sup>[3]</sup>, 微液滴形变依赖增强受激拉曼散射<sup>[4-5]</sup>, 液芯光纤增强受激拉曼散射<sup>[6]</sup>, 分子内费米共振增强受激拉曼散射等<sup>[7]</sup>. 其中液芯光纤内荧光染料增强受激拉曼散射研究本小组已取得一定成果<sup>[8,9]</sup>. 但利用等离子体增强水的受激拉曼散射的研究至今较少. 本文利用激光诱导水分子产生等离子体, 而等离子体产生的附加电场<sup>[10]</sup>将对水分子受激拉曼散射起到增强作用, 并且也能大幅度降低受激拉曼光阈值, 因此获得了较以往其他科研人员<sup>[11-12]</sup>没有获得的峰位明确、峰强明显的水分子受激拉曼散射, 并且 Stokes 中心频率随泵浦光能量的增加有明显的蓝移.

结合等离子体增强水分子团簇受激拉曼散射理论和变温自发拉曼光谱技术对以上结果进行了分析, 实验结果与理论符合较好, 为进一步研究等离子体增强受激拉曼散射、水分子团簇结构理论提供了新的技术手段, 同时也为以环保、廉价的水作为受激辐射工作物质提供了科学的资料.

## 1 实验方法和仪器

水的变温自发拉曼光谱是在 Renishaw InVia 型共聚焦拉曼光谱仪上测量, 温度变化范围在  $-190 \sim 600^{\circ}\text{C}$ , 采用垂直照射, 反射接收的方式; 选用 5 倍镜头; 采用氩离子激光器作为激发光源, 激发波长为  $514.5 \text{ nm}$ , 功率  $5 \text{ mW}$ , 仪器分辨率  $2 \text{ cm}^{-1}$ , 积分时间  $20 \text{ s}$ .

水的受激拉曼散射泵浦源为 Nd:YAG 脉冲激光器, 经 KTP 倍频后为  $532 \text{ nm}$ , 经小孔选模后工作模式为基模, 工作频率为  $1 \text{ Hz}$ , 脉宽为  $10 \text{ ns}$ , 能量范围为  $0 \sim 50 \text{ mJ}$ . 激光经  $25 \text{ mm}$  耦合透镜进入  $10 \text{ cm}$  石英样品池内, 出射光经透镜汇聚到光谱仪, 直接由计算机进行信号处理. 实验装置如图 1 所示. 实验中同时获得了水分子 OH 伸缩振动的多个受激拉曼 Stokes 峰, 利用等离子体增强水分子团簇的受激拉曼散射理论对此结果进行了分析.

## 2 实验结果和讨论

从水、冰到气态水的变温自发拉曼散射的研究已经开展多年, 受到了广泛的关注和研究<sup>[13-14]</sup>, 并且取得了一定的成果. 虽然液态水的受激拉曼散射研究也得到一定的关注, 但获得的实验结果不理想, 即受激散射峰强度较弱、受激 Stokes 散射位置不明

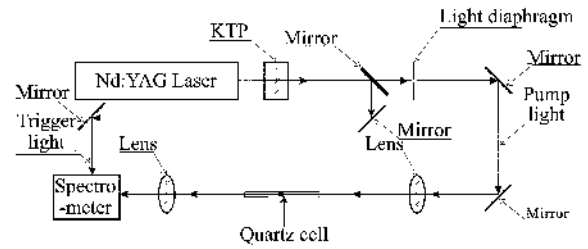


图 1 实验装置  
Fig. 1 Experimental set-up

显<sup>[12,15-16]</sup>等特点使得水的受激拉曼散射应用受到限制. 本文使用大能量的脉冲激光经过透镜聚焦之后作用于水分子, 当激光能量达到  $4 \text{ mJ}$  时, 在暗室可以观测到焦点处产生白色光辐射, 此为激光诱导水分子产生等离子体的表现. 激光能量进一步增加达到水分子受激拉曼散射阈值时, 将会产生水分子 OH 键伸缩振动的多个受激散射模式; 而已经产生的等离子体  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^-$  会形成附加电场<sup>[10,12]</sup>, 如图 2 所示:

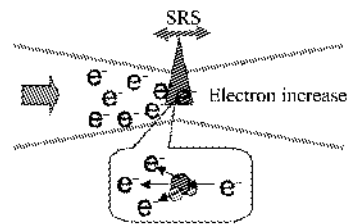


图 2 激光诱导水分子产生等离子体形成附加电场  
Fig. 2 Additional electric field by laser-induced plasma in water

水分子的电偶极矩为  $\vec{P} = \alpha \vec{E}$ , 其中  $\vec{E}$  为外加电场,  $\alpha$  为水分子极化率. 当激光诱导水分子产生等离子体时, 阳离子  $\text{H}_2\text{O}^+$  与电子  $\text{e}^-$  形成附加电场  $\vec{E}'$ , 此时水分子的电偶极矩为  $\vec{P} = \alpha(\vec{E} + \vec{E}')$ . 等离子体的产生使得水分子的电偶极矩增强, 从而增强了水的受激拉曼散射强度.

由于水的等离子体光谱范围很宽, 覆盖了可见光范围. 而当受激拉曼散射的工作物质内部存在种子光时, 受激 Stokes 散射光不再仅仅依赖于自发拉曼量子噪声, 而且可以起始于拉曼增益带内的拉曼量子噪声与种子光, 即等离子体辐射光. 此时受激拉曼散射公式为<sup>[3]</sup>:

$$I_s(L) = (I_{\text{SN}} + I_{\text{PL}}(\omega_s)) \left| \exp \frac{gI_0}{\alpha_p} (1 - \exp(-$$

$$\alpha_p L) - \alpha_s L) - \exp(-\alpha_s L) \}, \quad (1)$$

其中  $I_s$  为 SRS 的 Stokes 光强,  $I_0$  为泵浦光强,  $I_{SN}$  为 SRS 介质拉曼增益带内的自发拉曼量子噪声,  $g$  为拉曼增益因子,  $L$  为泵浦光与拉曼介质的作用长度,  $\alpha_s$  和  $\alpha_p$  为 Stokes 光和泵浦光处的吸收损耗系数.  $I_{pl}(\omega_s)$  为等离子体辐射光在  $\omega_s$  处的光场强度. 因此激光诱导水的等离子体的产生同时能够降低受激拉曼散射阈值.

实验中, 在注入能量为 5 mJ, 10 mJ, 15 mJ 时分别获得了峰位不同、多振动模式同时受激的 Stokes 和 anti-Stokes 散射, 如图 3 所示. 当泵浦能量为 5 mJ 时, 仅获得了中心频率为  $3281 \text{ cm}^{-1}$  的受激拉曼 Stokes 散射, 其强度较弱、谱带宽度为  $700 \text{ cm}^{-1}$ ; 当泵浦能量为 10 mJ 时, 获得了中心频率为  $3396 \text{ cm}^{-1}$  的受激拉曼 Stokes 散射, 其强度较强、谱带宽度为  $930 \text{ cm}^{-1}$ ; 当泵浦能量增加至 15 mJ 时, 获得了中心频率为  $3425 \text{ cm}^{-1}$  的多个受激拉曼 Stokes 散射, 其强度很强、谱带宽度为  $1520 \text{ cm}^{-1}$ , 并且获得了中心频率为  $3405 \text{ cm}^{-1}$ 、谱带宽度为  $551 \text{ cm}^{-1}$  的受激拉曼 anti-Stokes 散射. 从实验结果可以看出, 随着泵浦光能量的增强、作用时间的增加, 受激拉曼 Stokes 散射的中心频率位置发生蓝移、受激拉曼峰强度明显增强, 并且受激拉曼谱带宽度变宽; 而且当能量达到 15 mJ 时, anti-Stokes 光也产生, 以上水的受激拉曼散射现象归结为水分子的团簇变化导致的.

在一定温度条件下, 水分子团簇结构处于动态平衡中. 当通过外加能量(激光辐照、外加磁场、外加电场、加温等)改变水分子的运动状态, 就会影响氢键网络的重排机制, 就可以实现水分子团簇结构向低团簇聚合移动, 也就是水分子团簇中水分子个数减少<sup>[14,17]</sup>. 图 4 反应了温度升高过程中水分子团簇结构变化的趋势, 图中水分子的团簇结构均是各类团簇中最为稳定的结构.

由变温自发拉曼散射光谱图 5 可知, 随着温度的升高水分子团簇的自发拉曼光谱发生蓝移, 也就是说温度升高时水分子的振动增大, 会破坏水分子间的氢键, 使得水分子团簇中水分子的个数减少. 因此高温情况下, 水的小分子团簇居多对拉曼光谱起主要作用; 低温情况下, 水的大分子团簇居多对拉曼光谱起重要作用.

由于激光诱导等离子体的产生, 使得等离子体所产生的外加电场能够干扰水分子团簇结构的氢键网络重排, 导致水分子间的氢键受到破坏, 削弱了水

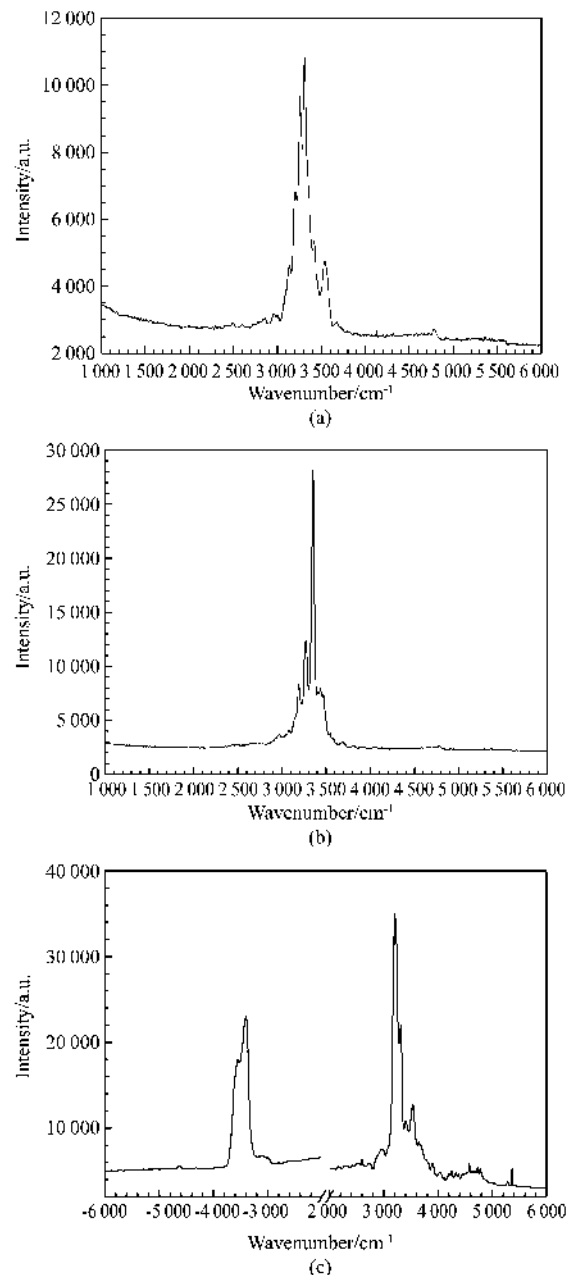


图3 水的受激拉曼散射光谱图 (a) 5 mJ, (b) 10 mJ, (c) 15 mJ, 同时获得了 Stokes 和 anti-Stokes 散射  
Fig. 3 Stimulated Raman scattering spectra of water (a) 5 mJ, (b) 10 mJ, (c) Stokes and anti-Stokes spectra when the laser pump energy is 15 mJ

分子间氢键作用, 致使水分子团簇向分子个数小的方向移动. 因此, 受激拉曼散射过程中使得水的受激拉曼散射光发生蓝移, 主要是由于水分子团簇平衡向小的水分子团簇移动. 当激光能量大的时候, 使得水中的小分子团簇占绝对优势, 因此受激散射强度增大、受激辐射带宽增宽; 同时也导致处于振动上能级的水分子数目增多, 因而可以产生 anti-Stokes 受激辐射.

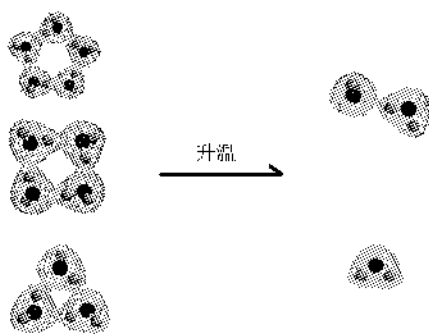


图4 升温过程中水分子团簇变化趋势  
Fig. 4 The change trend of water cluster at increased temperature

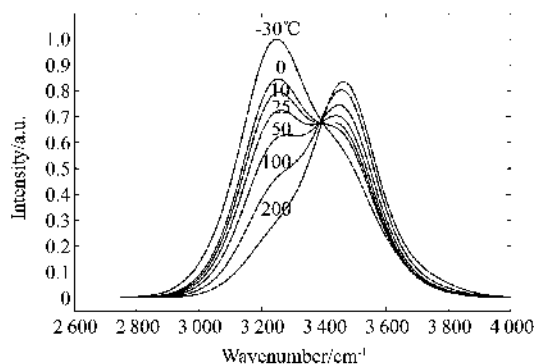


图5 温度由-30~200°C水的自发拉曼光谱图  
Fig. 5 Spontaneous Raman spectra of water at temperature ranged from -30 to 200 °C

### 3 结论

由于激光诱导等离子体的作用,对水分子受激拉曼散射产生了附加电场,此附加电场降低了水分子受激拉曼散射阈值,同时等离子体辐射光增强了受激拉曼散射强度;此外,附加电场破坏了水分子团簇之间的氢键作用,导致水分子团簇结构由大的团簇向小的团簇移动,小分子的团簇占优导致了OH键伸缩振动的Stokes光随泵浦光能量的增大而发生蓝移,并且受激辐射带宽增加,同时在大泵浦能量下也获得了OH键伸缩振动的anti-Stokes光. 这项研究为利用水作为受激拉曼散射介质的拉曼激光器的研究提供了参考. 此研究丰富了水分子团簇结构的理论内容,为以水分子为工作介质的拉曼激光器的研制提供了技术支持.

### REFERENCES

[1] SHI Liu-Yin. Study on biological effect of water clusters with different scales[D]. Doctor paper of Tianjin University, (师留印. 不同尺度水分子簇生物效应的研究. 天津大学博士学位论文), 2009.

[2] ZHANG Jian-Ping, ZHAO Lin, TAN Xin. Structural change of water clusters and the corresponding biological effects [J]. *Chemistry Online* (张建平, 赵林, 谭欣. 水分子团簇结构的改变及其生物效应研究进展. 化学通报), 2004, **67**(4): 278-283.

[3] Kwok A S, Chang R K. Fluorescence seeding of weaker-gain Raman modes in microdroplets: enhancement of stimulated Raman scattering [J]. *Optics Letters*, 1992, **17**(18): 1262-1264.

[4] Kwok A S, Chang R K. Suppression of lasing by stimulated Raman scattering in microdroplets [J]. *Optics Letters*, 1993, **18**(7): 597-599.

[5] Xie J C, Ruekgauer T E, Armstrong R L, et al. Suppression of stimulated Raman scattering from microdroplets by seeding with nanometer-sized latex particles [J]. *Optics Letters*, 1993, **18**(3): 340-342.

[6] Chen Y Q, Wang L, Lu X B, et al. Stimulated Raman scattering and four-wave mixing from a mixture of carbon disulfide and phenylethanol in a hollow optical fiber [J]. *Optics Letters*, 1991, **16**(7): 1469-1471.

[7] Bobovich Ya S, Borkevich A V. Fermi resonance in the SRS spectrum of crystalline n-nitroaniline [J]. *JETP Letters*. 1968, **7**(1): 13-15.

[8] Zuo J, Tian Y J, Chen J, et al. Stimulated Raman Stokes scattering influenced by all-trans- $\beta$ -carotene in liquid-core optical fiber [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2008, **91**(3): 467-474.

[9] Men Z W, Fang W H, Ding Y F, et al. Stimulated Raman scattering influenced by concentration, fluorescence profile and bandwidth of  $\beta$ -carotene in liquid-core optical fiber [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, **40**(10): 1039-1042.

[10] Yui H. Electron-enhanced Raman scattering: a history of its discovery and spectroscopic applications to solution and interfacial chemistry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2010, **397**(4): 1181-1187.

[11] Yui H, Yoneda Y, Kitamori T, et al. Spectroscopic analysis of stimulated Raman scattering in the early stage of laser-induced breakdown in water [J]. *Physical Review Letters*, 1999, **82**(20): 4110-4113.

[12] Yui H, Kanoh K, Fujiwara H, et al. Stimulated Raman scattering of liquid water under the strong focusing condition: Analysis of local hydration network environments in dilute ethanol solutions [J]. *The journal of physical chemistry A*, 2002, **106**(50): 12041-12044.

[13] Walrafen G E. Raman Spectral Studies of Water Structure [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1964, **40**(11): 3249-3256.

[14] Starzak M, Mathlouthi M. Cluster composition of liquid water derived from laser-Raman spectra and molecular simulation data [J]. *Food Chemistry*, 2003, **82**(1): 3-22.

[15] Tcherniega N, Sokolovskaia A, Kudriavtseva A D, et al. Backward stimulated Raman scattering in water [J]. *Optics Communications*. 2000, **181**(7): 197-205.

[16] Yui H, Sawada T. Interaction of excess electrons with water molecules at the early stage of laser-induced plasma generation in water [J]. *Physics Review Letters*, 2000, **85**(16): 3512-3515.

[17] Lizzar A. Resolving the hydrogen bond dynamics conundrum [J]. *Journal of Chemical Physics*. 2000, **113**(23): 10663-10675.