

分子间费米共振增强二元溶液体系的受激拉曼散射研究*

门志伟¹⁾²⁾ 里佐威²⁾ 李占龙²⁾ 周 密²⁾ 孙成林^{1)†} 何丽桥²⁾

1) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (吉林大学物理学院, 长春 130012)

(2011 年 1 月 25 日收到; 2011 年 2 月 18 日收到修改稿)

研究了液芯光纤内不同体积比的甲苯和间二甲苯二元混合溶液的受激拉曼散射. 实验结果表明: 在不同的体积比之下二元溶液的环呼吸振动模式 1002 cm^{-1} , 甲基的 CH 伸缩振动模式 2920 cm^{-1} 以及芳香环 CH 对称伸缩振动模式 3058 cm^{-1} 的拉曼带同时产生受激拉曼辐射, 并且 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 拉曼带的一阶受激拉曼散射阈值要低于 1002 cm^{-1} 拉曼带的二阶阈值; 同时随着体积比的不同 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 拉曼带的主峰位置也随之改变. 通过拉曼散射截面理论验证了分子间费米共振是导致上述现象的主要原因.

关键词: 分子间费米共振, 二元溶液, 受激拉曼散射, 拉曼散射截面

PACS: 42. 55. Ye, 42. 65. Dr, 34. 20. Gj

1. 引言

受激拉曼散射研究其成果扩大了相干光辐射的物理机理, 丰富了受激发射波长, 开拓了强光与物质相互作用的又一新领域, 提供了探索物质结构的新途径. 在非线性光学、等离子体、拉曼激光器、拉曼放大器等方面有着重要的应用^[1-8]. 为了进一步减少抽运光与 Stokes 光能量转移过程中的损耗、降低受激拉曼散射阈值、提高受激拉曼散射光强度使其得到更广泛的应用. 研究人员采用了不同的增强方式对受激拉曼散射展开研究. 例如荧光增强受激拉曼散射^[9], 微球形貌共振增强受激拉曼散射^[10,11], 液芯光纤增强受激拉曼散射^[12], 分子内费米共振增强受激拉曼散射^[13], 等等. 其中在液芯光纤内荧光染料增强受激拉曼散射研究方面我们组已经取得一定成果^[14,15]. 但分子间费米共振增强受激拉曼散射研究至今未见报道. 分子间费米共振发生在振动能级相近, 并且在正则坐标系内两分子势能存在相互影响的两个振动模式上, 此振动一般为倍频或组合

频, 但也可以发生在两个基频之间^[16].

本文中我们采用液芯光纤技术以克服溶液在样品池内散射过程中 Stokes 谱线强度起伏、方向不易被控制和信号收集等困难. 由于液芯光纤对拉曼散射光的累积作用, 可以提高拉曼光谱强度 10^2 — 10^3 倍^[17,18], 也能大幅度降低受激拉曼光阈值. 我们将甲苯和间二甲苯的二元混合溶液注入空心光纤内形成液芯光纤. 首先, 甲苯和间二甲苯的 CH 振动能级相近; 其次, 二者的 CH 振动模式相同; 第三, 二元混合溶液的折射率高于空芯光纤包层的折射率, 满足全反射条件. 在两种溶液体积比不同的情况下, 我们获得了三个振动模式同时受激拉曼散射: 环呼吸振动模式 Stokes 散射 (1002 cm^{-1}), 甲基的 CH 伸缩振动模式 Stokes 散射 (2920 cm^{-1}) 和芳香环 CH 对称伸缩振动模式 Stokes 散射 (3058 cm^{-1}); 同时我们还获得了一些特别的现象, 其中包括总是同时出现的 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 两个拉曼峰的主峰位置随着体积比的逐渐增大而由 2920 cm^{-1} 拉曼带逐渐转化为 3058 cm^{-1} 拉曼带, 并且二者的阈值也随之变化. 根据受激拉曼散射理论、自

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974067), 吉林省科技厅项目 (批准号: 20101508, 201115033, 201101037) 和第四十八批中国博士后科学基金面上资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chenglin@jlu.edu.cn

发拉曼散射理论以及拉曼散射截面理论,我们将以上现象归结为分子间费米共振导致的.

2. 实 验

本实验中将纯甲苯和纯间二甲苯以及两者以

不同体积比混合(1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1)形成的二元混合溶液分别充入内径为 $400\ \mu\text{m}$ 、外径为 $600\ \mu\text{m}$ 的空芯石英光纤中,液芯光纤长度为 $80\ \text{cm}$. 液芯光纤的制造在本课题组以前的文章中已有介绍^[19].

自发拉曼光谱是在 Renishaw InVia 型显微共聚

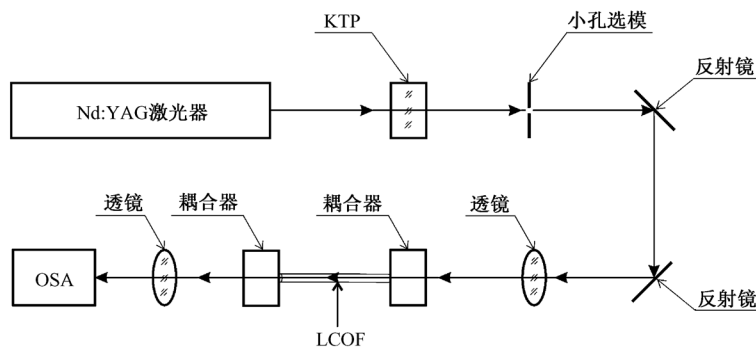


图1 实验装置图

焦拉曼光谱仪上测量,采用垂直照射、反射接收的方式测试拉曼光谱;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 $4.3\ \text{mW}$,仪器分辨率 $2\ \text{cm}^{-1}$,积分时间 $20\ \text{s}$.

受激拉曼散射抽运源为 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 $0\text{—}50\ \text{mJ}$. 激光经 $25\ \text{mm}$ 耦合透镜进入液芯光纤内,耦合效率在 15% 左右,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.

3. 实验结果与分析

实验结果表明液芯光纤内任何体积比的甲苯和间二甲苯都能获得 $1002\ \text{cm}^{-1}$ 带的受激拉曼散射,但是当二者体积比为 1:9, 2:8, 8:2 和 9:1 时, $2920\ \text{cm}^{-1}$ 或者 $3058\ \text{cm}^{-1}$ 带没有产生受激拉曼散射. 由于二元溶液体系中一种溶液浓度很少时,可以将其看为杂质,此时分子间相互作用变弱,因而没有产生受激拉曼散射. 体积比由 3:7 到 7:3 的实验光谱如图 2(a), (b), (c), (d), (e) 所示: $2920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3058\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼谱带在任何情况下都是同时产生受激辐射的;由阈值关系可以看出, $1002\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼谱带的一阶 Stokes 受激辐射阈值总是低于 $2920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3058\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼谱带一阶 Stokes 阈值的. 表1中列出了在不同体积比的情况下 1002

cm^{-1} 拉曼谱带的一阶和二阶受激拉曼 Stokes 阈值和 $2920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3058\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼谱带的一阶 Stokes 阈值. 如图 2(c) 所示,在体积比为 5:5 时,只有 $1002\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼带的一阶 Stokes 光和 $2920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3058\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼带的一阶 Stokes 光产生;也就是说, $2920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3058\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼带的一阶受激拉曼散射阈值要低于 $1002\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼带的二阶受激拉曼散射阈值. 然而在其他体积比的情况下, $2920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3058\ \text{cm}^{-1}$ 带的一阶受激拉曼散射阈值均高于 $1002\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼带的二阶受激拉曼散射阈值. 另外, $2920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3058\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼带的主峰位置随着体积比的不同而不同. 当体积比为 3:7, 4:6, 5:5 时,二者的主峰为 $2920\ \text{cm}^{-1}$ 受激拉曼带;当体积比为 6:4, 7:3 时,二者的主峰为 $3058\ \text{cm}^{-1}$ 受激拉曼带.

表1 不同体积比下的甲苯和间二甲苯二元混合溶液受激拉曼散射阈值

$V_{\text{Tot}} : V_{m-xy}$	拉曼阈值/mJ		
	1 阶 ($1002\ \text{cm}^{-1}$)	2 阶 ($1002\ \text{cm}^{-1}$)	1 阶 ($2920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3058\ \text{cm}^{-1}$)
3:7	1.42	2.04	2.76
4:6	2.76	3.80	4.28
5:5	2.56	4.28	2.76
6:4	1.42	2.04	2.76
7:3	1.35	1.96	2.68

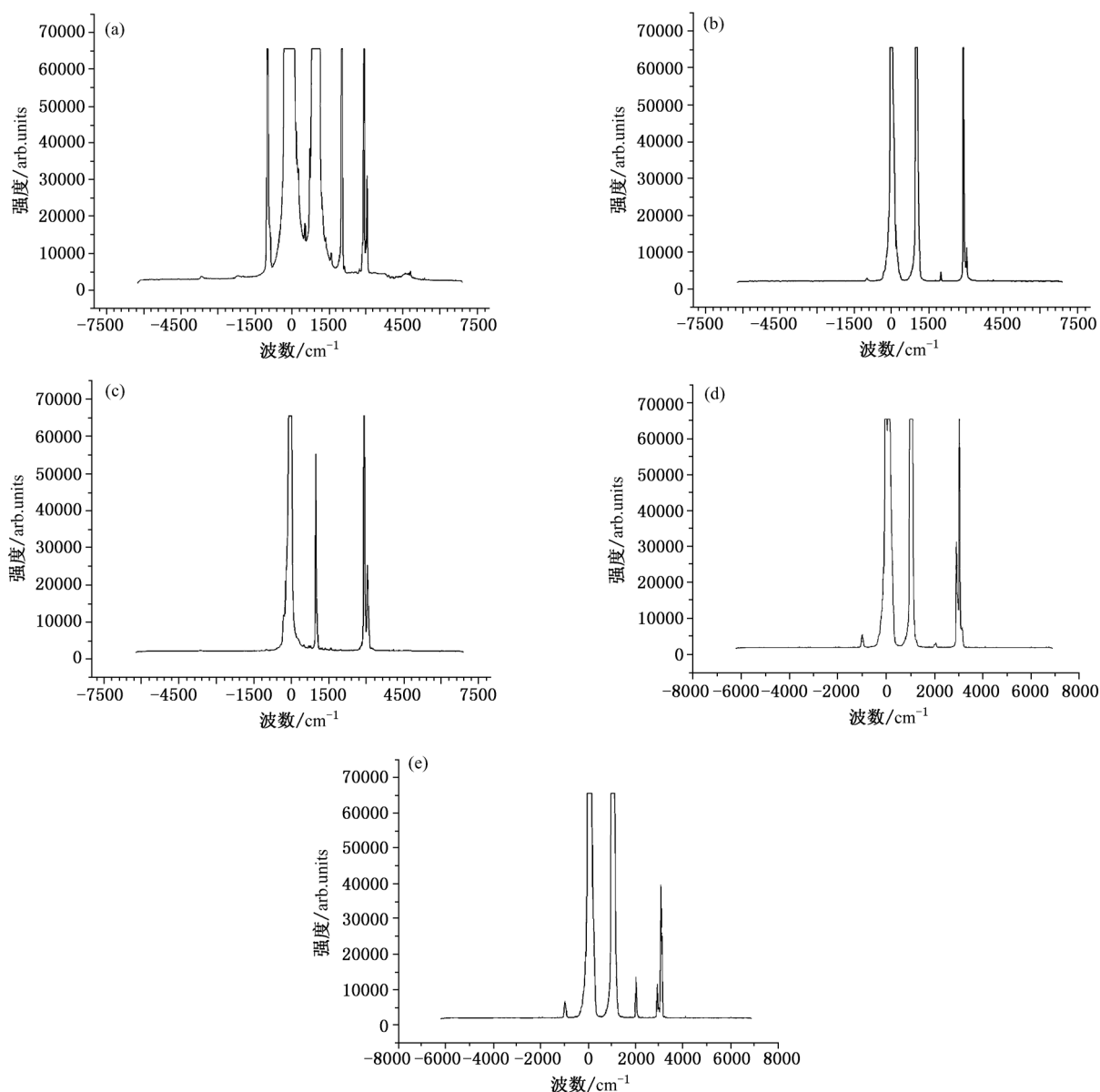


图2 不同体积比下的甲苯和间二甲苯二元混合溶液受激拉曼散射光谱 (a) 3:7; (b) 4:6; (c) 5:5; (d) 6:4; (e) 7:3

我们认为分子间费米共振是导致以上实验现象的主要物理机理. 分析如下: 首先, 甲苯和间二甲苯中的甲基的 CH 伸缩振动的 2920 cm^{-1} 拉曼带和芳香环 CH 对称伸缩振动的 3058 cm^{-1} 拉曼带的振动模式分别相同; 其次, 分子间费米共振可以发生在两个不同分子的基频之间; 第三, 当溶液体积比变化时, 二元混合溶液的 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 拉曼带的拉曼散射截面值发生了巨大的变化. 由拉曼散射截面公式

$$\sigma_S = \sigma_R \cdot \left(\frac{I_S}{I_R} \right) \left[\frac{v_0(v_0 - v_R)^3}{v_0(v_0 - v_S)^3} \right]$$

$$\times \left(\frac{C_R}{C_S} \right) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4$$

计算可知, 其中 σ_R 为二元混合溶液 1002 cm^{-1} 的散射截面, 脚标 S 表示二元混合溶液 2920 cm^{-1} 或者 3058 cm^{-1} 的拉曼带, C_R 和 C_S 表示甲苯和间二甲苯的摩尔浓度, I_S/I_R 表示甲苯的 1002 cm^{-1} 带的强度与 2920 cm^{-1} 或者 3058 cm^{-1} 的强度之比, v_0 是抽运激光的绝对波数, n 是二元混合溶液的折射率.

甲苯和间二甲苯二元溶液的自发拉曼光谱如图3所示, 当体积比为 5:5 时 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 带的拉曼强度相当, 也就是说甲苯的 2920 cm^{-1} 拉曼带和 3058 cm^{-1} 拉曼带强度与间二甲苯的

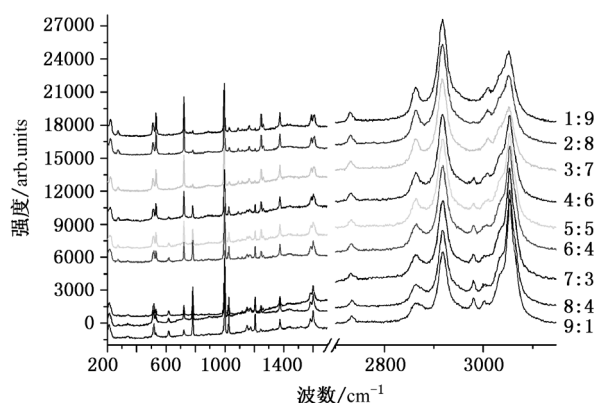


图3 不同体积比情况下的甲苯和间二甲苯二元混合溶液的自发拉曼散射光谱

2920 cm^{-1} 拉曼带和 3058 cm^{-1} 拉曼带的强度分别相同. 此时拉曼散射截面值最大. 因为甲苯的 2920 cm^{-1} 和间二甲苯的 2920 cm^{-1} 拉曼带, 以及甲苯的 3058 cm^{-1} 和间二甲苯的 3058 cm^{-1} 拉曼带之间发生了分子间费米共振导致的拉曼散射截面值大幅度增加. 同时, 由于 1002 cm^{-1} 拉曼带模式与 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 拉曼带模式竞争, 导致了 1002 cm^{-1} 拉曼带散射能力降低, 从而使得 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 拉曼带强度增强, 同时分子间费米共振

导致了 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 拉曼带的一阶受激拉曼散射阈值降低. 由图 2 和图 3 可知, 当 2920 cm^{-1} 拉曼带的拉曼散射截面大于 3058 cm^{-1} 的拉曼散射截面时, 2920 cm^{-1} 拉曼带为二者的主要拉曼峰, 反之 3058 cm^{-1} 拉曼带为主要拉曼峰. 由于不同的体积比导致了分子间费米共振耦合强度不同, 进而影响到了拉曼散射峰强度.

4. 结 论

甲苯和间二甲苯的二元混合溶液中, 在体积比为 3:7 到 7:3 的情况下, 1002 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 的拉曼带同时产生受激拉曼散射, 并且 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 拉曼带的主峰位置随着体积比的不同而不同, 同时 1002 cm^{-1} 拉曼带与 2920 cm^{-1} 和 3058 cm^{-1} 的拉曼带的受激拉曼散射阈值也随体积比不同而变化. 我们利用拉曼散射截面理论证实了分子间费米共振是导致以上实验结果的物理机理. 从而可知, 分子间费米共振可以发生在有着相同的振动模式、相近的拉曼强度和一致的振动频率的两个分子之间.

- [1] Kaminskii A A, Rhee H, Eichler H J 2008 *Laser Phys. Lett.* **5** 304
- [2] Garruthers T F, Duling I N, Horowitz M 2000 *Opt. Lett.* **25** 153
- [3] Dirda P T, Millot G, Wabnietz S 1998 *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 1433
- [4] Guo L N, Tang Z L, Xing D 2008 *Sci. China G* **38** 1 (in Chinese) [郭利娜、唐志列、邢 达 2008 中国科学 G 辑 **38** 1]
- [5] Zhang J T 2005 *Chin. Phys.* **14** 169
- [6] Hasi W L J, Lü Z W, Li Q, Ba D X, He W M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1385 (in Chinese) [哈斯乌力吉、吕志伟、李 强、巴德欣、何伟明 2007 物理学报 **37** 210]
- [7] Zang J C, Xie L Y, Li X, Zhang D X, Feng B H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1833 (in Chinese) [臧竞存、谢丽艳、李 晓、张东香、冯宝华 2007 物理学报 **56** 2689]
- [8] Zhang L, Dong Q L, Zhao J, Wang S J, Sheng Z M, He M Q, Zhang J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1833 (in Chinese) [张 蕾、董全力、赵 静、王首韵、盛政明、何民卿、张 杰 2009 物理学报 **58** 1833]
- [9] Kwok A S, Chang R K 1992 *Opt. Lett.* **17** 1262
- [10] Kwok A S, Chang R K 1993 *Opt. Lett.* **18** 1597
- [11] Xie J G, Ruekgauer T E, Armstrong R L, Pinnick R G 1993 *Opt. Lett.* **18** 340
- [12] Chen Y Q, Wang L, Lu X B, Chen Y Q, Qiu M X 1991 *Opt. Lett.* **16** 1469
- [13] Bobovich Y S, Bortkevich A V 1968 *J. Exp. and Theor. Phys. Lett.* **7** 13
- [14] Zuo J, Tian Y J, Chen J, Wang Y C, Gao S Q, Lu G H, Li Z W 2008 *Appl. Phys. B* **91** 467
- [15] Men Z W, Fang W H, Ding Y F, Li Z W 2009 *J. Raman Spectrosc.* **40** 1039
- [16] Veas C, McHale J L 1989 *J. Am. Chem. Soc.* **111** 7042
- [17] Li Z W, Li J N, Gao S Q 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 1889
- [18] Li Z W, Gao S Q, Sun X 2001 *Spectrosc. Lett.* **34** 569
- [19] Tian YJ, Zuo J, Zhang L Y 2007 *Appl. Phys. B* **87** 727

Enhanced stimulated Raman scattering of binary solution by intermolecular Fermi resonance^{*}

Men Zhi-Wei¹⁾²⁾ Li Zuo-Wei²⁾ Li Zhan-Long²⁾ Zhou Mi²⁾ Sun Cheng-Lin^{1)2)†} He Li-Qiao²⁾

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

2) (College of Physics, Jilin University, Jilin Province, Changchun 130021, China)

(Received 25 January 2011; revised manuscript received 18 February 2011)

Abstract

Stimulated Raman scattering (SRS) of binary solution of toluene and m-xylene are studied at different volume concentrations in liquid-core optical fiber. The experimental results show that the vibration modes of 1002 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} and 3058 cm^{-1} bands are simultaneously stimulated to generate the SRS, and the SRS thresholds of the 1st-order Stokes of 2920 cm^{-1} and 3058 cm^{-1} bands are lowered compared with the 2nd-order Stokes of 1002 cm^{-1} band, and the main peaks of 2920 cm^{-1} and 3058 cm^{-1} bands are different as volume concentration changes. We assume that the intermolecular Fermi resonance is the main mechanism for these phenomena, which is explained by the Raman scattering cross section theory.

Keywords: intermolecular Fermi, binary solution, stimulated Raman scattering, Raman scattering cross section

PACS: 42.55.Ye, 42.65.Dr, 34.20.Gj

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974067), the Science and Technology Planning Project of Jilin Province (Grant Nos. 20101508, 201115033, 201101037) and China Postdoctoral Science Foundation (48th).

[†] Corresponding author. E-mail: chenglin@jlu.edu.cn