

苯 C—H 伸缩振动弱增益模式的受激拉曼散射*

姜永恒¹⁾²⁾ 孙成林²⁾ 李占龙^{1)†} 曹安阳³⁾ 里佐威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 130021)

3) (长春理工大学理学院, 长春 130022)

(2010年6月7日收到; 2010年8月11日收到修改稿)

对苯的长拉曼振动模式 C—H(3060 cm^{-1} 线) 伸缩振动的一阶受激拉曼散射进行了实验研究. 利用在苯溶液中加入甲苯溶液, 在液芯光纤内实现了苯的全对称 C—H 伸缩振动 3060 cm^{-1} 线的受激拉曼散射. 利用等离子体解释了这一增强机理.

关键词: 液芯光纤, 受激拉曼散射, 等离子体

PACS: 42. 65. DR, 42. 81. -i, 52. 27. Cm

1. 引言

受激拉曼散射是一种光与物质长光学波相互作用的非线性光学现象, 是激光调频的重要物理基础. 受激拉曼散射光具有良好的方向性、强度高、高单色性等特性, 受到广泛关注. 苯作为一种有机溶剂和化工合成最基本的原料而被人们所重视^[1-4]. 分子振动模式中, 拉曼散射截面最大者首先在增益介质中获得放大, 所形成的 Stokes 光场消耗了抽运光能量, 抑制了分子其他振动模式的放大. 苯分子的环呼吸振动 992 cm^{-1} 线具有最大的增益模式, 对其受激拉曼研究最多. 钟先琼等^[5] 利用荧光增强得到苯的 1 阶受激拉曼散射; 而程娟等^[6] 进行了若丹明 6G 荧光增强苯的受激拉曼散射, 得到了 992 cm^{-1} 线的 2 阶 Stokes 谱线; 谢沧等^[7] 在激发功率为 1—2J 条件下得到了苯的 992 cm^{-1} 线的 5 阶 Stokes 谱线; Zuo 等^[8] 进行了不同荧光物质混合苯的受激拉曼散射, 得到了苯 992 cm^{-1} 线的 3 阶 Stokes 谱线. 为了获取单元化合物中弱增益拉曼模式和多元混合物中少量化合物的光谱, 通常采用荧光种子植入方法, 用强度较大的“种子”光子取代分子的自发拉曼噪声, 增加初始放大光强. 然而, “种子”光的植入仅能线性地增加受激拉曼的强度, 对指数增长部分没有贡

献, 让某一拉曼活性模式位于介质的激光增益范围内, 激光增益和受激拉曼增益的共同作用可以使其指数部分快速增长^[9]. 我们采用了一种全新的方法, 在液芯光纤内通过加入一定量的甲苯溶液, 实现了低激发功率下苯弱增益模式 C—H 伸缩振动 3060 cm^{-1} 谱线的受激放大.

2. 实验

将苯与甲苯按体积比混合, 苯所占的比例为 90%, 80%, 70%, 60%, 40%, 30%, 20%, 10%, 将配制好的溶液和纯苯、纯甲苯溶液分别充入外径为 600 μm , 内径 400 μm 的空心石英光纤中, 构成长度约为 1.0 m 的液芯光纤. 实验装置如图 1 所示, 图 2 为液芯光纤结构示意图. 抽运光源采用电光调 Q Nd:YAG 脉冲激光器, 波长为 1064 nm, 经 KTP 晶体倍频为 532 nm, 激光经透镜和光纤耦合器进入到液芯光纤, 出射光经透镜耦合至光谱仪. 激光功率 0—5 mJ 连续可调. 拉曼光谱仪型号为海洋 USB4000.

液芯光纤是一种新型光纤, 在折射率满足光纤全反射的条件下, 某一个种类的液体或多种液体的混合溶液都可以作为光纤的液芯材料. 当抽运光入射光纤后与芯中的液体相互作用, 激发出拉曼信号光, 于是该拉曼光在光纤内形成全反射, 拉曼信号

* 国家自然科学基金(批准号:10774057, 10974067)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zlli@jlu.edu.cn

得到累积和加强,一般可以增强 1—3 个数量级^[10].

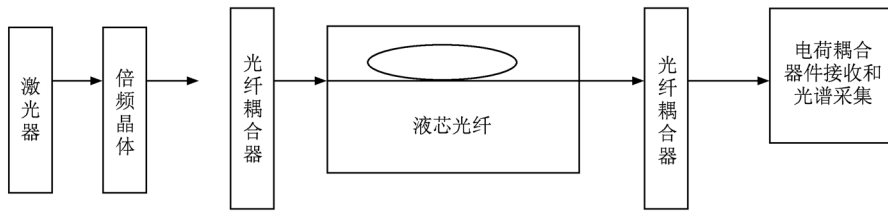


图1 实验装置示意图

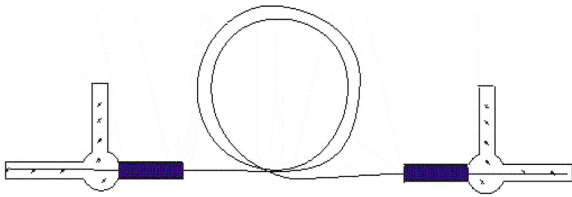


图2 液芯光纤结构示意图

3. 实验结果与分析

在纯苯溶液情况下,首先激发的是一阶 Stokes 992 cm^{-1} 线(以下简称 992 cm^{-1}),并明显得到放大,而一阶 Stokes 3060 cm^{-1} 线(以下简称 3060 cm^{-1})没有产生,增加功率只是看到 992 cm^{-1} 的高阶阶连光谱(图3). 当苯的浓度为 90%,80% 时没有 3060 cm^{-1} 的出现;当苯的浓度为 70% 时开始出现 3060 cm^{-1} 谱线,只是谱线强度小而且宽,明显为自发拉曼散射;当苯的浓度为 60% 时, 3060 cm^{-1} 的强度明显增强;当苯的浓度为 50% 时, 3060 cm^{-1} 表现为受激状态,但强度没有超过 992 cm^{-1} 的强度;当苯的浓度为 40% 时, 3060 cm^{-1} 的强度超过 992 cm^{-1} 的强度;当苯的浓度为 30% 时, 992 和 3060 cm^{-1} 的强度都很小;当苯浓度为 20%,10% 时,看不到谱线;在纯甲苯溶液中,只有一条 1002 cm^{-1} 的受激拉曼谱线,其强度远低于纯苯的 992 cm^{-1} 的强度, 3060 cm^{-1} 的强度与 992 cm^{-1} 的强度比如图4所示.

设入射的激光强度为 I_0 ,一阶 Stokes 光的出射光强为 I_s ,根据受激拉曼散射理论,满足下列关系:

$$I_s(z) = I_0 \exp(g - a)z, \quad (1)$$

其中 z 为光纤长度, g 为纯苯的拉曼散射增益因子, a 为损耗因子(包括吸收、散射、衍射等光传输过程的损耗). 由于 992 cm^{-1} 具有大的增益系数 g ,也是

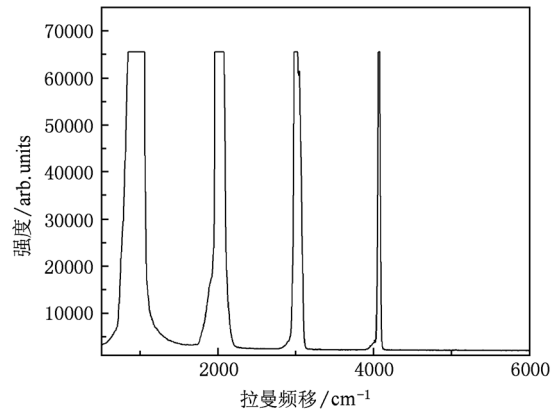


图3 苯的 992 cm^{-1} 多阶拉曼散射谱

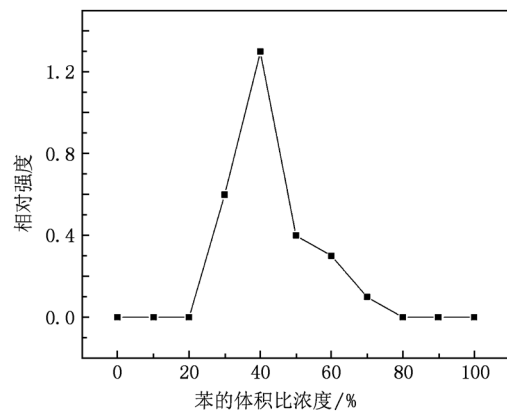


图4 苯的 3060 cm^{-1} 与 992 cm^{-1} 的拉曼散射强度比

经常研究的受激拉曼谱线,许多文献对此进行了阐述.从(1)式中可以看到,当 992 cm^{-1} 的拉曼增益因子 g 大于其他谱线增益因子时,这条谱线首先得到增强,由于模式竞争使其他谱线很难出现, 3060 cm^{-1} 同样无法产生.

在加入一定比例的甲苯后, 3060 cm^{-1} 开始逐渐产生,并且在苯浓度为 40% 时强度达到最大值.当苯浓度为 40% 时,在不同激发光能量下对 3060

cm^{-1} 强度进行了测量,发现在 2.5 mJ 的激发功率时,强度迅速上升,表现为明显的阈值性. 在 3 mJ 的激发功率时达到最大,以后表现为饱和性,见图 5.

532 nm 脉冲激光激发下, C—H 振动的受激拉

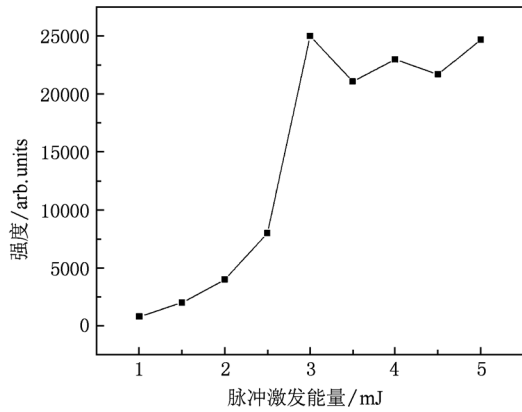


图5 不同能量激发的 3060 cm^{-1} 的强度

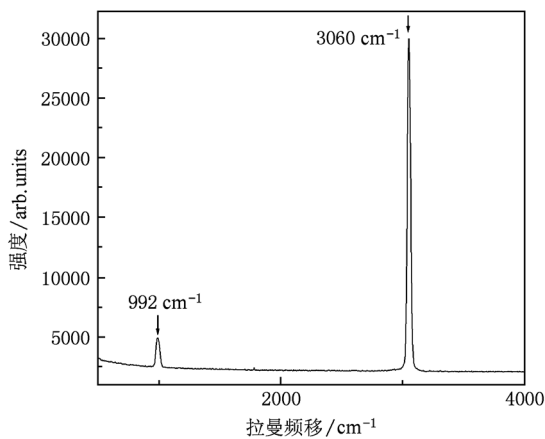


图6 3mJ 的激发功率下混合溶液的受激拉曼谱

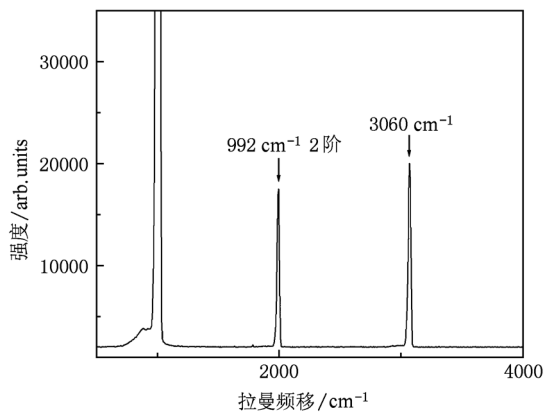


图7 4.5mJ 的激发功率下混合溶液的受激拉曼谱

曼散射在纯的苯溶液和纯的甲苯溶液中都无法观察到,甲苯和苯都有 C—H 振动谱线,但只有两者都存在的情况下才表现为受激增强. 苯与甲苯在混合体系中都起很大的作用,我们认为苯所产生的作用大于甲苯. 用二甲苯代替甲苯,同样得到了类似的 C—H 伸缩振动增强的受激拉曼散射,这一实验支持了苯的作用大于甲苯的推论. 关于 C—H 振动增强,一种解释是苯和甲苯两者发生分子间费米共振^[11],使振动能量增强. 另一种解释是激光作用产生等离子体增强 C—H 振动的受激拉曼散射. Hiroharu 等^[12]研究了等离子体产生对拉曼散射截面的影响. 他们的研究表明:1) 苯的 C—H 振动在苯-甲苯二聚体阳离子 (benzene-toluene)⁺ 中的散射截面是在单体苯中的散射截面的 2 倍;2) 甲苯在甲苯-甲苯二聚体阳离子散射截面是在单体甲苯中散射截面的 1.5 倍;3) 甲苯在单体中和在苯-甲苯二聚体阳离子中没有变化; C—H 振动的散射截面在单体苯阳离子,单体甲苯阳离子中减少 20%. 因为受激拉曼散射强度依赖于拉曼散射截面,正是散射截面的变化引起 C—H 振动的受激拉曼增强. 这种等离子体增强效应比费米共振更合理,因为这种增强效应只是在等离子产生的最初阶段才有效^[13],如果是费米共振,则该受激拉曼线应该一直存在. 在苯与甲苯的比例为 4:6 的情况下达到最大值,可能是因为苯与苯-甲苯、二聚体阳离子、甲苯-甲苯二聚体阳离子的比例有关^[13],即一个苯分子在这两个二聚体阳离子中 C—H 振动拉曼散射截面最大. Hiroharu 等^[12]进行了甲苯与苯混合液体的实验,他们在苯的浓度为 40% 时得到了很强的 C—H 振动受激拉曼散射,但是强度弱于 992 cm^{-1} 线,采用的激发光能量为 15mJ 激发脉冲. 本文采用 2mJ 激发脉冲的激发能量,利用液芯光纤在此比例下得到 C—H 振动的强度是 992 cm^{-1} 强度的 1.3 倍左右,而且当激发功率增加 3.0 mJ 时,我们得到完全 C—H 振动的受激拉曼散射, 992 cm^{-1} 已非常弱(图 6). 当激发功率继续增加时, C—H 振动表现为饱和. 激发功率增加时引起 992 cm^{-1} 的受激放大,还可以看到 992 cm^{-1} 的二阶谱线,但二阶的强度弱于 3060 cm^{-1} 的强度(图 7),由于一阶 992 cm^{-1} 和二阶 992 cm^{-1} 消耗了抽运光能量,使得 3060 cm^{-1} 强度不再增加. 这一受激拉曼强度饱和效应与文献[14]的研究结果一致. 首先是利用光纤的信号累积效应,降低了受激拉曼阈值,增强了拉曼散射强度;其次在液芯光纤内,由于自聚焦效

应,在焦点处引起激光功率密度增强,超过了等离子体产生阈值(图 8). 甲苯的电离能(0. 4162 eV)低于苯的电离能^[15],甲苯首先被电离,被电离的甲苯分子与周围的苯分子和甲苯分子相互碰撞,由于电荷共振相互作用形成稳定的甲苯-甲苯、苯-甲苯二聚体阳离子^[16,17]. 这些阳离子与多余的电子形成强的局域静电场^[18],增强了 C—H 键极化率,在低的抽运能量下获得苯的弱增益 C—H 振动受激拉曼散射. 由此可以看出,甲苯的作用也是非常重要的.

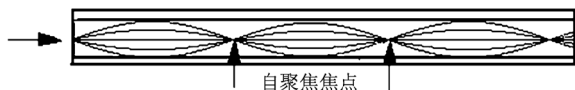


图 8 液芯光纤内激发光产生的自聚焦

4. 结 论

在液芯光纤内通过在苯溶液中加入一定量的甲苯或二甲苯,得到 C—H 振动的受激拉曼散射. 这种增强效应在苯和甲苯都存在的情况下产生,同二者的比例密切相关;利用甲苯-甲苯、苯-甲苯二聚体阳离子对苯的 C—H 振动散射截面的影响解释了它的受激拉曼增强效应. 等离子体受激拉曼散射提供了一种探索分子间激发态或离子相互作用的有效工具,这种相互作用在蛋白质的高级结构和晶体的结构中起非常重要的作用^[19].

- [1] Wang X Z, Hu Z, Wu Q, Chen Y 2001 *Chin. Phys.* **10** 76
- [2] Ruhle C P G, Niere J, Morrison P, Jones R C, Caradoc-Davies, Canty A J, Gardiner M G, Tollhurst U-A, Marriott P J 2010 *Anal. Chem.* **82** 4501
- [3] Tran D, Thamwattanan N, Cox B J 2010 *Philos. Mag.* **90** 1771
- [4] Tada M, Uemura Y, Bal R, Inada Y, Nomura M, Iwasawa Y 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 5701
- [5] Zhong X Q, Cheng X B, Jin L H, Yang J G 2000 *Chin. J. Light Scatt.* **11** 293 (in Chinese) [钟先琼、陈小波、靳丽红、杨经国 2000 光散射学报 **11** 293]
- [6] Cheng J, He Y H, Zuo H Y, Yang J G 2005 *Acta Photon. Sin.* **3** 379 (in Chinese) [程 娟、贺应红、左浩毅、杨经国 2005 光子学报 **3** 379]
- [7] Zheng S X 1985 *Laser Raman Spectroscopy* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) p270 (in Chinese) [郑顺旋 1985 激光拉曼光谱(上海:上海科学技术出版社)第 270 页]
- [8] Zuo H Y, Dong W B, Zhu S F 2008 *Laser Phys.* **18** 819
- [9] Pu X Y, Yang Z, Jiang N, Chen Y K, Dai H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2443 (in Chinese) [普小云、杨 正、江 楠、陈永康、戴 宏 2003 物理学报 **52** 2443]
- [10] Stone J 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** 163
- [11] Veas C, McHale J L 1989 *J. Am. Chem. Soc.* **111** 7042
- [12] Hiroharu Y, Takahito N, Kimihiko H, Tsuguo S 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 968
- [13] Hiroharu Y, Takehiko K, Tsuguo S 1999 *Chem. Phys. Lett.* **306** 325
- [14] 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、王首钧、盛政明、何民卿、张 杰 2009 物理学报 **58** 1833]
- [15] Neushauser R, Siglow K, Neusser H J 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 896
- [16] Inokuchi Y, Nishi N 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 7059
- [17] Bühler R E, Funk W 1977 *J. Phys. Chem.* **81** 511
- [18] Hiroharu Y, Yoshinori Y, Takehiko K, Tsuguo S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4110
- [19] Mitsuhiko M, Asuka F, Takayuki E, Naohiko M 2003 *Phys. Chem. Phys.* **5** 1137

Enhanced stimulated Raman scattering of weak-gain mode C—H stretching vibration of benzene*

Jiang Yong-Heng¹⁾²⁾ Sun Cheng-Lin³⁾ Li Zhan-Long^{1)†} Cao An-Yang³⁾ Li Zuo-Wei²⁾

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

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

3) (*Department of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China*)

(Received 7 June 2010; revised manuscript received 11 August 2010)

Abstract

In the paper we report on the enhanced stimulated Raman scattering of the weak-gain mode of benzene. The stimulated Raman scattering of C—H stretching vibration of benzene is observed in liquid core optical fiber by mixing toluene. The result is explained by (toluene-benzene)⁺ and (toluene-toluene)⁺ dimer of plasma

Keywords: liquid core optical fiber, stimulated Raman scattering, plasma

PACS: 42. 65. DR, 42. 81. - i, 52. 27. Cm

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774057, 10974067).

† Corresponding author. E-mail: zlli@jlu.edu.cn