

利用时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射技术研究光催化产氢反应动力学

吕永钢^{1,3} 李治军² 吴骊珠² 王鹏¹ 付立民^{1,*} 张建平¹

(¹中国农业大学化学系, 北京 100872; ²中国科学院理化技术研究所, 北京 100190; ³北京大学物理学院, 北京 100871)

摘要: 基于飞秒再生放大器及飞秒光学参量放大器输出的激光脉冲, 搭建了宽带时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)测试装置, 并利用该装置研究了氢气与空气混合气体中氢气的相对含量, 探测相对延时与CARS光谱之间的关系。通过调整延时, 获得了无非共振背景干扰的氢气CARS信号。实验中测得的CARS信号强度与氢气浓度(分压)的平方呈良好的线性关系, 符合CARS理论预测。同时测得的实验数据的信噪比表明: 在当前的实验条件下, 在氢气与空气混合气的总压为0.1 MPa时, 该装置可以对氢气的浓度进行测量, 且其检测极限可低至0.2%。本文还利用该装置对三联吡啶苯乙炔Pt配合物-Co配合物-三乙醇胺(TEOA)的三元化学催化体系的产氢动力学行为进行了研究, 通过改变pH值讨论了该催化体系的产氢动力学机制。结果表明过高的质子浓度会降低体系的产氢效率, 这可能是因为在酸性条件下, 作为质子和电子供体的三乙醇胺分解被抑制, 电子供应中断, 导致产氢反应的停止。

关键词: 相干反斯托克斯拉曼散射; 非共振背景; 时间分辨光谱; 光催化; 动力学

中图分类号: O643

Application of Time-Resolved Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Technique on the Study of Photocatalytic Hydrogen Production Kinetics

LÜ Yong-Gang^{1,3} LI Zhi-Jun² WU Li-Zhu² WANG Peng¹

FU Li-Min^{1,*} ZHANG Jian-Ping¹

(¹Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872, P. R. China;

²Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China;

³School of Physics, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Based on the laser pulse output from a femtosecond regenerative amplifier and optical parametric amplifier (OPA), a broadband time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) setup was assembled. Using this setup, the relationship of hydrogen CARS spectra to its amount in a mixture with air and the relevant detection time-delay were studied. Hydrogen CARS spectra without nonresonant background interference were obtained by adjusting the detection time-delay. The observed CARS intensity exhibited a linear relationship with the square of hydrogen concentration, which is consistent with the theoretical prediction. The signal-to-noise ratio showed that when the pressure of hydrogen-air mixed gas was 0.1 MPa, the detection limit of our setup was less than 0.2%. Using this setup, the hydrogen production kinetics of a platinum(II) terpyridyl acetylide molecular-cobalt catalyst-triethanolamine (TEOA) system was studied. The kinetic mechanism of hydrogen production was discussed by considering the effect of changing pH. The results indicate that a high proton concentration will reduce the hydrogen production efficiency. This can be attributed to the inhibition of hydrolysis of TEOA under acidic conditions, because it is the electron and proton donor in this hydrogen production system.

Received: January 31, 2013; Revised: April 28, 2013; Published on Web: April 28, 2013.

*Corresponding author. Email: lmfu@chem.ruc.edu.cn; Tel: +86-10-62516604.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB220008).

国家重点基础研究发展计划项目(973) (2009CB220008)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: Coherent anti-Stokes Raman scattering; Nonresonant background; Time-resolved spectrum; Photo-catalysis; Kinetics

1 引言

在能源危机与环境污染日趋严重的今天, 氢气作为新能源的优越性已经人所共知。氢气的燃烧热值高, 适用范围广, 且燃烧利用过程无污染, 不排放温室气体。^{1,2} 目前, 科学家们设计了化学催化产氢、生物催化产氢、化学热解产氢等多种利用太阳能制造氢气的方式, 以期提高综合利用太阳能的水平和效益。³⁻⁸ 虽然目前在产氢效率和可持续性上还需要进一步改进, 可以预见的是, 随着人们对相关体系认识和改造的进步, 产氢的效率和实用性必将逐步提高。

目前在光化学催化和光生物产氢等诸多领域, 产氢体系的工作机理一般比较复杂, 所以研究其产氢动力学是十分必要的。这就需要对体系中产生的氢气含量进行实时监测, 以观察产氢反应的进行情况和外部条件对产氢效率的影响, 以期反映产氢体系的性能和调整优化反应条件。

目前在产氢实验中氢气检测的常规方法为气相色谱法。⁹⁻¹¹ 气相色谱法虽然选择性和灵敏度均很高, 但是由于测量过程中需要取样, 会对体系产生一定的干扰。使用这种方法, 如过于密集的数据采集, 会抽出体系中很大一部分的气体, 对体系产生极大的干扰, 同时检测工作量也会成倍的提高。而以光解水产氢为例, 由于其产氢的反应机理十分复

杂, 如果能够对其反应动力学过程进行详尽的研究, 就有助于对反应机理的理解。¹² 这就需要开发一种新型高灵敏度、无干扰、原位测量氢气浓度/分压的方法。相干反斯托克斯拉曼散射检测由于具有无干扰、快速、原位检测的优点, 非常适合对产氢体系反应动力学进行研究。

相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)现象是Maker和Terhune¹³于1965年观测到的。70年代初, CARS开始被用于气体的温度探测。¹⁴ 经过40多年的发展, 现在已被广泛用于工业、生物医学、化学分析等领域, 已成为流体温度和浓度场分布测量中最有效的方法之一。^{15,16}

CARS是一个非线性光学过程, 其相关理论在很多专著中已有详尽介绍。¹⁷ 其简单的原理如图1(a)所示, 被称之为泵浦光频率为 ω_1 的激光和被称之为斯托克斯光频率为 ω_2 的激光同时作用在样品上($\omega_1 > \omega_2$)。当调谐斯托克斯光的频率, 使泵浦光与斯托克斯光的频率差恰好等于样品分子固有的振动频率(ω_R)时, 由于共振作用, 样品分子将被抽运到拉曼相干态 v', J' (其本质是相干的振动激发态)。此时, 当称之为探测光频率为 ω_3 的激光在相位匹配方向入射到样品上时, 将会产生大大增强的反斯托克斯拉曼信号 ω_4 , 并从相位匹配的方向射出。图1(b)是BOXCARS相位匹配方式。

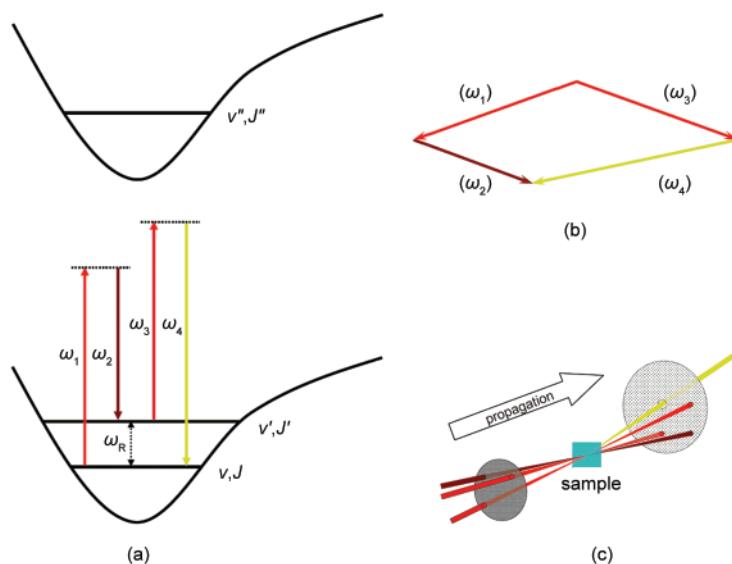


图1 (a) 分子的能级结构和CARS信号产生原理的示意图; (b) BOXCARS的相位匹配方式; (c) 实验中光束的排列方式

Fig.1 (a) Schematic diagram of molecular states and the generation of CARS signals; (b) phase-matching condition in BOXCARS; (c) the beams configuration in experiment

早期用来研究流体温度和浓度场分布的大都是纳秒CARS技术。该技术最主要的问题是非共振信号的干扰。¹⁸ 非共振信号是分子的电子在泵浦光和斯托克斯光的胁迫下, 以频率差($\omega_1-\omega_2$)振动, 与探测光脉冲作用后, 产生频率为 $\omega_1-\omega_2+\omega_3$ 的光子。这种非共振信号既可以由目标分子产生, 也可以从样品体系中共存的其它分子产生。其信号会与目标分子的共振信号叠加, 使共振信号峰的峰强和位置改变, 致使CARS检测的灵敏度和精确度降低。目前用来抑制非共振背景的主要方法有: 偏振CARS,¹⁹ 时间分辨CARS等技术。²⁰ 前者是利用非共振和共振信号不同的偏振行为, 通过信号收集光路中加入检偏器实现的。但是该方法受限于检偏器的消光比、共振和非共振信号在通过样品窗口时的退偏以及透镜聚焦引起的影响, 其效果并不理想。时间分辨CARS技术是利用非共振的激发虚态与共振的拉曼相干态之间退相干时间的不同, 通过调整探测光脉冲相对于泵浦光和斯托克斯光脉冲之间的延时(delay time, Δt)实现的。这一技术不受前述偏振相关因素影响, 在激光脉冲可以提供足够的时间分辨率的前提下, 几乎可以完全避免非共振信号的干扰。

在本文工作中, 搭建了具有时间分辨采集能力的飞秒宽带BOXCARS装置(光束的排列方式如图1(c)所示), 研究了探测光脉冲相对于泵浦光和斯托克斯光脉冲之间延时与样品CARS光谱形状的关系,

获得了低分压下氢气分子的共振CARS信号, 考察了信号强度与氢气分压之间的关系, 并利用该套装置对三联吡啶苯乙炔Pt配合物-三乙醇胺-Co配合物的三元化学光催化体系产氢反应动力学进行了研究。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验装置如图2所示, 泵浦光和探测光脉冲由飞秒再生放大器(Spitfire Pro, Spectra-Physics, 美国)产生, 斯托克斯光由光学参量放大器(OPA 800C, Spectra-Physics, 美国)产生, 其中 Spitfire Pro 输出 1000 Hz、794 nm 的 120 fs 的光脉冲, 分成两部分, 其中一束用于泵浦 OPA 800C, 产生 1185 nm 的斯托克斯光(ω_2), 剩余的激光再次被分为两束, 分别作为 CARS 装置的泵浦光(ω_1)和探测光(ω_3)。图中 M_1 – M_{11} 是加强铝反射镜; BS 是分束片; L_1 、 L_3 、 L_5 、 L_6 、 L_7 是凸透镜, L_2 、 L_4 是凹透镜, L_1 – L_7 的焦距分别为 85、–55、75、–50.8、200、120 和 100 mm; LPF 是 HWB850(海安教育光学镜片厂)长通滤光片; BPF 是工作在 794 nm 的窄带滤光片(NewPort, 美国); SPF 是 QB21(海安教育光学镜片厂)短通滤光片; Delay 1 和 Delay 2 分别是控制泵浦光脉冲和探测光脉冲延时的平移台。在时间分辨 CARS 信号采集中, Delay 2 被用以控制探测光脉冲相对于泵浦光和斯托克斯光脉冲之间的延时(Δt)。在到达样品前, 泵浦光(ω_1)、斯托克斯光(ω_2)和探测光(ω_3)的单脉冲能量分别为 12、15

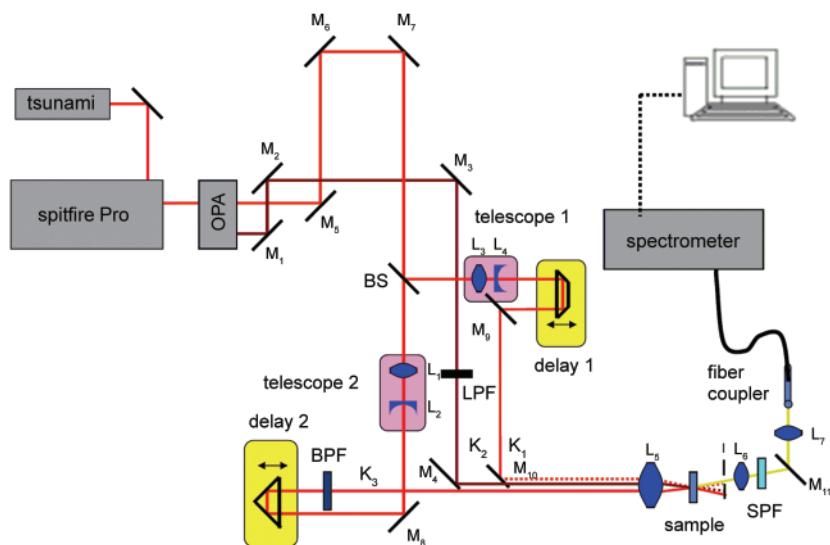


图2 用于测量氢气浓度的BOXCARS装置的示意图

Fig.2 Schematic diagram of BOXCARS system for measuring hydrogen concentration

M_1 – M_{11} : mirrors; BS: beam splitter; L_1 , L_3 , L_5 , L_6 , L_7 : convex lens; L_2 , L_4 : concave lens; BPF: narrow band pass filter; LPF: long pass filter (HWB850); SPF: short pass filter (QB21)

和7 μJ. 产生的相干反斯托克斯拉曼信号被L₇收入光纤, 送入配有液氮制冷的电荷耦合元件(CCD) (spec-10: 400B/LN, Spectra-Physics, 美国)的光谱仪 (Spectra-pro 2300i, Spectra-Physics, 美国)积分检测. 在本文的实验中, 数据采集的条件被固定为单次采集曝光时间50 ms, 累积200次.

2.2 实验样品与条件

本文选取的是一个由铂的三联吡啶配合物(Pt配合物, 简称Pt, 分子式如示意图1(a)所示)-钴配合物(Co(III))配合物, 简称Co(III), 分子式如示意图1(b)所示)-三乙醇胺(TEOA)的三元产氢体系²¹

产氢的实验条件为: 化合物a的浓度为2.03×10⁻⁵ mol·L⁻¹; 化合物b的浓度为2.06×10⁻⁴ mol·L⁻¹; 三乙醇胺(TEOA, 分析纯, 北京化工厂): 0.05 mol·L⁻¹, 溶剂: 乙腈(MeCN, 色谱纯, 北京化工厂)与H₂O(体积比为3:1), 并调节溶液的初始pH值至8.5, 利用N₂鼓泡除气30 min后, 密封反应器. 反应溶液总体积为20 mL. 光照条件为氘灯加入长通滤光片(波长大于410 nm)照射, 功率密度为1 mW·cm⁻², 反应池受光面积约为20 cm². 反应过程中, 通过探测反应容器中液面上方约5 cm处的氢气CARS信号的强度来实时监测产生氢气的浓度.

3 结果与讨论

3.1 氢气浓度、探测相对延时与CARS光谱的关系

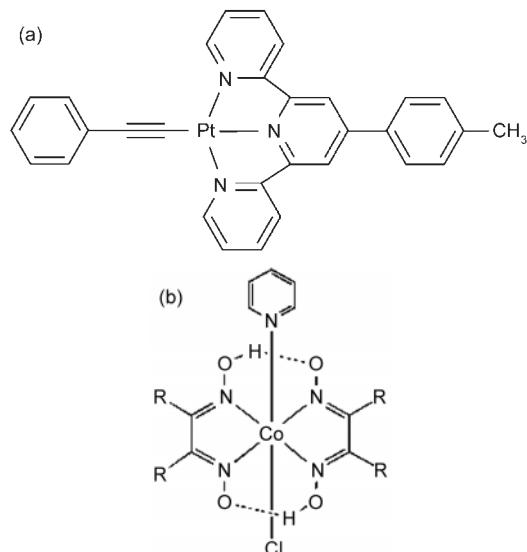


示意图1 (a)三联吡啶苯乙炔Pt配合物及(b)钴配合物的结构

Scheme 1 Structures of (a) platinum terpyridyl acetylide complex and (b) cobalt coordination complex

图3为泵浦光、斯托克斯光和探测光相对延时为0时, 氢气和空气的混合气体在总压为0.1 MPa下的CARS光谱形状. 从图3(a)中可以看到在纯氢气的信号中, 存在两个峰, 第一个位于4155 cm⁻¹, 第二个位于4293 cm⁻¹. 当混合气体中氢气的分压降低时(如图3(b, c)所示), 前者的强度降低, 而后者的变化较小. 当调整斯托克斯光的频率(ω_2)时, 位于4293 cm⁻¹的信号位置会随之移动(文中未给出). 前者可以归属为氢气的共振CARS信号, 后者可以归属为非共振信号.

分析CARS信号的产生原理, 其强度可以用式(1)表示:^{22,23}

$$I_4 = \frac{\mu^2 \omega_4^2}{n_1 n_2 n_3 n_4} \left| \chi_{ijkl}^{(3)} \right|^2 I_1 I_2 I_3 L^2 \frac{\sin^2(\frac{\Delta k L}{2})}{(\frac{\Delta k L}{2})^2} \quad (1)$$

其中 I_1, I_2, I_3, I_4 分别是泵浦光、斯托克斯光、探测光、信号光的强度; μ 是样品的磁导率; n_1, n_2, n_3, n_4 分别是泵浦光、斯托克斯光、探测光、信号光在样品中的折射率; ω_4 是信号光的振动频率; L 是三束光作用的相干距离; Δk 是相位匹配因子($\Delta k = k_1 - k_2 + k_3 - k_4$); $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 是样品的三阶非线性极化率, 它由式(2)给出:

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)} \quad (2)$$

由式(1)和(2)可知, 总的信号来源于样品总的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$. 它包含了两项: 共振项 $\chi_R^{(3)}$ 和非共振项 $\chi_{NR}^{(3)}$. 因此, 采到的信号也是由样品的共振信号和背景的非共振信号相互叠加产生的. 在测量过程中, 激光聚焦区域中的分子在泵浦光和斯托克斯光的共同作用下, 被迫以这两束光的频率差($\omega_1 - \omega_2$)振动, 同时产生共振的分子振动(当分子的振动能级间距等于 $\omega_1 - \omega_2$ 时)和非共振的电子振动.²⁴由于非共振虚态具有零退相干时间的特点, 而共振态(拉曼相干态)是由于化学键振动产生的, 具有较长的退相干时间(皮秒量级). 当使用短脉冲激光, 并适当调整探测光的相对延时(Δt)时, 就可以避开非共振信号的干扰.

图4为空气产生的非共振信号强度和纯氢气产生的共振CARS信号强度与探测相对延时 Δt 之间的关系. 可以看到在 $\Delta t=500$ fs时, 空气的非共振信号强度下降了大约三个数量级(图4(a)), 而氢气的共振信号强度在 $\Delta t=20$ ps仅降低了30%(图4(b)). 文献²⁵指出, 氢气在常温、常压下拉曼相干态的寿命大约为400 ps. 在本文的实验中选用的相对探测延时 $\Delta t=16$ ps, 此时共振信号的强度约为最大值的75%, 而

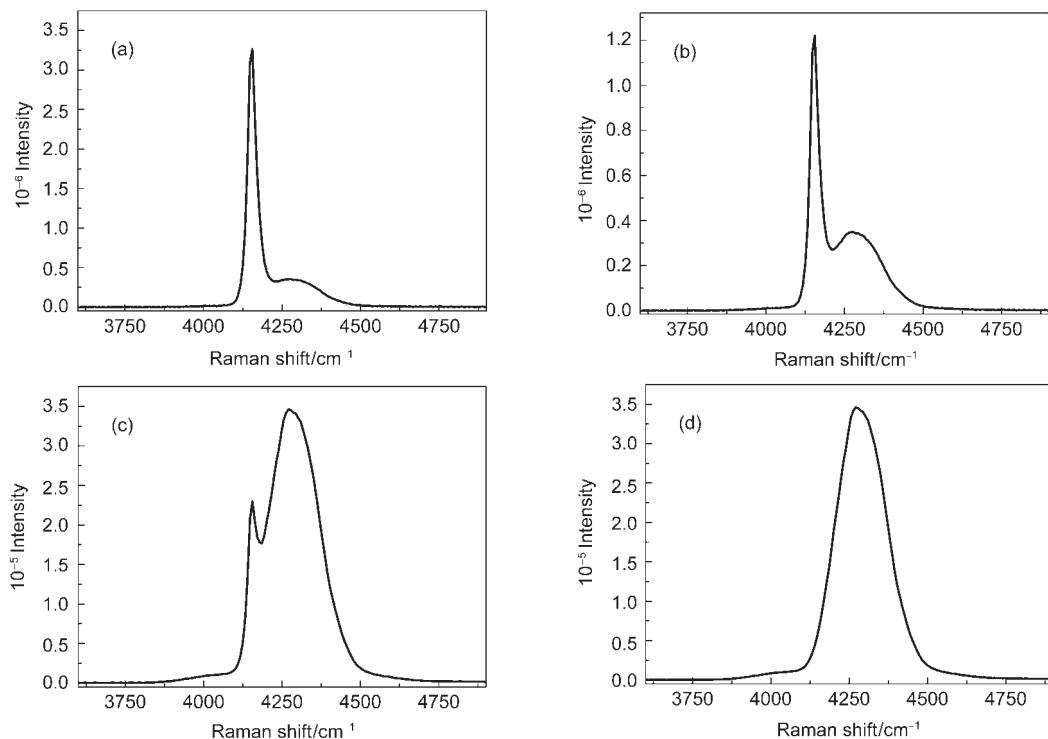


图3 当泵浦光、斯托克斯光和探测光在时间上重合时不同比例氢气和空气的混合气体的CARS光谱形状

Fig.3 CARS spectral shapes of hydrogen-air mixed gas with different ratios on the temporal overlapping point of pump, Stokes, and probe pulse

(a) pure hydrogen, (b) the hydrogen partial pressure is 95%, (c) the hydrogen partial pressure is 40%, (d) air; total pressure: 0.1 MPa

非共振信号(图4(a)内插图)的强度已经小于检测设备的噪音(负值是由于扣除背景造成的). 此时, 氢气的共振信号可以完全避开非共振信号的干扰(图4(b)内插图), 可以认为 $\chi_{\text{NR}}^{(3)}=0$. 而 $\chi_{\text{R}}^{(3)}$ 在温度一定时, 正比于探测区域内粒子的物质的量即浓度, 而式(1)中的其余参数都由实验所选的波长决定. 所以在实验条件一定的情况下, CARS信号强度与物质浓度(c)的平方成正比. 即:

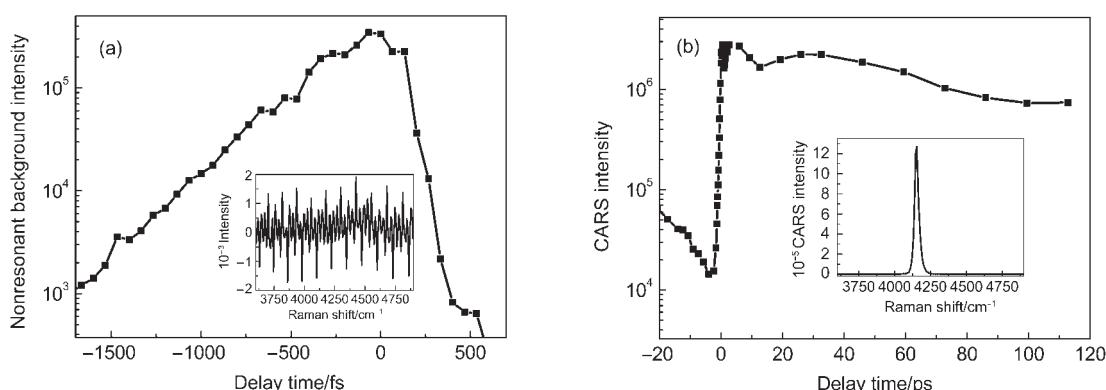


图4 (a) 空气的非共振背景信号(在 4293 cm^{-1} 处)随探测光延时的弛豫曲线; (b) 氢气的时间分辨CARS光谱(在 4155 cm^{-1} 处)

Fig.4 (a) Nonresonant signal (at 4293 cm^{-1}) decay as a function of pump-probe time delay; (b) time-resolved CARS signal of pure hydrogen (at 4155 cm^{-1})

The inset in (a) is a typical nonresonant signal of air when the probe beam was delayed by 16 ps.

The inset in (b) is a typical CARS spectrum of pure hydrogen when the probe beam was delayed by 16 ps.

$$I_4 = Kc^2 \quad (3)$$

其中 K 是仪器常数. 两边取对数可以得到:

$$\lg I_4 = \lg K + 2 \lg c \quad (4)$$

图5是在室温、氢气与空气混合气的总压为0.1 MPa时, CARS信号强度的对数与氢气浓度的对数之间的关系曲线. 圆点是实验测到的数据点, 实线是对数据点进行线性拟合得到的结果. 拟合得到的直线的斜率为 2.05 ± 0.02 , 与理论值吻合良好. 从图5

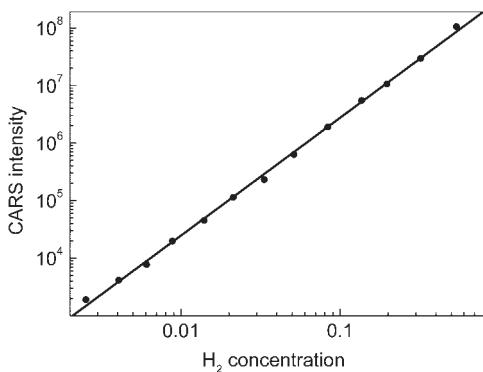


图5 在双对数坐标下, CARS信号的峰值强度(圆点)与氢气浓度(与空气混合, 总压为0.1 MPa)之间的关系

Fig.5 log-log plot of CARS peak intensity (closed circles) as the function of hydrogen concentration (mixed with air, total pressure of 0.1 MPa)

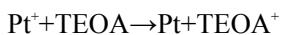
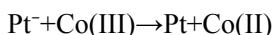
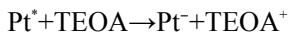
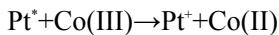
Solid line shows the results of linear fitting.

可以看到当氢气的分压为200 Pa(总压0.1 MPa, 体积分数为0.2%)时, 依然没有偏离曲线的线性区, 说明本文所搭建的装置在单点检测时间约为10 s(曝光时间50 ms, 累积200次)的条件下检测极限可低至0.2%.

3.2 光催化产氢体系的动力学研究

多联吡啶铂(II)配合物为d8族具有平面四边形构型的不饱和配合物, 由于其特殊的分子构型及电子排布, 能够产生许多独特的激发态性质。这些丰富的激发态性质已在光催化领域显示出巨大的潜力。²⁶ Eisenberg等²¹设计了一个由铂的三联吡啶配合物(a)-钴的配合物(b)-三乙醇胺(TEOA)的三元产氢体系。该体系的光催化产氢效率很高(turnover number(TON)可达1000次以上)。本文利用时间分辨BOXCARS装置对该体系的光催化产氢的动力学行为进行了研究。

图6是测得的产氢动力学曲线, 结合文献²¹和测得的动力学数据, 可以把该体系产氢的过程分为两个阶段。第一个阶段(从开始光照到30 min)是Co(II)配合物的累积阶段, 其机理如下:



这一阶段对应着动力学曲线中的迟缓期, 从图6中可以看到, 在光照后的前30 min内, 几乎没有或者只有很少量的氢气生成。这一阶段, 体系在积累

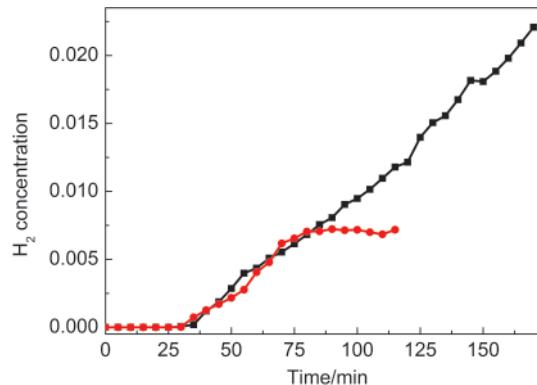
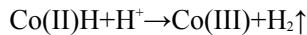
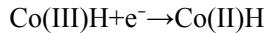
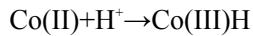
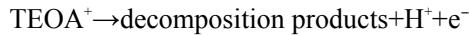


图6 封闭体系中(方块)及光照80 min后加入HCl(圆点)条件下产氢浓度与光照时间的关系

Fig.6 Concentration of hydrogen as the function of irradiating time in the closed system (closed squares); and hydrochloric acid addition after 80 min irradiation (closed circles)

Co(II)配合物的量, 当Co(II)配合物的浓度达到一定值时, 就可以看到体系匀速产氢(图6, 方块点, 光照30 min后)。这一部分的机理可能如下:



在本文研究中, 为了考察外部条件对光催化反应的调控作用, 在匀速产氢阶段(光照后80 min时)加入了0.5 mL 1 mol·L⁻¹的HCl。从图6(圆点)可以看出, 在加入HCl溶液之后, 产生氢气的浓度不再增加, 说明反应已经停止。在光催化产氢的反应中, H⁺是反应物之一, 加入HCl降低了pH值, 增大了H⁺的浓度, 但结果却是产氢反应停止了。分析上述光催化产氢的机理可以发现, TEOA作为牺牲剂的原理不仅仅是电离产生H⁺, 同时还要给出电子。在酸性条件下, TEOA的分解反应被抑制, 不利于TEOA的分解, 其作为电子供体的作用也就受到了抑制, 因此反应中间体Co(II)H的生成无法持续, 催化剂的循环反应中断, 导致了产氢反应的终止。

4 结 论

本文搭建了具有时间分辨采集能力的飞秒宽带BOXCARS装置, 获得了无非共振背景干扰的氢气CARS信号。证明了氢气浓度的平方与CARS信号的强度成正比, 在选定的实验条件下, 该装置可以对氢气的浓度进行测量, 且其检测极限可低至0.2%。利用该套装置对三联吡啶苯乙炔Pt配合

物-Co配合物-三乙醇胺的三元化学催化体系的产氢动力学行为进行了研究，并通过改变pH值初步讨论了该催化体系的产氢动力学机制。实现了对实际产氢体系的高灵敏度、原位、在线检测。本方法由于无需取样，且可以设定计算机自动采集数据，因此特别适合某些需要大量、密集采集动力学数据的情况。

References

- (1) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253. doi: 10.1039/b800489g
- (2) Ghirardi, M. L.; Dubini, A.; Yu, J.; Maness, P. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 52. doi: 10.1039/b718939g
- (3) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37. doi: 10.1038/238037a0
- (4) Ihara, M.; Nishihara, H.; Yoon, K. S.; Lenz, O.; Friedrich, B.; Nakamoto, H.; Kojima, K.; Honma, D.; Kamachi, T.; Okura, I. *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 677.
- (5) Millsaps, J. F.; Bruce, B. D.; Lee, J. W.; Greenbaum, E. *Photochem. Photobiol.* **2001**, *73*, 630. doi: 10.1562/0031-8655(2001)073<0630:NPPPOH>2.0.CO;2
- (6) Ihara, M.; Nakamoto, H.; Kamachi, T.; Okura, I.; Maedal, M. *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 1677.
- (7) Komatsu, T.; Wang, R. M.; Zunszain, P. A.; Curry, S.; Tsuchida, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16297. doi: 10.1021/ja0656806
- (8) Lubner, C. E.; Grimme, R.; Bryant, D. A.; Golbeck, J. H. *Biochemistry* **2010**, *49*, 404. doi: 10.1021/bi901704v
- (9) Min, S. X.; Lü, G. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (9), 2178. [敏世雄, 吕功煊. 物理化学学报, **2011**, *27* (9), 2178.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110904
- (10) Zhang, X. Y.; Cui, X. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (9), 1829. [张晓艳, 崔晓莉. 物理化学学报, **2009**, *25* (9), 1829.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20090905
- (11) Grimme, R. A.; Lubner, C. E.; Bryant, D. A.; Golbeck, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6308. doi: 10.1021/ja800923y
- (12) Lee, J. W.; Greenbaum, E. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2003**, *105*, 303.
- (13) Maker, P. D.; Terhune, R. W. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *137*, 801.
- (14) Moya, F.; Druet, S. A. J.; Taran, J. P. E. *Opt. Commun.* **1975**, *13*, 169. doi: 10.1016/0030-4018(75)90034-6
- (15) Kiefer, J.; Ewart, P. *Energ. Combust.* **2011**, *37*, 525. doi: 10.1016/j.pecs.2010.11.001
- (16) Roy, S.; Meyer, T. R.; Lucht, R. P.; Belovich, V. M.; Corporan E.; Gord, J. R. *Combust. Flame* **2004**, *138*, 273. doi: 10.1016/j.combustflame.2004.04.012
- (17) Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*, 3rd ed.; Academic Press: New York, 2008; pp 473–508.
- (18) Roy, S.; Gord, J. R.; Anil, K. P. *Prog. Energ. Combust.* **2010**, *36*, 280. doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.001
- (19) Cheng, J. X.; Book, L. D.; Xie, X. S. *Opt. Lett.* **2001**, *26*, 1341. doi: 10.1364/OL.26.001341
- (20) Volkmer, A.; Book, L. D.; Xie, X. S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1505. doi: 10.1063/1.1456262
- (21) Du, P. W.; Knowles, K.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12576. doi: 10.1021/ja804650g
- (22) Marrocco, M. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 741. doi: 10.1002/jrs.v40:7
- (23) Marrocco, M. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 1064.
- (24) Roy, S.; Meyer, T. R.; Gord, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 264103. doi: 10.1063/1.2159576
- (25) Kulatilaka, W. D.; Hsu, P. S.; Stauffer, H. U.; Gord, J. R.; Roy, S. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 81112. doi: 10.1063/1.3483871
- (26) Zhang, D.; Wu, L. Z.; Zhou, L.; Han, X.; Yang, Q. Z.; Zhang, L. P.; Tung, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3440. doi: 10.1021/ja037631o