

用喇曼增强非简并四波混频测量 喇曼模的横向弛豫时间*

费浩生 张云¹⁾ 韩力 赵峰²⁾ 魏振乾

吉林大学物理系

1989 年 2 月 1 日收到

在频率域研究了用喇曼增强非简并四波混频 (RENFWM) 测量喇曼模的横向弛豫时间, 得到消背底的 RENFWM 光谱, 对实验曲线进行拟合, 获得苯和甲苯的振动模的横向弛豫时间分别为 1.5 ps 和 2 ps.

一、引 言

用光学频域技术的可调谐激光感应瞬态光栅测量超快速过程, 文献 [1] 已进行过讨论, 理论上它可以得到与用时域技术等价的时间分辨率. 但它并不需要在时域技术中不可缺少的超短脉冲激光器, 而仅需用短脉冲甚至连续激光就可以测量到飞秒 (10^{-15} s) 时间分辨率, 大大地简化了实验装置.

Saha 等人^[2]提出共振喇曼增强非简并四波混频 (RENFWM) 光谱方法, 最近 YU 等人^[3]研究了苯的 RENFWM 光谱, 提出了消除本底背景的方法. 我们在苯和甲苯中研究了 RENFWM 光谱, 提出另一种消除本底背景方法³⁾, 并注意到 RENFWM 光谱也可作为测量快速弛豫时间的频域技术的一种. 本文将在理论上证明并实验上证实利用喇曼增强非简并四波混频形成的可调谐激光感应光栅, 可以测量喇曼激活的分子振动模的横向弛豫时间.

二、理论考虑

非简并四波混频的实验示意图如图 1, 泵浦光束 1 和 2 具有相同频率 $\omega_1 = \omega_2$ 两光束间夹角为 θ , 探测光束 3 频率为 ω_3 , 它与光束 1 相向传播, 根据四波混频中的能量和动量守恒定理,

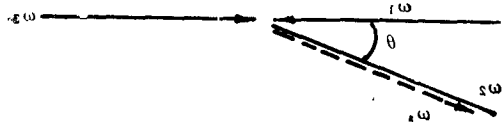


图 1 非简并四波混频的实验布置

$$\begin{aligned} \omega_4 &= \omega_1 - \omega_2 + \omega_3, \\ \mathbf{k}_4 &= \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3. \end{aligned} \quad (1)$$

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 现工作单位: 黑龙江大学.

2) 现工作单位: 哈尔滨工业大学.

3) 张云、费浩生等, 私人通信.

信号光频率 $\omega_1 = \omega_3$, 此时光束 2 和 3 在介质中干涉形成一运动光栅, 如果这两束光频率差 $\omega_1 - \omega_2 = Q$ 接近介质喇曼模的频率 Q_0 时将激励起喇曼模, 使信号增强。这时, 运动光栅速率恰好与喇曼模的横向弛豫时间相匹配。

根据 Levenson 和 Song 的理论^[4]介质中四波混频信号光极化强度为

$$P_{\alpha}^{NL}(\omega_1) = D\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} E_{1\beta} E_{2\gamma}^* E_{3\delta}, \quad (2)$$

式中 3 阶极化率

$$\chi^{(3)} = \chi^R + \chi^{(0)} + \chi^T + \chi^B = \chi^R + \chi^{NR}. \quad (3)$$

表明它由喇曼共振, 零频共振, 双光子共振和非共振本底背景之和组成。信号光强为

$$I_s \propto |\chi^R + \chi^{NR}|^2, \quad (4)$$

而喇曼共振项可以表示为

$$\chi^R = \frac{C}{Q_0^2 - (\omega_1 - \omega_3)^2 - 2i\Gamma(\omega_1 - \omega_3)}, \quad (5)$$

式中 C 为与偶极矩有关的常数, Q_0 为喇曼模频率, $\Gamma = 1/T$ 阻尼系数, T 为喇曼模的横向弛豫时间。由此可以得到信号光强表达式

$$\begin{aligned} I_s &\propto |\chi^R + \chi^{NR}|^2 \\ &= \frac{C^2}{[Q_0^2 - (\omega_1 - \omega_3)^2]^2 + 4\Gamma^2(\omega_1 - \omega_3)^2} + (\chi^{NR})^2 \\ &\quad + \frac{2\chi^{NR}C[Q_0^2 - (\omega_1 - \omega_3)^2]}{[Q_0^2 - (\omega_1 - \omega_3)^2]^2 + 4\Gamma^2(\omega_1 - \omega_3)^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

从上式可以看到, 只要在实验中消除等式右边后两项的本底背景, 即可以得到正确的喇曼增强四波混频光谱, 并对实验曲线进行拟合, 利用实验曲线误差理论, 可以求出 (5) 式中的阻尼常数 Γ , 从而求出喇曼模的横向弛豫时间 $T = 1/\Gamma$ 。

三、实 验

图 2 是实验装置的示意图, 一台自制的 Q 开关非稳腔型 YAG 激光器, 经 KDP 倍频, 倍频光经分束器 BS_1 分成两束, 一束用来泵浦染料激光器, 另一束由 BS_2 分成两束作为泵浦光, 它们间的夹角约 2° , 调整光路, 使三束光同时到达样品。信号光由 BS_3 取出进入光电倍增管后由 Boxcar 处理, 实验中采用的样品为苯和甲苯, 样品池的厚度为 1 cm, 在 $\omega_1 - \omega_3 = Q_0$ 附近调谐染料激光器波长即可测得 RENFWM 光谱。

为了获得消背底的 RENFWM 光谱, 实验中采用下列 5 种不同的偏振组态:

- 1) $E_1 // E_2 // E_3 // \psi, E_s // \psi$;
- 2) $E_1 // E_2 // \chi, E_3 // \psi, E_s // \psi$;
- 3) $E_1 // \psi, E_2 // E_3 // \chi, E_s // \psi$;
- 4) $E_1 // E_2 // \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi + \psi), E_3 // \chi, E_s // \psi$;
- 5) $E_1 // \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi + \psi), E_2 // \frac{1}{\sqrt{2}}(-\chi + \psi), E_3 // \chi, E_s // \psi$.

实验发现仅有组态 5) 是有效消本底背景的。因为在该组态下,有效的 3 阶非线性系数为

$3(-\chi_{112}^{(3)} + \chi_{221}^{(3)})$, 而 $\chi_{112}^{(3)} = \chi_{221}^{(3)}$. 图 3 是利用组态 5) 分别对苯和甲苯的 992 cm^{-1} 和 1004 cm^{-1} 喇曼振动模测得的 RENFWM 光谱,由图 3 可以看出它的对称性很好。

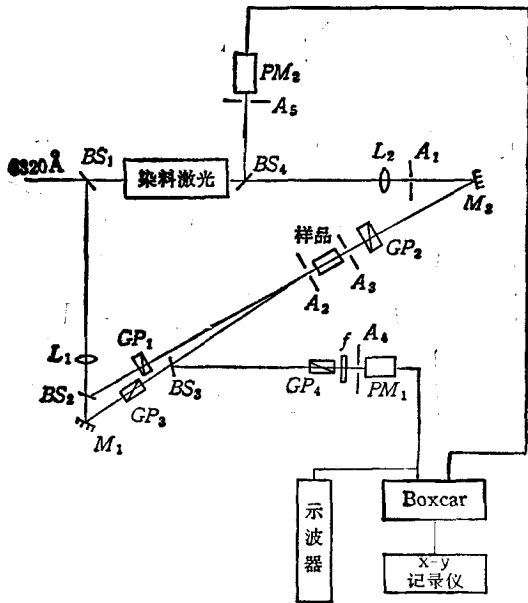
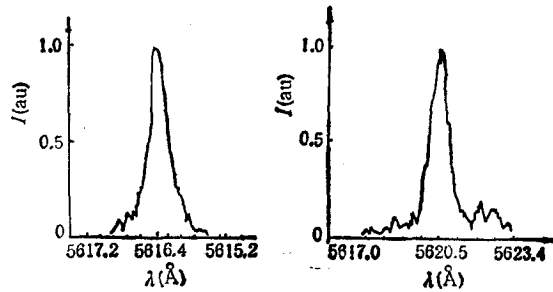


图 2 RENFWM 实验装置 $M_i(i=1,2)$ 为全反射镜; $BS_i(i=1-4)$ 为分束器; $GP_i(i=1-4)$ 为格兰稜镜; $A_i(i=1-5)$ 为孔径光阑; L_1, L_2 为长焦距透镜; PM_1, PM_2 为光电倍增管; f 为窄带滤光片; D 为减光器



(a) 苯

(b) 甲苯

图 3 在偏振组态 5) 下测得 RENFWM 光谱

四、曲线的拟合

由 (6) 式可以得到消背底组态 5) 的信号光强为

$$I(\omega_s) = \frac{C^2}{[Q_0^2 - (\omega_1 - \omega_3)^2]^2 + 4\Gamma^2(\omega_1 - \omega_3)^2} \quad (7)$$

当 $\omega_1 - \omega_3 = Q_0$ 时 RENFWM 的信号最强,因而可以得到归一化的 RENFWM 光谱表达式

$$P_s(\omega_s) = \frac{4\Gamma^2 Q_0}{[Q_0^2 - (\omega_1 - \omega_3)^2]^2 + 4\Gamma^2(\omega_1 - \omega_3)^2} \quad (8)$$

利用 (8) 式对图 3 用计算机进行数值拟合,所得拟合曲线如图 4 所示,圆点为实验点,由图 4 可以看出,理论曲线和实验点符合得很好。

根据图 4 的拟合曲线,利用最小平方误差法可以求得 (8) 式中的阻尼常数 Γ ,从而获得喇曼模的横向时间。

令 $4\Gamma^2 = A$, $\omega_1 - \omega_3 = Q$, 则 (8) 式为

$$P_s(\omega_s) = \frac{AQ_0^2}{(Q_0^2 - Q^2)^2 + AQ^2} \quad (9)$$

设最小误差平方函数为

$$e^2 = \sum_i \left[\frac{1}{P_i} - \frac{1}{P_s} \right]^2, \quad (10)$$

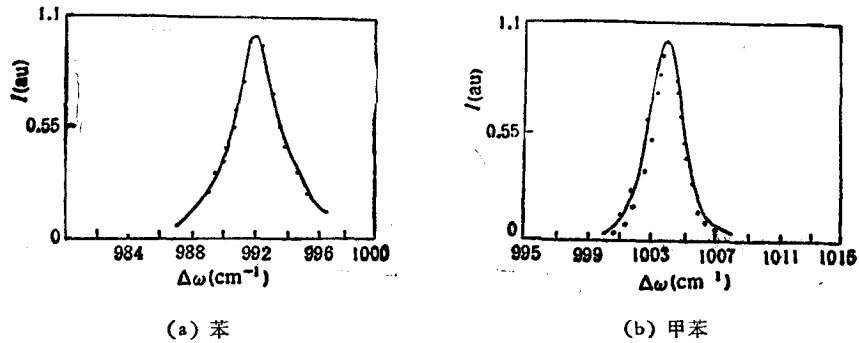


图4 苯和甲苯的 RENFWM 光谱拟合曲线 实线为理论曲线;圆点为实验点

式中 i 为实验中测得数据点的个数,根据最小平方误差法,当

$$\frac{\partial e^2}{\partial A} = 0 \quad (11)$$

时,可以求出(9)式中的 A .

令

$$\begin{aligned} \sum_i^N \frac{(Q_\theta^2 - Q_i^2)}{P_i} &= K_1; \\ \sum_i^N Q_i^2 (Q_\theta^2 - Q_i^2)^2 &= K_2; \\ \sum_i^N (Q_\theta^2 - Q_i^2)^4 &= K_3, \end{aligned} \quad (12)$$

则

$$K_1 - \frac{K_2}{Q_\theta^2} - \frac{1}{A} \frac{K_3}{Q_\theta} = 0, \quad (13)$$

求得

$$A = \frac{K_3}{Q_\theta^2 K_1 - K_2}. \quad (14)$$

由此求横向弛豫时间

$$T = \frac{1}{\Gamma} = 2A^{1/2}. \quad (15)$$

利用 PC-8001B 微机对测得数据进行数值处理,得到苯和甲苯喇曼模的横向弛豫时间分别为 1.5ps 和 2.0ps.

我们利用喇曼共振增强非简并四波混频光谱有效地测量了喇曼模的横向弛豫时间. 目前尚未发现用其他方法(例如时域方法)测量苯和甲苯喇曼模的横向弛豫时间. 对二甲亚砜(DMSO)的 2915 cm^{-1} 喇曼模的横向弛豫时间用时域方法已测得为 $1.4 \text{ ps}^{[9]}$, 与此相比较,相信我们的实验结果在数量级上是一致的.

[1] Trebino, C. E. Barker and A. E. Siegman, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-22**(1986), 1413.

- [2] S. K. Saha, R. W. Hellwarth, *Phys. Rev.*, **A27**(1983), 919.
[3] Z. Yu, H. Lu, P. Ye and P. Fu, *Opt. Commun.*, **61**(1987), 287.
[4] M. D. Levenson, J. J. Sonny, "Coherent Nonlinear Optics Recent Advances", edited by M. S. Field and V. S. Letohov in *Topics in Current Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1980), p. 293.
[5] T. Kobayashi, A. Terasaki, T. Hattori and K. Kurokawa, *Appl. Phys.*, **B47**(1988), 107.

THE TRANSVERSE RELAXATION TIME MEASUREMENT FOR RAMAN MODE BY NONDEGENERATE FOUR WAVE MIXING

FEI HAO-SHENG ZHANG YON HAN LI ZHAO FENG WEI ZHEN-QIAN

Department of Physics Jilin University Changchun

(Received 1 February 1989)

ABSTRACT

The transverse relaxation time measurement for Raman mode by Raman enhanced nondegenerate four wave mixing (RENFWM) has been made in the frequency domain. We get spectra of RENFWM that the nonresonant background is suppressed. The transverse relaxation time of Raman mode in benzene and methybenzene is obtained as 1.5 ps and 2 ps respectively.