

基于超连续光谱激发的时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射方法与实验研究*

于凌尧¹⁾ 尹君¹⁾²⁾ 万辉¹⁾ 刘星¹⁾ 屈军乐¹⁾ 牛憨笨¹⁾ 林子扬¹⁾

1) (深圳大学光电工程学院, 光电子器件与系统(教育部/广东省)重点实验室, 深圳 518060)

2) (华中科技大学光电子科学与工程学院, 武汉 430074)

(2009 年 9 月 11 号收到; 2009 年 11 月 2 日收到修改稿)

采用钛宝石飞秒激光器输出的一部分光抽运光子晶体光纤以产生超连续光谱, 作为抽运光和斯托克斯光, 另一部分飞秒激光作为探测光, 并结合时间延迟方法, 建立超连续光谱激发时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射 (CARS) 实验系统, 测试了具有较宽拉曼光谱的二甲基亚砷样品. 实验结果表明, 所建立的实验系统能有效抑制非共振背景噪声, 并且通过一次测量, 即可获得二甲基亚砷在 $690\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 CARS 光谱信息, 获得的二甲基亚砷 CARS 光谱范围达到 2500 cm^{-1} . 同时给出了所采用的光子晶体光纤光谱展宽的实验结果.

关键词: 相干反斯托克斯拉曼散射, 超连续光谱, 光子晶体光纤, 时间分辨

PACC: 3320F, 3220F, 4265M

1. 引 言

近年来, 作为对物质的组成和结构进行非侵入式分析的有效手段, 红外光谱技术^[1]和拉曼光谱技术^[2,3]得到了广泛的应用. 但是由于信号强度弱, 需要高功率激发光和很长的信号采集时间, 使得这两种技术无法满足快速获取待测样品高光谱分辨信息的要求. 1965 年, Marker 和 Terhune 首次报道了相干反斯托克斯拉曼散射 (coherent anti-Stokes Raman scattering, CARS) 现象^[4]. CARS 过程是一种三阶非线性光学过程, 在传统的 CARS 过程中, 三束中心频率分别为 ω_p , ω_s 和 ω_p 的抽运光 (E_p)、斯托克斯光 (E_s) 和探测光 (E_p) 入射到待测样品中, 入射光场在样品中的焦点处满足相位匹配条件的前提下, 当 E_p 和 E_s 之间的频差与具有拉曼活性的分子的振动频率 ω_v 相等 ($\omega_v = \omega_p - \omega_s$) 时, 物质分子的固有振动得到共振增强, 通过 E_p 探测这一共振增强的分子振动产生频率为 $\omega_{AS} = \omega_p - \omega_s + \omega_p$ 的相干反斯托克斯拉曼散射信号 (E_{AS}), 如图 1(a). 该散射光束

包含了反映物质分子的组成和结构特征的光谱信息, 具有很好的方向性和高的强度. 因此, 通过 CARS 光谱技术能够在无需引入外源标记的条件下快速获取待测样品中特定分子的空间分布以及分子之间相互作用的功能信息, 在分子生物学、细胞生物学、医学和材料科学等众多研究领域具有广泛的应用前景.

在 CARS 光谱分析技术中, 所探测到的除了 CARS 信号外, 还包括多种背景噪声, 如散射光、样品的自体荧光、斯托克斯光和非共振信号等, 其中非共振背景噪声来源于三阶非线性极化率的非共振部分 ($\chi_{NR}^{(3)}$)^[5] 如图 1(b). 非共振背景噪声的波长与 CARS 信号的波长非常接近, 因此, 无法简单地通过滤波和分光的方法直接消除, 极大地影响了 CARS 光谱的光谱分辨率和探测灵敏度. 为了有效抑制非共振背景噪声, 人们提出了多种解决方法, 如偏振灵敏探测方法^[6]、背向探测方法^[7]、相位整形方法^[8]和时间分辨方法^[9]等. 时间分辨 CARS 方法 (time-resolved CARS, T-CARS) 利用共振信号和非共振背景噪声不同的退相时间特性来消除非共

* 国家自然科学基金 (批准号: 60627003), 广东省高等学校科技创新团队项目 (批准号: 06CXTD009), 教育部高等学校博士学科点专项基金 (批准号: 2007059000), 深圳市非共识技术创新项目计划 (批准号: FG200805260251A) 资助的课题.

通讯联系人. E-mail: hbniu@szu.edu.cn, lzy@szu.edu.cn.

振背景噪声^[9]. 传统的时间分辨 CARS 光谱系统至少需要同时使用两台超短脉冲(皮秒或飞秒)激光器或者光参量振荡器作为激发光源, 系统结构复杂、造价昂贵^[10,11]. 同时, 对于含有多种组分, 或含有未知成分的待测样品, 为获得样品中各个组分的

CARS 光谱信息, 实验中需要不断改变激光器的中心波长, 不仅耗时而且操作不便, 不利于实际应用^[12-14]. 因此, 为实现快速获取待测样品完整的 CARS 光谱信息, 稳定的宽光谱覆盖范围的激发光源是必需的.

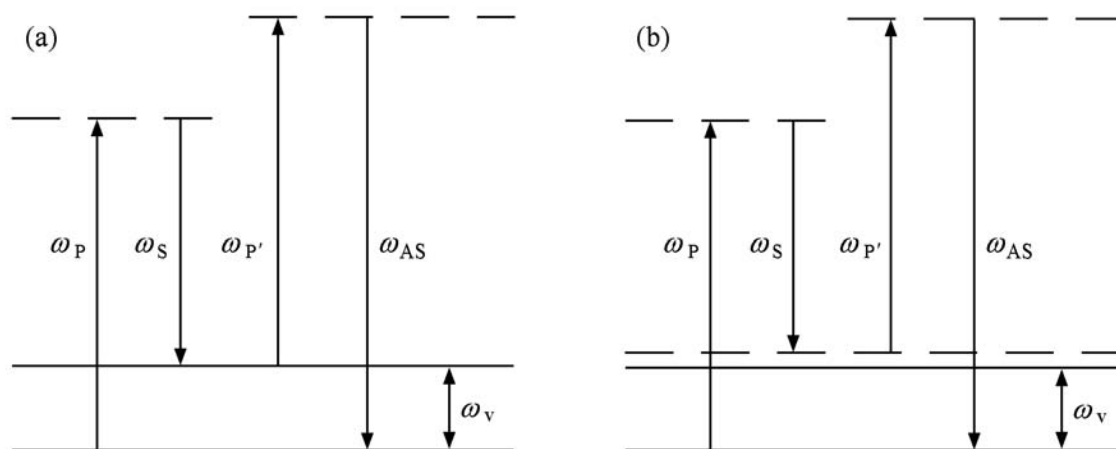


图 1 CARS 过程能级图 (a) 共振; (b) 非共振

利用光子晶体光纤 (photonic crystal fiber, PCF) 的非线性光学特性产生超连续光谱, 近年来受到广泛关注^[15-17], 采用超短脉冲激光器抽运 PCF 所产生的超连续光谱可应用于时间分辨 CARS 光谱方法^[18,19]. 但是, 目前使用超连续光谱作为激发光源实现 CARS 的实验方法中, 一次测量所能获取的待测样品的 CARS 光谱的范围依然有限 (小于 2000 cm^{-1} ^[20]), 无法满足对种类繁多的生物大分子进行有效识别的要求.

本文介绍了一种利用飞秒激光脉冲抽运国产 PCF 产生的近红外超连续光谱同时作为 CARS 过程所需的 E_p 和 E_s , 利用滤波后的窄带宽激光脉冲作为 $E_{p'}$, 通过调节两光束之间的时间延迟实现时间分辨 CARS. 对具有较宽 CARS 光谱覆盖范围的有机溶剂进行了实验研究, 结果表明, 所建立的时间分辨 CARS 系统通过一次测量能够获取二甲基亚砷样品的 CARS 光谱信息的范围达 2500 cm^{-1} .

2. 实验系统

超连续光谱激发时间分辨 CARS 光谱实验系统如图 2 所示. 平均输出功率 1.1 W, 重复频率 76 MHz 的钛宝石飞秒激光器输出的脉宽为 120 fs, 中心波长为 782 nm 的飞秒脉冲激光光束通过分束镜分成两部分. 一部分光经过数值孔径 0.65 NA 的非球面镜耦合进入长度为 480 mm, 零色散波长为 840 nm 的 PCF 产生超连续光谱输出. 超连续光谱由

PCF 输出端的显微物镜收集、准直. 超连续光谱通过截止波长为 800 nm 的长波通滤光片后作为产生 CARS 过程所需的 E_p 和 E_s . 为能够实时监测超连续光谱的光谱展宽以及各谱段的强度波动情况, 在合束镜之前放置一片反射率为 4% 的取样镜, 经取样镜反射的超连续光谱由光谱仪接收并探测, 测量精度为 7 nm. 另一部分飞秒激光脉冲通过中心波长为 782 nm、带宽 0.7 nm 的窄带通滤光片滤波后作为 $E_{p'}$. 通过探测光路中由微位移平台和一组全反镜所组成的精密光学时间延迟系统, 精确调节两束激光脉冲之间的时间延迟, 实现时间分辨方法. 微位移平台的移动精度为 1 μm , 时间延迟的调节精度达到 6.7 fs. 通过合束镜把透过取样镜的超连续光谱与探测光合成一束后共线耦合进数值孔径为 0.75 NA 的 40 倍消色差显微物镜. 作为 E_p 和 E_s 的超连续光谱聚焦在待测样品中的平均功率为 3 mW, 作为 $E_{p'}$ 的脉冲激光平均功率为 10 mW. 使用光学参数相同的显微物镜采用前向探测的方式收集产生的 CARS 光谱信号, 使用光谱分辨率为 4 cm^{-1} 的高灵敏热电制冷 CCD 光谱仪探测接收. 由于 CARS 信号是相对于激发光蓝移的, 在光谱仪前安装截止波长为 760 nm 的短波通滤光片来消除包括 E_p , E_s 和 $E_{p'}$ 在内的激发光, 以及激发样品可能产生的荧光信号的影响.

根据 CARS 原理, 产生 CARS 信号 E_{AS} 的频率表达式为

$$\omega_{AS} = \omega_p - \omega_s + \omega_{p'} = \omega_v + \omega_{p'}, \quad (1)$$

其中

$$\nu = \nu_P - \nu_S = \nu_{AS} - \nu_{P'}, \quad (2)$$

ν 为被测拉曼活性分子的振动频率. 能够探测到的振动频率 ν 取决于 E_P 和 E_S 之间的频差, 而 CARS 信号 E_{AS} 的频率 ν_{AS} 取决于 ν 与 $\nu_{P'}$ 之和. 设与 E_{AS} 和 $E_{P'}$ 对应的波数分别为 ν_{AS} 和 $\nu_{P'}$, 与振动频率 ν 对应的波数为 ν , 由光的频率与波长之间关系得

$$\nu = \nu_{AS} - \nu_{P'}. \quad (3)$$

系统中收集 CARS 信号的高灵敏热电制冷 CCD 光

谱仪的探测范围为 590—810 nm, 在它前端使用的短波通滤光片的截止波长是 760 nm, 相当于可探测到的 CARS 信号波长 λ_{AS} 范围在 590—760 nm, 波数范围为 13158—16949 cm^{-1} , 探测光中心波长 $\lambda_{P'}$ 为 782 nm, 对应的波数 12788 cm^{-1} . 由 (3) 式可计算得到本系统能够实现振动波数在 370—4161 cm^{-1} 范围内的 CARS 光谱探测. 因此, 只要抽运光和斯托克斯光的波数差能满足这一范围, 就能实现 370—4161 cm^{-1} 范围内的 CARS 信号探测.

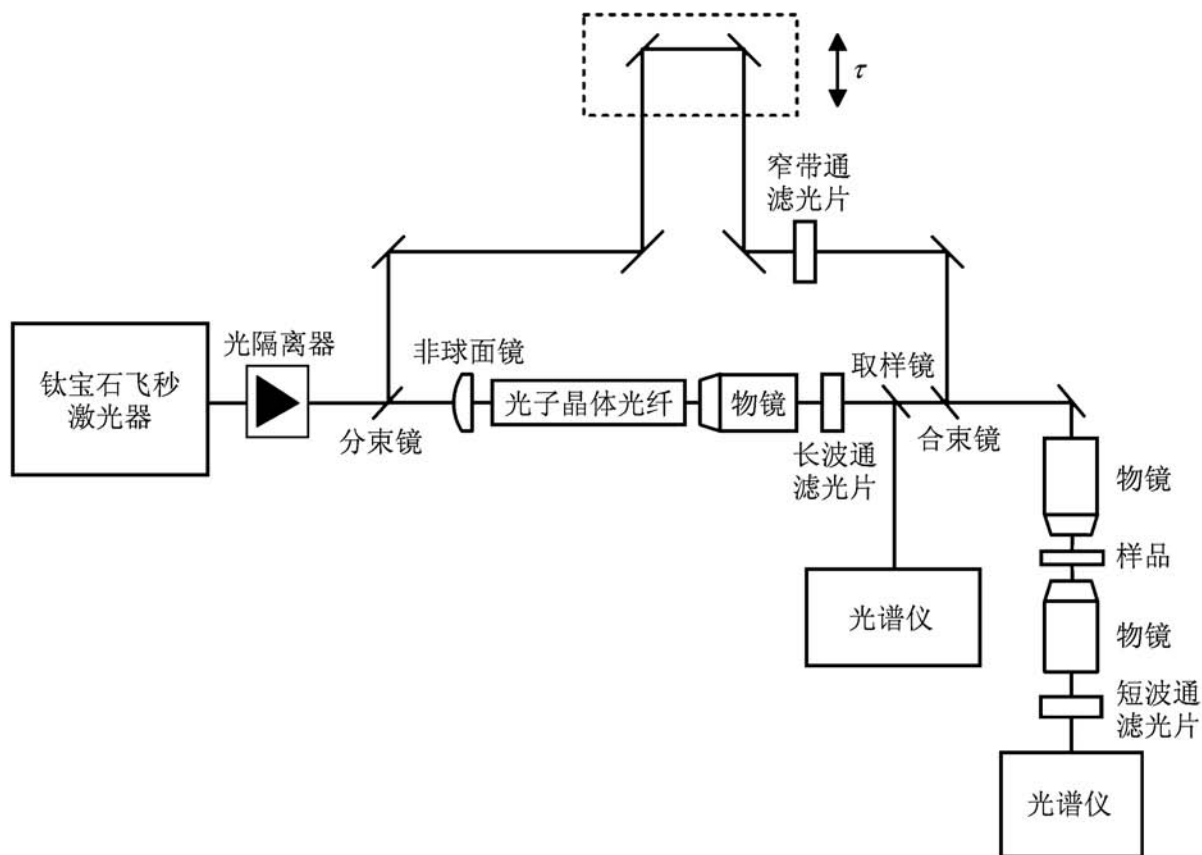


图 2 时间分辨 CARS 实验系统示意图

为获得稳定的超连续光谱输出, 我们测试了多种不同的 PCF, 实验所选用的国产 PCF 的端面结构如图 3(a) 所示. PCF 的外径为 $140 \pm 5 \mu\text{m}$, 空气孔直径为 $2.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$, 空气孔间距为 $2.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$.

为满足光谱探测系统对激发光强度及其均匀性的要求, 需调节 PCF 的输入耦合使其输出为基模状态, 其输出的模场分布如图 3(b) 所示.

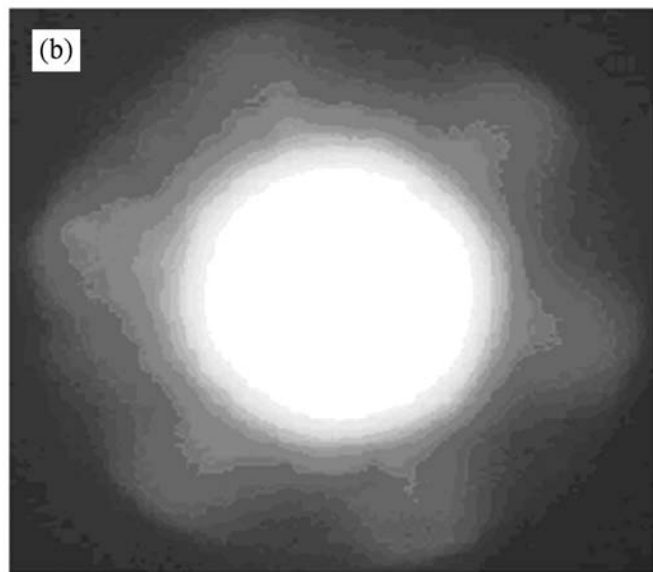
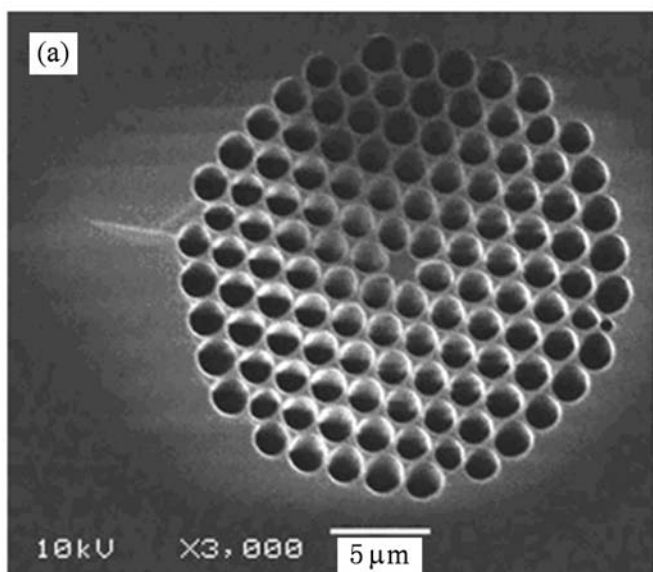


图 3 (a) 使用扫描电子显微镜获得的 PCF 端面结构图; (b) 超连续光谱输出的模场分布

3. 实验结果与讨论

为验证系统的光谱探测范围和光谱分辨率, 本文选择的样品是纯度为 99.8% 的液态二甲基亚砷. 为防止实验过程中液态样品泄露、挥发或变质, 兼顾样品的厚度对产生信号的强度的影响, 使用与待测液态样品无化学反应的胶水将两片盖玻片粘合制成纵向厚度为 170 μm 的样品盒盛放液态样品并密封.

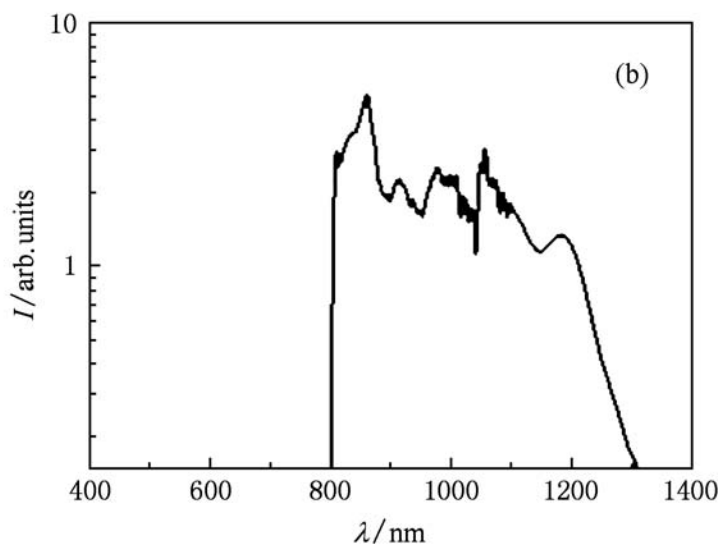
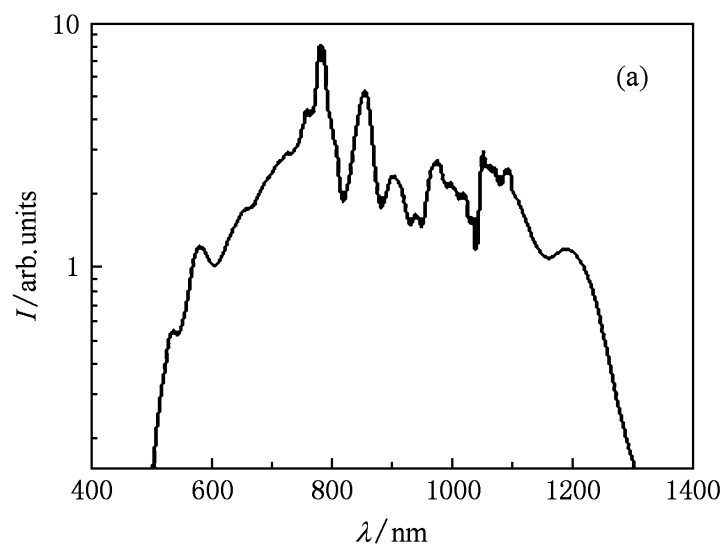


图 4 (a) 飞秒激光脉冲抽运光子晶体光纤获得的超连续光谱; (b) 通过 800 nm 长波通滤光片滤除蓝移的光谱成份后的超连续光谱

超连续光谱范围为 800—1300 nm, 相应波数范围为 7692—12500 cm^{-1} , 可以激发在 370—4161 cm^{-1} 之内所有具有拉曼活性的分子产生共振增强. 强度(I)分布相对较为均匀, 光谱成份的强度稳定性也较好, 满足了实验的需要.

同时作为 E_p 和 E_s 的超连续光谱通过显微物镜聚焦在样品上, 激发具有拉曼活性的分子, 通过 E_p 探测这一共振增强的分子振动产生 CARS 信号. 由于共振和非共振信号具有不同的时间特性, 通过调节 E_p 与时间一致的 E_p 和 E_s 之间的时间延迟, 实现时间分辨 CARS 方法. 当 $\tau = 0$, 光谱仪曝光时间为 500 ms 时, 得到的二甲基亚砷的 CARS 光谱信号如图 5(a) 所示, 具有较宽光谱覆盖范围的非共振背景噪声伴随二甲基亚砷的 CARS 信号同时出现, 淹没了二甲基亚砷的 CARS 光谱信号, CARS 光谱分辨率很差. 通过精确调节微位移平台, 改变两光束之间的光程差, 从而改变两束激光脉冲之间的时间延迟. 当 $\tau = 1.5$ ps, 光谱仪曝光时间为 500 ms 时,

为一次获取宽光谱范围的强度稳定的待测样品的 CARS 信号, 不仅要求同时作为 E_p 和 E_s 的超连续光谱具有宽的光谱覆盖范围, 而且要求超连续光谱的各个光谱成份的强度稳定. 实验中未放置长波通滤光片时, 全部超连续光谱如图 4(a) 所示, 光谱覆盖范围为 500—1300 nm. 为避免短波段的超连续光谱对所产生的 CARS 信号的影响, 超连续光谱通过截止波长为 800 nm 的长波通滤光片的光谱结果如图 4(b) 所示.

得到二甲基亚砷的 CARS 光谱信号如图 5(b) 所示. 由图 5(b) 可见, 二甲基亚砷在振动波数分别在 694, 1032, 1474, 3038 和 3123 cm^{-1} 处有明显的峰值, 与日本先进工业科学和技术国家研究所 (AIST) 提供的拉曼光谱数据基本一致^[21]. 实验结果说明, 利用超连续光谱作为激光光源, 能够激发振动波数在 690—3200 cm^{-1} 范围内的分子振动, 并探测接收相应振动波数产生的 CARS 光谱信号.

在超连续光谱激发时间分辨 CARS 光谱方法中, 系统的光谱分辨率主要由 E_p 的带宽和光谱仪的光谱分辨率所决定. 该光谱系统的理论光谱分辨率取决于 E_p 的带宽 (0.7 nm), 可以达到 15 cm^{-1} . 由图 5(b) 的实验结果可以看出, 能够明显分辨出波数为 3038 cm^{-1} 和 3123 cm^{-1} 的两个峰值. 因此, 通过时间延迟的方法能够把具有瞬时退相特性的非共振背景噪声和具有一定弛豫时间的共振信号有效分离, 从而达到有效抑制非共振背景噪声的目的.

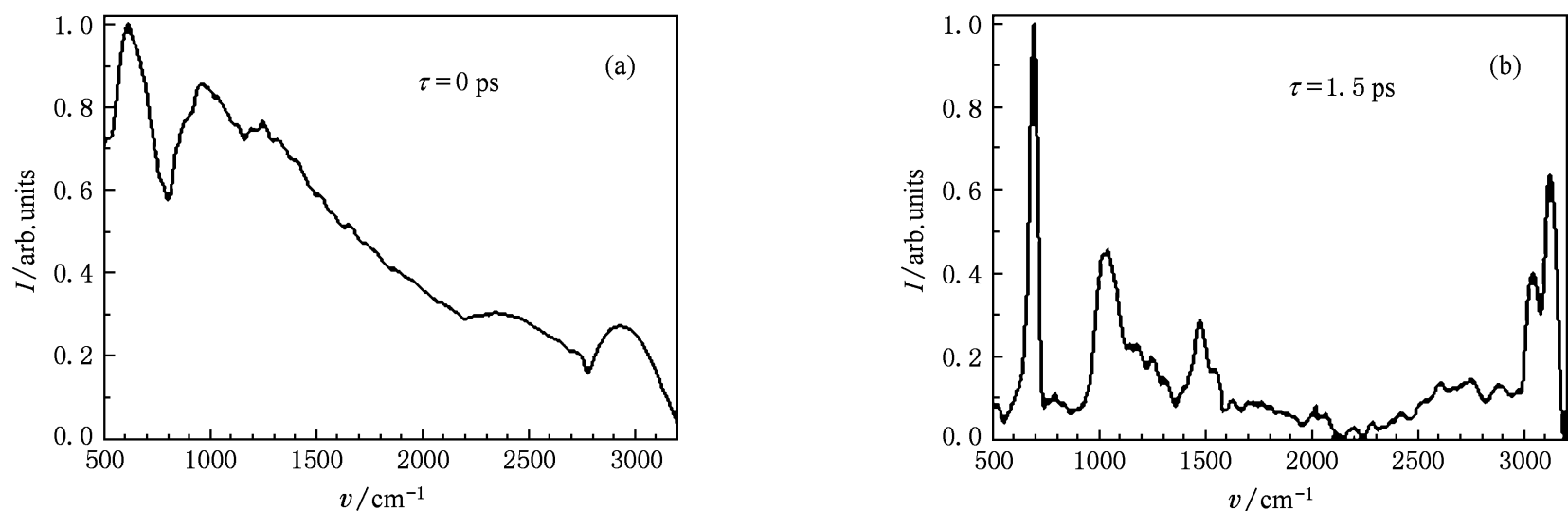


图 5 E_p 与时间一致的 E_p 和 E_S 之间的时间延迟为探测得到的二甲基亚砷的 CARS 光谱信号 (a) $\tau=0$; (b) $\tau=1.5$ ps

4. 结 论

利用一台钛宝石飞秒激光器输出的一部分飞秒激光脉冲抽运光子晶体光纤产生超连续光谱, 作为 CARS 过程所需的抽运光和斯托克斯光, 另一部分飞秒激光通过窄带滤光片作为探测光, 探测激发产生的特定的分子振动, 获得宽探测范围的待测样品的 CARS 光谱信号. 通过精确调节两光束之间的时间延迟来实现时间分辨的方法, 能够有效地抑制非共振背景噪声的影响. 通过对有机溶剂样品的实

验表明, 这种超连续光谱激发的时间分辨 CARS 光谱探测系统能够通过一次测量, 即可获取光谱探测范围为 2500 cm^{-1} 的二甲基亚砷的 CARS 光谱信号. 有机分子的 CARS 光谱的振动波数范围通常在 $100\text{—}3500\text{ cm}^{-1}$, 未来将通过提高短波通滤光片的截止波长实现一次获取分子完整的 CARS 光谱, 这将在生命科学、医药学和材料科学等领域具有十分重要的应用价值.

感谢广东省高等学校光电信息与传感技术重点实验室开放基金给予的资助.

[1] Humecki H J 1995 *Practical Guide to Infrared Microspectroscopy Practical Spectroscopy* (volume 19) (New York: Dekker) p248
 [2] Turrell G, Corset J 1996 *Raman Microscopy Development and Applications* (San Diego CA: Academic) p30
 [3] Zhao X H, Ma F, Wu Y S, Ai X C, Zhang J P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 298 (in Chinese) [赵晓辉、马 菲、吴义室、艾希成、张建平 2008 物理学报 57 298]
 [4] Maker P D, Terhun R W 1965 *Phys. Rev.* **137** A801
 [5] Shen Y R 1984 *The Principles of Nonlinear Optics* (New York: Wiley) p267
 [6] Cheng J X, Book L D, Xie X S 2001 *Opt. Lett.* **26** 1341
 [7] Cheng J X, Volkmer A, Book L D, Xie X S 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 1277
 [8] Dudovich N, Oron D, Silberberg Y 2002 *Nature* **418** 512
 [9] Zinth W, Laubereau A, Kaiser W 1978 *Opt. Commun.* **26** 457
 [10] Potra E O, Jones D J, Cheng J X, Xie X S, Ye J 2002 *Opt. Lett.* **27** 1168
 [11] Lausten R, Smirnova O, Sussman B J, Gr fe S, Mouritzen A S, Stolow A 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 244310
 [12] Cheng J X, Volkmer A, Book L D, Xie X S 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 8493

[13] Rodriguez L G, Lockett S J, Holtom G R 2006 *Cytometry* **69A** 779
 [14] Evans C L, Xu X, Kesari S, Xie X S, Wong S T C, Young G S 2007 *Opt. Exp.* **15** 12076
 [15] Ranka J K, Windeler R S, Stentz A J 2000 *Opt. Lett.* **25** 25
 [16] Hu M L, Wang Q Y, Li Y F, Wang Z, Zhang Z G, Chai L, Zhang R B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4243 (in Chinese) [胡明列、王清月、栗岩峰、王 专、张志刚、柴 路、章若冰 2004 物理学报 **53** 4243]
 [17] Liu W H, Song X Z, Wang Y S, Liu H J, Zhao W, Liu X M, Peng Q J, Xu Z Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 917 (in Chinese) [刘卫华、宋啸中、王屹山、刘红军、赵 卫、刘雪明、彭钦军、许祖彦 2008 物理学报 **57** 917]
 [18] Okuno M, Kano H, Leproux P, Couderc V, Hamaguchi H 2007 *Opt. Lett.* **32** 3050
 [19] Lee Y J, Cicerone M T 2008 *App. Phys. Lett.* **92** 041108
 [20] Murugkar S, Brideau C, Ridsdale A, Naji M, Stys P K, Anis H 2007 *Opt. Exp.* **15** 14029
 [21] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> [2009-08-01]

Study on the method and experiment of time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering using supercontinuum excitation

Yu Ling-Yao¹⁾ Yin Jun¹⁾²⁾ Wan Hui¹⁾ Liu Xing¹⁾ Qu Jun-Le¹⁾ Niu Han-Ben¹⁾ Lin Zi-Yang¹⁾

1) (*Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

2) (*College of Optoelectronic Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 11 September 2009; revised manuscript received 2 November 2009)

Abstract

In this paper, we present the development and experimental results of a time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) experiment setup that is based on supercontinuum excitation and precise time-delay control. The output of a Ti-sapphire femtosecond laser is divided into two parts. One part is used to pump a photonic crystal fiber (PCF) to generate supercontinuum spectrum which is used as pump and Stokes beams. The other part of the femtosecond laser is used as the probe light. Dimethyl sulfoxide, a sample with broad range of Raman spectrum was tested. Experimental results show that this system can inhibit the non-resonant background noise effectively and obtain CARS spectrum of dimethyl sulfoxide in the frequency range of 690—3200 cm^{-1} in one measurement, which means that spectrum range of the acquired CARS spectrum of dimethyl sulfoxide is 2500 cm^{-1} . We also present experimental results of supercontinuum generation using a PCF.

Keywords: coherent anti-Stokes Raman scattering, supercontinuum spectrum, photonic crystal fiber, time-resolved

PACC: 3320F, 3220F, 4265C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60627003), the Science and Technology Innovation Research Team Program of Institution of Higher Education of Guangdong Province, China (Grant No. 06CXTD009), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 2007059000), the non-consensus technological innovation issues of Shenzhen City (Grant No. FG200805260251A).

Corresponding authors. E-mail: hbniu@szu.edu.cn, lzy@szu.edu.cn.