

# 采用圆偏振啁啾飞秒激光脉冲操控 CS<sub>2</sub> 分子的 相干拉曼散射过程\*

邓 莉<sup>†</sup>

(华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

(2010年9月25日收到; 2010年10月26日收到修改稿)

采用两束圆偏振啁啾飞秒激光脉冲, 非共线相干激发三原子分子 CS<sub>2</sub> 液体. 在相位匹配的方向上, 探测到由 CS<sub>2</sub> 频率为 397 cm<sup>-1</sup> 的振动模式产生的强度对称分布的相干反斯托克斯拉曼散射 (CARS) 信号和相干斯托克斯拉曼散射 (CSRS) 信号. 当调整两束激发光的圆偏振状态时, CARS, CSRS 信号的强度、偏振、波长均发生规律性的改变; CARS, CSRS 信号的强度分布反映了 CS<sub>2</sub> 在不同极化状态下的受激拉曼散射截面大小; 信号光的偏振方向决定于角动量守恒定律; 信号波长的移动体现了 CS<sub>2</sub> 不同振转能级之间的跃迁. 上述信息对了解 CS<sub>2</sub> 分子和其分子的 CARS 和 CSRS 效应的机理和行为是有参考意义的.

**关键词:** 啁啾脉冲, 相干反斯托克斯拉曼散射 (CARS), 相干斯托克斯拉曼散射 (CSRS), CS<sub>2</sub>

**PACS:** 78.47.J-, 78.35.+c

## 1. 引言

相干拉曼散射因为设备简单易行、信噪比大、光谱分辨率高, 已经被广泛应用于物质振、转能级结构的标识. 相干拉曼散射可以采用四波混频的方法产生, 即两束激光非共线地相干入射物质中, 可以在相位匹配的方向上获得高强度的相干拉曼散射光. 当不同偏振状态的两束光入射时, 物质中可以产生三种不同对称性的极化, 这些极化均对受激拉曼散射做出贡献. 第一种为各向同性的球对称极化, 其极化率为标量, 与入射光的偏振方向无关, 因此受激拉曼散射光的偏振方向与入射激光相同, 受激拉曼散射光的频谱反映了物质振动能级间的跃迁; 第二种为类似磁偶极子的对称性极化, 其极化率为二阶张量, 受激拉曼散射光的频谱反映电子共振能级间的跃迁; 第三种为类似电四极子的对称极化项, 其极化率为二阶张量, 与入射光的偏振方向有关, 拉曼散射光的频谱反映了振动能级间的跃迁<sup>[1]</sup>. 入射光为圆偏振光的相干拉曼散射被称为圆偏振相干拉曼散射. 理论上, 入射光的偏振状态对

圆偏振相干拉曼散射增益的影响已经讨论清楚, 这对于理解圆偏振相干拉曼散射的产生过程非常重要<sup>[1,2]</sup>. 实验上, 在 H<sub>2</sub> 气中已经实现通过改变共线入射的预抽运脉冲和抽运脉冲的圆偏振极化状态控制抽运光能量向 CSRS 或者 CARS 边带流动的方向<sup>[3]</sup>. 近几年发展起来的多重 CARS 光谱技术因其能同时激发多重 CARS 光谱线, 具有高的光谱分辨率和信噪比, 且不必用多个激光脉冲源, 适宜于复杂分子和生物样品分析, 因而备受重视<sup>[4-6]</sup>. 多重 CARS 光谱技术的一个方案就是采用宽频带啁啾飞秒脉冲作为预抽运脉冲和抽运脉冲, 前者激发样品产生多重 CSRS 效应, 再和后者互作用产生多重 CARS 效应. 本文则根据相干拉曼相互作用中的能量和动量守恒定律, 采用四波混频的方法, 将两束圆偏振啁啾飞秒激光脉冲非共线地入射到三原子分子 CS<sub>2</sub> 液体中, 在两个相位匹配的方向上, 同时获得信噪比较大的圆偏振 CARS 信号和 CSRS 信号. 改变啁啾激光脉冲的频率和圆偏振状态可以操控 CS<sub>2</sub> 分子中的 CARS 信号与 CSRS 信号的能量分布、偏振方向以及波长移动. 随着两束光的偏振状态改变, CARS, CSRS 信号的强度分布规律反映了 CS<sub>2</sub> 拉曼相干为顺时针右旋极化时拉曼散射截面较大;

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10904038) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: ldeng@phy.ecnu.edu.cn

CARS 信号和 CSRS 信号圆偏振方向的改变遵循角动量守恒定律;两信号波长的移动则显示了不同振、转能级之间的跃迁.

## 2. 实验原理与装置

采用圆偏振啁啾飞秒脉冲作为抽运源的相干拉曼散射,其基本原理和通常的相干拉曼散射一样,是一种三阶的非线性光学效应,如图 1 所示. 频率为  $\omega_p$  的抽运光和频率为  $\omega_s$  的另一抽运光( $\omega_s$  亦为散射光中产生频移的成分频率,称为介质的斯托克斯散射光,有  $\omega_p - \omega_s = \omega_v$  为分子的振转频率),在介质中重合相干会激发介质中分子的振动或转动,产生 CSRS 光;这种振动或转动的相干激发在相位匹配的情况下又会与入射光相干叠加产生 CARS 光  $\omega_{as}$ .

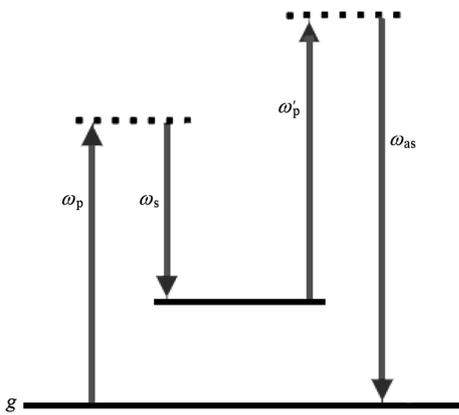


图 1 CARS 效应原理图

图 2 为测量  $CS_2$  圆偏振相干拉曼散射光谱的实验装置图. 我们使用的是相干公司生产的 TSA25 飞

秒激光系统,其输出的激光脉冲中心波长为 800 nm,脉冲宽度为 40 fs,频谱宽度为 21 nm,重复频率为 10 Hz. 激光脉冲经过由两个间距为 15 cm 的 1200 刻线/毫米光栅组成的展宽器后,被分束器分成光强相等的两束光. 光束 1 经过一个固定延迟线,光束 2 经过一个可变延迟线. 电机控制可变延迟线的移动,改变光束 2 脉冲到达样品的光程,从而可以调整两束激光脉冲到达样品的先后时间. 两光束非共线地激发  $CS_2$  溶液,样品池为石英材料,溶液厚度为 4 mm. 设定光束 1,2 的波矢分别为  $k_1, k_2$ . 当激光脉冲未经过光栅对展宽时,为转换极限飞秒脉冲,  $|k_1| = |k_2|$ ,在  $2k_1 - k_2$  和  $2k_2 - k_1$  两个相位匹配的方向上将产生简并四波混频信号 (DFWM). 用微型光纤光谱仪 (Ocean Optics UV-VIS USB 2000) 采集频谱信号,发现简并四波混频信号的频谱与光束 1,2 的频谱基本相同. 当脉冲经过光栅对时,改变光栅对之间的距离,会引入群速度色散,导致脉冲时间包络中的高、低频成分传输速度不同,脉冲包络中高频振荡成分的传输速度慢于低频振荡成分,脉冲被展宽,形成皮秒级正啁啾脉冲. 此啁啾脉冲被分裂成两束后非共线地入射到样品上. 调节可变延迟线,可实现脉冲 1 先于脉冲 2、脉冲 1 与脉冲 2 同时、脉冲 1 落后于脉冲 2、三种不同延迟时刻到达样品. 在  $2k_1 - k_2$  方向上可以分别观察到 CARS 信号(因为脉冲 1 中的高频成分与脉冲 2 中的低频成分在时间上重合而相互作用,产生 CARS 效应,详见图 4 解释)、DFWM 信号和 CSRS 信号;而在  $2k_2 - k_1$  方向上观察到的是 CSRS 信号、DFWM 信号和 CARS 信号. 我们在光束 1,2 的光路上分别放置不同组合的四分之一波片和二分之一波片可以获得两束光在不同圆偏振状态下的相干拉曼散射信号(如图 3 所示).

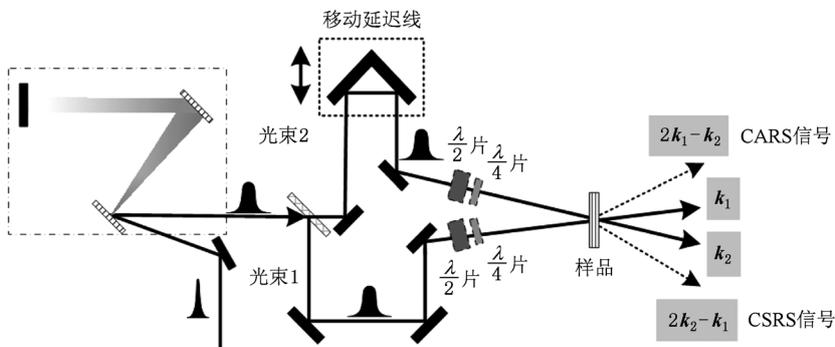


图 2 圆偏振相干拉曼光谱实验装置图,激光脉冲宽度为 40 fs,中心波长为 800 nm

### 3. 实验测量结果

图3中黑色实线为相位匹配  $2k_1 - k_2$  方向上测量到的 CARS 信号, 灰色实线则为在同一方向上, 使脉冲 1 落后于脉冲 2, 产生的 CSRS 信号. 当光束 1、2 均为线偏振时, 探测到的 CARS 信号和 CSRS 信号

如图3(a)所示. CARS 信号最高峰位于 777.27 nm, CSRS 信号最高峰位于 822.38 nm, 两信号强度相当, 波长为 800 nm 的信号为激发脉冲在  $2k_1 - k_2$  方向上的散射光. 利用检偏器检测可知 CARS 信号和 CSRS 信号为线偏振光, 其偏振方向与入射激光的偏振方向相同. 若光束 1 为线偏振光, 光束 2 为右旋圆偏振光, 受激拉曼散射信号如图3(b)所示. 此

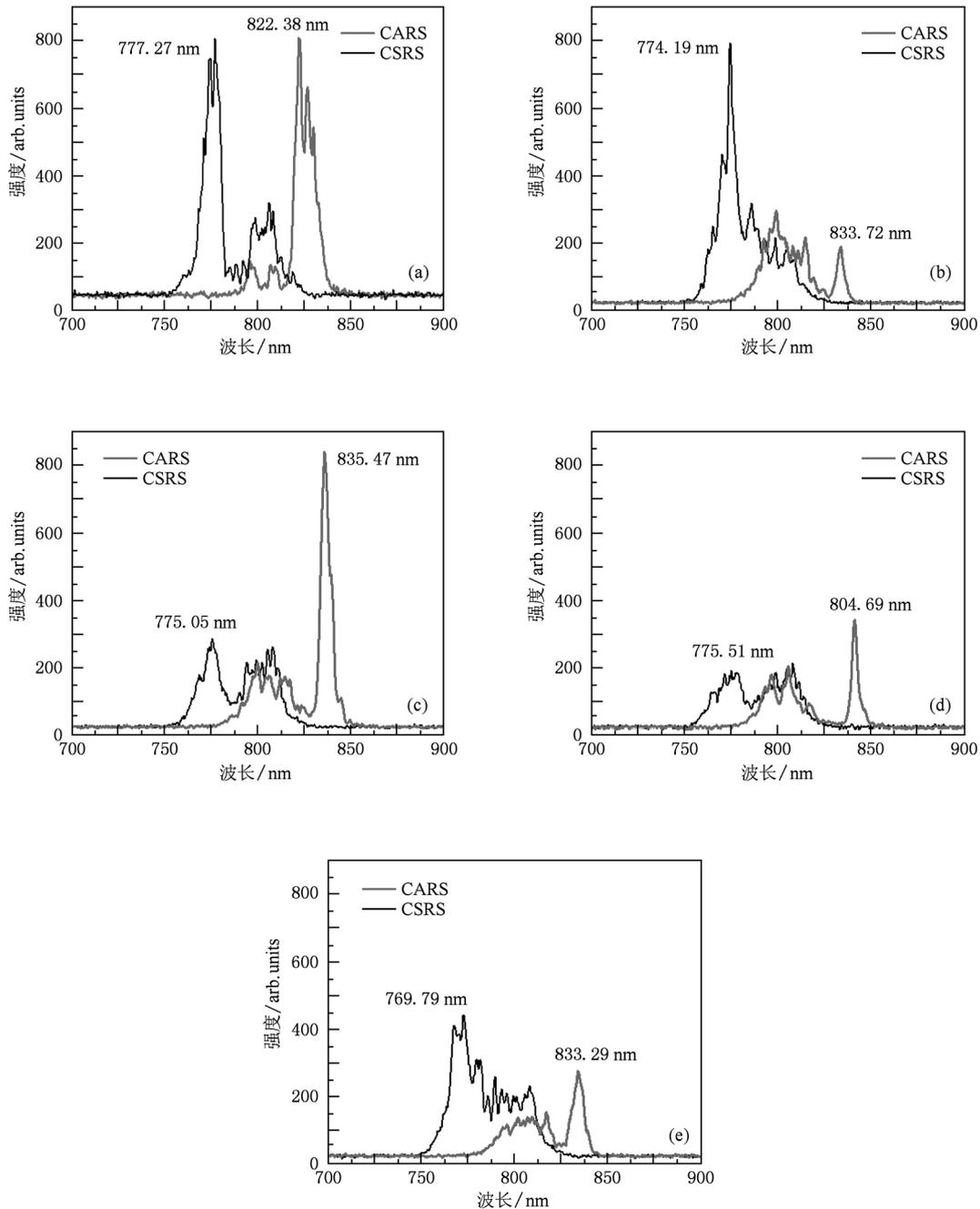


图3 两不同偏振状态脉冲不同延迟时刻, 在  $2k_1 - k_2$  方向上产生的 CARS 信号(黑色实线)和 CSRS 信号(灰色实线) (a) 光束 1,2 均为线偏振光; (b) 光束 1 为线偏振光, 光束 2 为右旋圆偏振光; (c) 光束 1 为线偏振光, 光束 2 为左旋圆偏振光; (d) 光束 1 为右旋圆偏振光, 光束 2 为左旋圆偏振光; (e) 光束 1 为左旋圆偏振光, 光束 2 为右旋圆偏振光

时 CARS 信号峰值为 774.19 nm, CSRS 信号峰值为 833.72 nm, 两信号中均包含波长为 800nm 的入射脉冲的散射光, CARS 信号的强度明显大于 CSRS 信号, 是 CSRS 信号强度的 5 倍. 经检测, CARS 信号为左旋圆偏振光. 图 3(c) 中, 光束 1 仍为线偏振光, 在光束 2 上再加上  $\lambda/2$  波片, 使光束 2 从右旋圆偏振光变成左旋圆偏振光, CARS 信号峰值为 775.05 nm, CSRS 信号峰值为 835.47 nm, CARS 信号强度减弱, CSRS 信号强度增至 CARS 信号的 3 倍. CSRS 信号为右旋圆偏振光. 当在光束 1 上放置  $\lambda/4$  片, 使之成为右旋圆偏振光, 光束 2 仍为左旋圆偏振光时, CARS 信号强度变化不大, CSRS 信号强度则明显降低, CSRS 信号强度是 CARS 的 2 倍, 如图 3(d) 显示. 此时 CARS 信号峰值为 775.51 nm, CSRS 信号峰值为 840.69 nm. 移去光束 2 上的  $\lambda/2$  波片, 此时光束 1 和光束 2 均为右旋圆偏振光, CARS 信号增强, CSRS 信号减弱, CARS 信号的强度是 CSRS 信号强度的 1.5 倍(如图 3(d) 所示). CARS 信号峰值为 769.79 nm, CSRS 信号峰值为 833.29nm. 从上面的实验结果可以看出改变光束 1, 2 的偏振状态可以操控激发光能量在 CARS 信号和 CSRS 信号中的能量分布、偏振状态以及波长

变化.

#### 4. 讨 论

上述有关 CARS 与 CSRS 信号强度、偏振和波长随激发光延迟时间和偏振状态的变化而改变的物理机理再进一步分析如下.

当光栅对在脉冲中引入正色散, 脉冲中的低频振荡部分快于高频振荡部分, 飞秒脉冲在时域上被展宽成皮秒脉冲. 脉冲中的低频振荡部分处于脉冲时间包络的前沿, 高频振荡部分处于脉冲时间包络的后沿, 如图 4 所示. 图中虚线包络线表示脉冲 1 时间包络, 其中的振荡曲线表示脉冲的频谱分布, 振荡较疏处表示频谱的低频成分分布, 波矢由  $\mathbf{k}_1$  表示 ( $|\mathbf{k}_1| = \frac{n\omega_1}{c}$ ); 灰色曲线表示脉冲 2 中的情况, 其波矢由  $\mathbf{k}_2$  表示 ( $|\mathbf{k}_2| = \frac{n\omega_2}{c}$ ). 当脉冲 1, 2 与  $\text{CS}_2$  产生相干拉曼相互作用, 形成瞬态强度光栅将脉冲  $\mathbf{k}_1$  散射到  $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$  方向上, 形成三阶非线性相干拉曼散射信号. 设两脉冲的时间间隔为  $\tau$ , 当脉冲 1 超前于脉冲 2 到达样品时,  $\tau < 0$ .

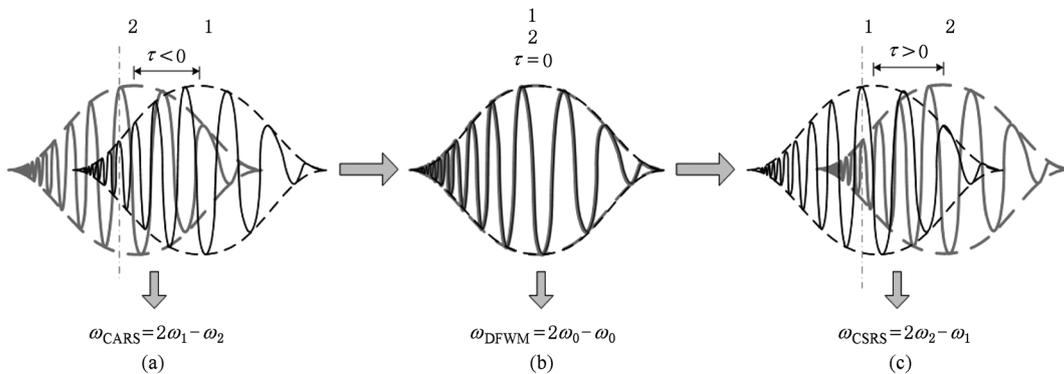


图 4 随脉冲时间延迟变化产生 CARS, DWFm, CSRS 信号的原理图

根据  $\text{CS}_2$  的振转动能级进行频率选择, 脉冲 1 中高频成分与脉冲 2 中的低频成分在时间上重合(如图 4(a) 中点划线所示部分), 脉冲 1 中一个高频  $\omega_1$  (即图 1 中的  $\omega_p$ ) 光子、脉冲 2 中一个低频  $\omega_2$  (即图 1 中的  $\omega_s$ ) 光子在  $\text{CS}_2$  中相会, 相干激发分子振动或转动并同时与第二个  $\omega_1$  相干叠加, 在  $\mathbf{k}_{\text{CARS}} = 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$  的相位匹配方向上产生 CARS 信号. 当脉冲 1 与脉冲 2 在时域上完全重合时,  $\tau = 0$ . 光束 1 中的两个  $\omega_0$  光子、光束 2 中一个  $\omega_0$  光子与  $\text{CS}_2$  发生

三阶非线性相互作用(图 3(b) 所示), 在  $\mathbf{k}_{\text{DWFm}} = 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$  方向上产生 DWFm 信号,  $|\mathbf{k}_1| = \frac{n\omega_0}{c}$ ,  $|\mathbf{k}_2| = \frac{n\omega_0}{c}$ , DWFm 信号的频谱与入射光频谱相同. 再经过一段时间, 光束 1 落后于光束 2 脉冲到达  $\text{CS}_2$  时, 即  $\tau > 0$ , 光束 1 频谱中的低频成分  $\omega_2$ 、光束 2 频谱中的高频成分  $\omega_1$  与  $\text{CS}_2$  发生三阶非线性相互作用, 在  $\mathbf{k}_{\text{CSRS}} = 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$  方向上产生的信号的

频率为  $2\omega_2 - \omega_1$ , 是 CSRS 信号, 其中  $|\mathbf{k}_1| = \frac{n\omega_2}{c}$ ,

$$|\mathbf{k}_2| = \frac{n\omega_1}{c}.$$

当光栅对在飞秒脉冲中引入负啁啾时, CARS, DFWM, CSRS 信号出现的空间位置与上述情况相同, 但信号产生的时间顺序与正啁啾脉冲情况正好相反.

CARS 信号的偏振特性与入射光的偏振特性及介质的对称性有关. 对于各向同性的  $\text{CS}_2$  样品, CARS, CSRS 信号的偏振方向决定于入射激发光的偏振特性. 当光束 1, 2 脉冲为线偏振时, CARS 和 CSRS 为线偏振光, 偏振方向与入射激光相同; 强度较强, 信噪比高, 其频谱对称地分布在 800 nm 两边, 如图 3(a) 所示. 经测量发现, 受激拉曼散射信号的峰值反映了  $\text{CS}_2$  的三种振动模式的振动频率为  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ , 其值分别为  $647.62 \text{ cm}^{-1}, 1537.90 \text{ cm}^{-1}, 388.11 \text{ cm}^{-1}$ [7], 图 3(a) 中 CARS 最高峰所对应的波长为 777.27 nm. 如果以激发光中心波长为 800 nm 计算, CARS 拉曼频移约为  $365.54 \text{ cm}^{-1}$ , CSRS 峰 822.38 nm 所对应的拉曼频移约为  $340.17 \text{ cm}^{-1}$ . 由于激发脉冲频谱宽度为 35 nm, CARS 和 CSRS 的拉曼频移应较接近  $\omega_3$ . 因此 CARS 信号和 CSRS 信号是由  $\omega_3$  振动模式引起的. 由于飞秒激发光频谱从 780 nm 延伸至 820 nm, 脉冲 1, 2 的频谱中存在若干对频谱差等于  $\omega_3$  的频谱成分, 这些频谱成分均可与频率为  $\omega_3$  振动模式共振产生相干拉曼散射信号, 因此 CARS 信号和 CSRS 信号中出现多个峰. 我们仍以 800 nm 作为激发波长, 分别计算光束 1 和 2 均为线偏振光(图 3(a)), 光束 1 为线偏振光和光束 2 为右旋圆偏振光(图 3(b)), 光束 1 为线

偏振光和光束 2 为左旋圆偏振光(图 3(c)), 光束 1 为右旋圆偏振光和光束 2 为左旋圆偏振光(图 3(d)), 光束 1 为左旋圆偏振光和光束 2 为右旋圆偏振光(图 3(e)) 五种情况下  $\text{CS}_2$  分子 CARS 和 CSRS 信号的拉曼频移量, 并列于下表 1. 发现当两光束中有圆偏振光时的拉曼频移大于线偏振光的拉曼频移, 但又远离  $\text{CS}_2$  分子的其他本征振动频率. 这说明当两入射光为圆偏振光时,  $\text{CS}_2$  分子中出现类似电四极子的对称性极化, 拉曼散射信号中携带了转动跃迁的信息.

表 1  $\text{CS}_2$  分子 CARS 和 CSRS 信号的拉曼频移 (以 800 nm 为激发波长)

	A	B	C	D	E
CARS/ $\text{cm}^{-1}$	365.54	416.73	402.39	394.74	490.56
CSRS/ $\text{cm}^{-1}$	340.17	505.57	530.69	605.01	499.38

图 5 中的四个图分别显示了不同旋转方向的圆偏振 CARS 和 CSRS 的形成过程, 由此能解释调整两束光的圆偏振状态可以操控 CARS, CSRS 信号的强度、偏振和波长变化. 图 5(a) 表示高频左旋圆偏振光与低频右旋圆偏振光形成拉曼相干, 散射高频右旋圆偏振光形成左旋圆偏振 CARS 光的过程; 图 5(b) 表示低频左旋圆偏振光与高频右旋圆偏振光形成拉曼相干, 散射低频右旋圆偏振光形成左旋圆偏振 CSRS 光的过程; 图 5(c) 表示高频右旋圆偏振光与低频左旋圆偏振光形成拉曼相干, 散射高频左旋圆偏振光形成右旋圆偏振 CARS 光的过程; 图 5(d) 表示了低频右旋圆偏振光与高频左旋圆偏振光形成拉曼相干, 散射低频左旋圆偏振光形成右旋圆偏振 CSRS 光的过程. 图 3(a), (b), (c), (d) 四种不同圆偏振拉曼散射过程分别为

$$P_+(\omega_A) \propto \gamma^{(3)} E_-(\omega_1') E_+(\omega_1) E_-^*(\omega_2), \quad (\omega_1 > \omega_2), \quad (1)$$

$$P_+(\omega_s) \propto \gamma^{(3)} E_-(\omega_1') E_+(\omega_1) E_-^*(\omega_2), \quad (\omega_1 < \omega_2), \quad (2)$$

$$P_-(\omega_A) \propto \gamma^{(3)} E_+(\omega_1') E_-(\omega_1) E_+^*(\omega_2), \quad (\omega_1 > \omega_2), \quad (3)$$

$$P_-(\omega_s) \propto \gamma^{(2)} E_+(\omega_1') E_-(\omega_1) E_+^*(\omega_2), \quad (\omega_1 < \omega_2), \quad (4)$$

其中  $\omega_A, \omega_s$  分别表示 CARS 和 CSRS 中的光波电场频率,  $P(\omega_A), P(\omega_s)$  分别表示三阶非线性极化强度.  $E(\omega_1)$  为光束 1 中脉冲电场,  $E(\omega_1')$  为光束 1 中拉曼散射的脉冲电场,  $E(\omega_2)$  表示光束 2 中的脉冲电场;  $\gamma_0^{(3)}$  为三阶极化张量. “+”表示左旋圆偏振, “-”表示右旋圆偏振.

左旋圆偏振光子  $\omega_1$  的角动量量子数为 +1, 右旋圆偏振光子  $\omega_2$  的角动量量子数为 -1. 因此对于(1), (2) 式两种情况, 两光子与  $\text{CS}_2$  分子振转能级相互作用, 能级角动量量子数的变化  $\Delta J = +2$ . 所产生的 CARS 和 CSRS 的谱线为 R 支. (3), (4) 式两种情况下右旋圆偏振光子  $\omega_1$  的角动量量子数

为  $-1$ , 左旋圆偏振光子  $\omega_2$  的角动量量子数为  $+1$ , 两光子与  $\text{CS}_2$  分子振转能级相互作用, 能级角动量量子数的变化  $\Delta J = -2$ . 对于(3), (4) 式两种情况, 所产生的 CARS 和 CSRS 的谱线为 P 支. 由于三原子分子  $\text{CS}_2$  的转动能级分布比较密集<sup>[8]</sup>, 图 3(b), (c), (d), (e) 显示, 在圆偏振光激发下, CARS 和 CSRS 峰的位置与线偏振光激发时相比确实有不同程度地移动. 图 3(b), (e) 中的 CARS 与

CSRS 谱线属于 R 支, (c), (d) 中的谱线则属于 P 支. 根据文献[8], 相同振动能级, 从  $J = 0$  至  $J = 86$  转动能级间跃迁,  $\text{CS}_2$  的 R 支拉曼频移应该比 P 支拉曼频移大. 从表 1, 我们可以发现相同的规律, 图 3(b), (e) 拉曼信号的频移要大于 (c), (d) 的拉曼频移, 因此相干拉曼信号峰位的移动反映了圆偏振光对  $\text{CS}_2$  分子中的振、转不同能级间跃迁的操控.

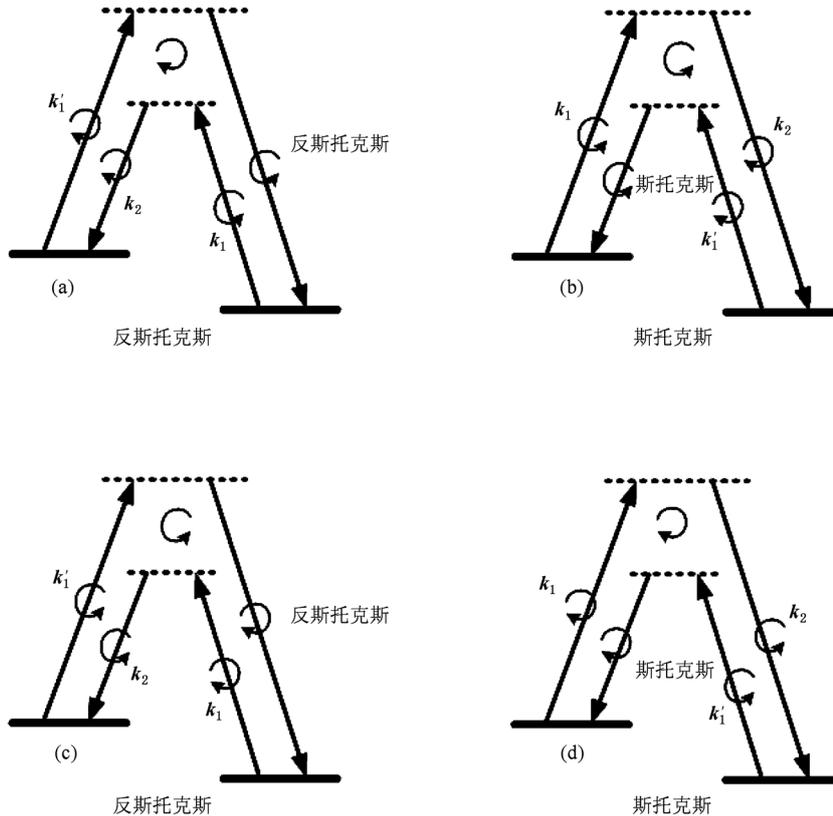


图 5 圆偏振相干拉曼散射遵循角动量守恒定律 (a) 表示高频左旋圆偏振光与低频右旋圆偏振光形成拉曼相干, 散射高频右旋圆偏振光形成左旋圆偏振 CARS 光的过程; (b) 表示低频左旋圆偏振光与高频右旋圆偏振光形成拉曼相干, 散射低频右旋圆偏振光形成左旋圆偏振 CSRS 光的过程; (c) 表示高频右旋圆偏振光与低频左旋圆偏振光形成拉曼相干, 散射高频左旋圆偏振光形成右旋圆偏振 CARS 光的过程; (d) 表示了低频右旋圆偏振光与高频左旋圆偏振光形成拉曼相干, 散射低频左旋圆偏振光形成右旋圆偏振 CSRS 光的过程

我们可以利用图 5(a), (b) 解释图 3(b) 中圆偏振 CARS 和 CSRS 的形成过程. 图 3(b) 中, 脉冲 1 为线偏振光, 脉冲 2 为右旋圆偏振光, 可将脉冲 1 分解为右旋圆偏振光(图 5 中顺时针旋转)和左旋圆偏振光(图 5 中逆时针旋转). 脉冲 1 中左旋圆偏振的高频成分  $k_1$  在时域上与脉冲 2 中右旋圆偏振的低频成分  $k_2$  相遇时, 由于整个系统角动量守恒, 脉冲 1, 2 在  $\text{CS}_2$  分子中形成的拉曼相干极化方向与  $k_2$  相同, 均为顺时针右旋极化(如图 5(a) 所示). 脉冲 1

中右旋圆偏振的高频成分  $k_1'$ , 被拉曼相干散射后产生 CARS 信号, 根据角动量守恒, CARS 信号的圆偏振旋转方向应与拉曼相干的极化旋转方向相反, 因此为左旋圆偏振光. 在本实验中,  $\text{CS}_2$  分子中的拉曼相干极化为顺时针右旋极化时, 受激拉曼散射截面较大, 因此可以更有效地散射脉冲 1 中右旋圆偏振的高频成分, 产生信噪比较大的左旋圆偏振 CARS 信号(图 3(b) 的黑线所示). 经过一段延迟时间后, 脉冲 1 中左旋圆偏振的低频成分  $k_1$  与脉冲 2 中右旋

圆偏振的高频成分  $k_2$  在时域上相遇,如图 5(b) 所示. 根据角动量守恒定律,两脉冲在  $\text{CS}_2$  分子中形成了逆时针左旋极化的拉曼相干,其受激拉曼散射截面较小,因而散射脉冲 1 中的右旋的低频成分  $k_1'$ ,形成的左旋圆偏振旋转的 CSRS 信号较弱(图 3(b) 的灰线所示). 图 3(c) 中,脉冲 1 为线偏振光,脉冲 2 为左旋圆偏振光. 当脉冲 1 中右旋圆偏振的高频成分与脉冲 2 中左旋圆偏振的低频成分在时域上相遇,在  $\text{CS}_2$  中产生拉曼相干作用. 根据图 5(c) 所示,由于遵循角动量守恒,拉曼相干极化为逆时针左旋极化. 由于逆时针左旋极化时拉曼相干的散射截面不大,因此产生的右旋圆偏振的 CARS 信号强度较低(图 3 中(c) 黑色实线所示). 经过一段延迟时间后,当脉冲 1 中右旋圆偏振的低频成分与脉冲 2 中左旋圆偏振的高频成分在时域上相遇产生拉曼相干. 根据图 5(d) 可知,此时拉曼相干极化为顺时针右旋极化,由于顺时针右旋极化的拉曼相干散射截面较大,因此高效地散射脉冲 1 中左旋圆偏振的低频成分,产生信号强度较大右旋圆偏振的 CSRS 信号(图 3(c) 灰色实线所示). 图 3(d) 中脉冲 1 为右旋圆偏振光,脉冲 2 为左旋圆偏振光. 当脉冲 1 中右旋圆偏振的高频成分与脉冲 2 中左旋圆偏振的低频成分在时域上相遇时,如图 5(e) 所示,此时拉曼相干极化为逆时针左旋极化,如果脉冲 1 中的所有频谱成分均为右旋圆偏振光,依据角动量守恒,是无法产生圆偏振 CARS 信号的. 由于脉冲的频谱较宽,四分之一波片无法使脉冲的所有频谱成分变成右旋圆偏振光,因此在脉冲 1 中包含了一定的左旋圆偏振光成分,因而可以产生右旋圆偏振的 CARS 信号(图 3(d) 黑色实线所示). 由于逆时针左旋极化的拉曼相干对脉冲 1 中的左旋圆偏振的高频成分散射效率不高,而且脉冲 1 中包含的左旋圆偏振光的强度较弱,根据(3) 式可知,CARS 信号比较小. 经过一定延迟时间后,脉冲 1 中右旋圆偏振的低频成分  $k_1$  与脉冲 2 中的左旋圆偏振的高频成分  $k_2$  在时域上相遇,拉曼相干极化方向为顺时针右旋极化(如图 5(d) 所示),因此可以高效率散射脉冲 1 中的左旋圆偏振的低频成分  $k_1'$ ,因此 CSRS 信号强度比 CARS 信号强度大(图 3(d) 中灰色实线所示). 但

与脉冲 1 为线偏振光相比,由于此时脉冲 1 中包含的左旋圆偏振光的强度较小,因此 CSRS 信号强度要明显小于脉冲 1 为线偏振光时的 CSRS 信号强度(如图 3(c) 中灰线所示). 图 3(e) 中的光束 1 为左旋圆偏振光,光束 2 为右旋圆偏振光. 当脉冲 1 中的高频成分  $k_1$  与脉冲 2 中的低频成分  $k_2$  在时间上重合并产生相互作用时,根据图 5(a) 所示,其拉曼相干极化为顺时针右旋极化,因此可以高效地散射脉冲 1 中右旋圆偏振的高频成分,获得信噪比相对较高的 CARS 信号(如图 3(e) 中黑色实线所示),但由于脉冲 1 中所包含的右旋圆偏振光的强度较低,与脉冲 1 为线偏振光时所产生 CARS 信号相比,强度要小(如图 3(b) 中黑色实线所示). 经过一段延迟时间,脉冲 1 中左旋圆偏振的低频成分与脉冲 2 中右旋圆偏振光的高频成分在时间上重合并相互作用产生拉曼相干,如图 5(b) 所示,拉曼相干极化的方向为逆时针左旋极化,散射效率较低,因此散射脉冲 1 中右旋偏振的低频成分时产生的 CSRS 信号强度较低(图 3(e) 中灰色实线所示). 因此,我们利用啁啾圆偏振光在同一方向上不仅实现了 CARS 信号和 CSRS 信号探测,而且通过改变两入射激光的偏振方向操控了 CARS,CSRS 信号的强度分布、偏振状态和波长移动.

## 5. 结 论

飞秒激光脉冲经光栅对展宽成啁啾脉冲,被分成两束后非共线地入射到  $\text{CS}_2$  液体中. 在两个位相匹配方向上,可以同时获得高信噪比的 CARS 和 CSRS 信号. 改变两啁啾脉冲到达  $\text{CS}_2$  时间顺序,在同一方向上可以探测到 CARS 和 CSRS 信号. 当两束光为线偏振光时,频谱上对称产生的 CARS 信号和 CSRS 信号是由  $\text{CS}_2$  频率为  $397 \text{ cm}^{-1}$  的振动相干散射产生的. 当两束光为圆偏振光时,CARS 和 CSRS 信号的强度、偏振状态、波长会随着两束光不同圆偏振态组合发生改变,因此,采用圆偏振啁啾飞秒脉冲为激发光源,可操控  $\text{CS}_2$  液体的受激拉曼散射过程,为我们了解  $\text{CS}_2$  的相干拉曼散射截面、转动能级等诸多信息提供重要的参考.

[1] Holmes R, Flusberg A 1988 *Phy. Rev. A* **37** 1588  
[2] Flusberg A, Holmes R 1987 *Phy. Rev. Lett.* **58** 2039

[3] Kawano H, Suda A, Midorikawa K 2002 *Appl. Phy. Lett.* **80** 894

- [4] Knutsen K P, Johnson J C, Miller A E, Petersen P B, Saykally R J, 2004 *Chem. Phys. Lett.* **387** 436
- [5] Sokolov A V, Sharpe S J, Shverdin M, Walker D R, Yavuz D D, Yin G Y, Harris S E 2001 *Opt. Lett.* **26** 728
- [6] Wang Y H, Peng Y J, He X, Song Y F, Qiang Y Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1463
- [7] Allen H C, Jr, Plyler E K, Blaiien L R 1956 *J. Am. Chem. Soc.* **78** 4843
- [8] Blanquet G, Walrand J, Courtoy C P 1978 *J. Mol. Spectrosc* **72** 227

## Manipulation of coherent Raman scattering process in CS<sub>2</sub> by using chirped circularly polarized femtosecond pulses \*

Deng Li<sup>1)†</sup>

(State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

(Received 25 September 2010; revised manuscript received 26 October 2010)

### Abstract

The coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) and coherent Stokes Raman scattering (CSRS) signals of vibration mode at  $397\text{cm}^{-1}$  of CS<sub>2</sub> liquid are manipulated by using two chirped circularly polarized femtosecond pulses in non-collinear excitation geometry. Along the phase matching direction intensity distributions, polarizations and wavelengths of CARS and CSRS signals vary regularly as the polarizations of the laser beams are changed. The intensity distributions of CARS and CSRS reflect the scattering cross sections of the stimulated Raman scattering of the sample under different circularly polarizations. The polarizations of CARS and CSRS follow the conservation law of the angular momentum of the excitations. The frequency shifts of CARS and CSRS demonstrate the transitions between the rotational energy levels of CS<sub>2</sub>. The above information is helpful for understanding the mechanism and the behaviors of the CARS and CSRS of CS<sub>2</sub> as well as other molecules.

**Keywords:** chirped circularly polarized pulses, coherent anti-Stokes Raman scattering, coherent Stokes Raman scattering, carbon bisulfide

**PACS:** 78.47.J-, 78.35.+c

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904038).

† E-mail: ldeng@phy.ecnu.edu.cn