

高阶相干喇曼散射光谱研究

刘颂豪 王福贵 余昂鲲 刘 敏 陈奕升 周福新

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

1981 年 4 月 29 日收到

提 要

本文报道了利用 YAG 激光系统 CARS 装置研究方解石的高阶相干喇曼散射 (CRS) 的实验结果. 观察到 1—6 阶相干反斯托克斯喇曼散射谱 (CARS) 和 1—2 阶的相干斯托克斯喇曼散射谱 (CSRS), 讨论了影响高阶 CRS 产生的因素及有关的问题.

1976 年 Chabay^[1] 等最早报道了苯中 DPOT 的二阶 CARS 和 CSRS 谱, 其结果只用示意图表示. 其后 Chandra^[2] 等在他们的简要报告中提出已观察到苯的三阶 CARS 谱和 CS₂ 的四阶 CARS 谱, 但未见详细的研究报告. 1978 年 Compaan^[3] 等报道了苯的二阶 CARS 色散曲线, 并从实验和理论两方面分析了产生二阶 CARS 的机制. 在 Chiao 和 Stoicheff^[4] 的早期工作中曾报道方解石的受激喇曼散射及其高阶斯托克斯及反斯托克斯的角分布. 但方解石的高阶 CARS 谱的研究至今尚未见报道.

本文报道利用自行研制的 YAG 激光系统 CARS 实验装置进行高阶 (二阶以上) CRS 谱的研究结果, 并对此进行了讨论.

理 论 分 析

YAG 激光系统 CARS 实验装置具有峰值功率高、谱线宽度窄、较容易得到单模稳定输出等特点, 因而适用于低浓度、强荧光物质及其瞬态过程的研究, 对高阶相干喇曼散射的研究尤为有利.

相干反斯托克斯喇曼散射 (CARS) 是一种四波混频过程, 它是由非线性介质三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 所控制的非线性现象. 当两入射光波 ω_1 (泵浦光) 和 ω_2 (斯托克斯光) 的频率差与介质的喇曼模频率 ω_R 共振时, 即当 $\omega_1 - \omega_2 = \omega_R$ 时, 介质的喇曼模被激发. 此时, 若用某一光波 ω_1 做为探测光, 就可以得到 $2\omega_1 - \omega_2$ 的相干辐射输出, 即 CARS 信号输出, 其强度 I_{as} 正比于 $|\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2$.

$$I_{as} \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2, \quad (1)$$

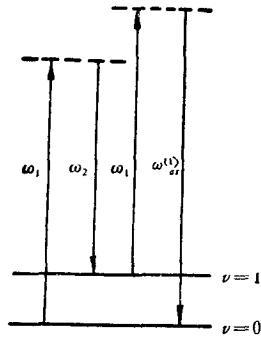
式中 I_1 和 I_2 分别为入射光波 ω_1 和 ω_2 的强度. 同理, 相干斯托克斯喇曼散射 (CSRS) 的相干辐射输出为 $2\omega_2 - \omega_1$. 两种过程均满足能量和动量守恒, 即

$$\text{CARS} \begin{cases} \omega_{as} = \omega_1 + \omega_R = 2\omega_1 - \omega_2, \\ \mathbf{K}_{as} = 2\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2; \end{cases} \quad (2)$$

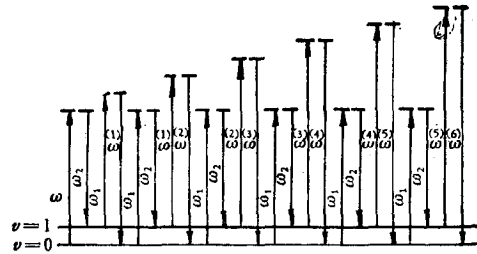
$$\text{CSRS} \begin{cases} \omega_{cs} = \omega_2 - \omega_R = 2\omega_2 - \omega_1, \\ K_{cs} = 2K_2 - K_1. \end{cases} \quad (3)$$

高阶 CARS 和 CSRS 可能产生于多种不同过程, 既可能是单一过程, 也可能是几种过程的混合. 产生高阶 CARS 和 CSRS 的基本过程有级联四波混频、多喇曼共振和多光子共振^[3,6]. 相应的能级图如图 1 所示. 各阶 CARS 和 CSRS 的频率为

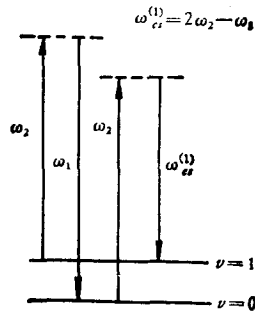
$$\begin{aligned} \omega_{as}^{(1)} &= \omega_1 + \omega_R = 2\omega_1 - \omega_2, \\ \omega_{as}^{(11)} &= \omega_1 + 2\omega_R = 3\omega_1 - 2\omega_2, \\ \omega_{as}^{(111)} &= \omega_1 + 3\omega_R = 4\omega_1 - 3\omega_2, \end{aligned} \quad (4)$$



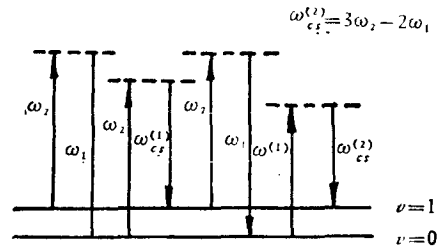
(a) 单喇曼共振产生 1 阶 CARS



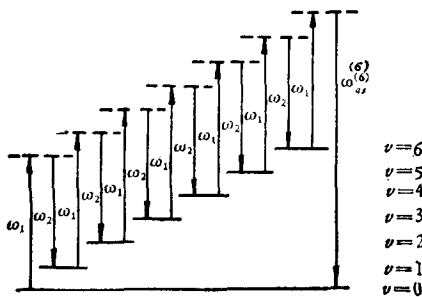
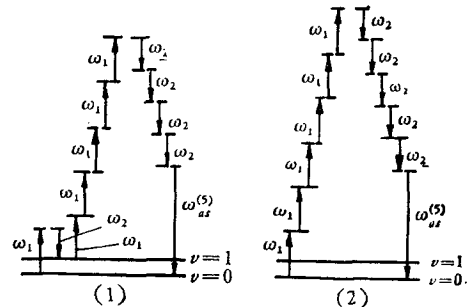
(b) 级联四波混频产生高阶 CARS (图中表示 6 阶)



(c) 单喇曼共振产生 1 阶 CSRS



(d) 级联效应产生 2 阶 CSRS

(e) 多喇曼共振产生高阶 CARS
(图中表示第 5 阶产生过程)

(f) 多光子共振产生高阶 CARS (1) 单喇曼共振加多光子共振(图中表示第 5 阶产生过程); (2) 多光子共振(图中表示 6 光子共振产生第 5 阶过程)

图 1 高阶 CRS 可能发生的能级跃迁过程(交换 ω_1 和 ω_2 脚标即表高阶 CSRS 产生过程)

第 N 阶为

$$\begin{aligned}\omega_{as}^{(N)} &= \omega_1 + N\omega_R = (N+1)\omega_1 - N\omega_2; \\ \omega_{cs}^{(I)} &= \omega_2 - \omega_R = 2\omega_2 - \omega_1, \\ \omega_{cs}^{(II)} &= \omega_2 - 2\omega_R = 3\omega_2 - 2\omega_1,\end{aligned}\quad (5)$$

第 N 阶为

$$\omega_{cs}^{(N)} = \omega_2 - N\omega_R = (N+1)\omega_2 - N\omega_1.$$

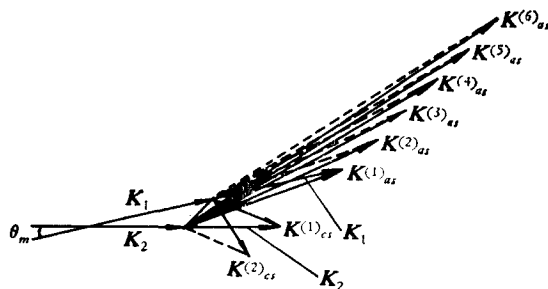
上式中 $N = 2, 3, 4 \cdots$. 相应各阶 CARS 和 CSRS 的信号强度为

$$\begin{aligned}I_{as}^{(N)} &\propto |\chi^{(2N+1)}|^2 I_1^{N+1} \cdot I_2^N, \\ I_{cs}^{(N)} &\propto |\chi^{(2N+1)}|^2 I_1^N \cdot I_2^{N+1}.\end{aligned}\quad (6)$$

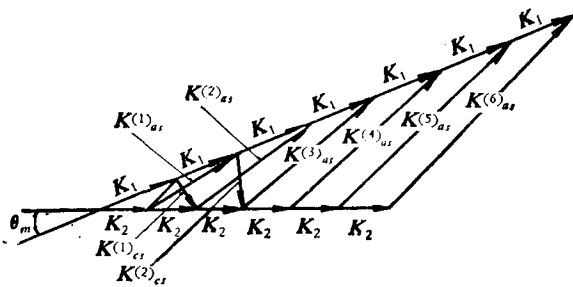
在产生高阶 CRS 诸过程中, 级联四波混频起主导作用. 对于该过程由 $\chi^{(3)}(-\omega^{(N)}, \omega_1, \omega^{(N-1)}, -\omega_2)$ 和 $\chi^{(3)}(-\omega^{(N+1)}, \omega_1, \omega^{(N)}, -\omega_2)$ 两项作贡献, 而多喇曼共振和多光子共振过程则均由 $\chi^{(2N+1)}(-\omega^{(N)}, (N+1)\omega_1, -N\omega_2)$ 起作用. 高阶 CRS 也必须满足动量守恒

$$\begin{aligned}K_{as}^{(N)} &= (N+1)K_1 - NK_2, \\ K_{cs}^{(N)} &= (N+1)K_2 - NK_1.\end{aligned}\quad (7)$$

波矢匹配图示于图 2.



(a) 级联四波混频各阶 CRS 波矢图(图中表示 6 阶 CARS, 2 阶 CSRS)



(b) 多喇曼共振或多光子共振 CRS 波矢图(图中表示 6 阶 CARS 和 2 阶 CSRS)

图 2 CRS 波矢图实验装置

获得高阶 CRS 的实验装置由激光系统、光路同步系统和测试系统三部分组成, 如图 3 所示. 关于该实验装置的详细描述以及实验技术可参阅文献[7].

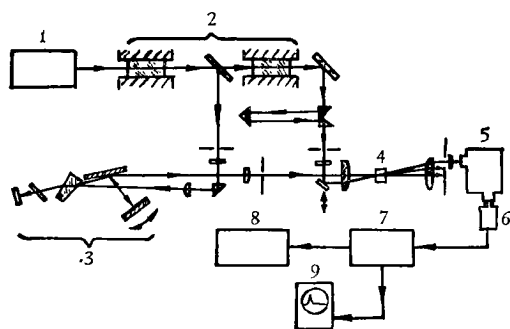
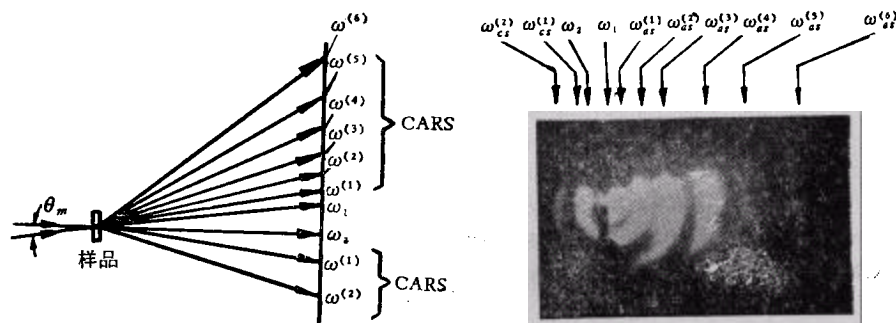


图3 CRS 实验装置排列示意图

- 1—YAG 激光器; 2—二次谐波发生器; 3—染料激光器;
4—样品; 5—单色光计; 6—光电倍增管;
7—光电取样积分仪; 8—X-Y 记录仪; 9—示波器

实验结果与讨论

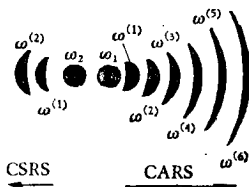
使用上述实验装置观察到方解石 1—6 阶的 CARS 谱和 1—2 阶的 CSRS 谱。图 4(a) 为各阶 CARS 谱和 CSRS 谱的空间角分布示意图。图 4(b) 为直接拍摄的各阶空间角分布光斑近场花样。从 CSRS 谱经由 ω_2 , ω_1 到各阶 CARS 谱可观察到红、橙、黄 (ω_2)、绿 (ω_1)、青、蓝、紫、深紫覆盖可见光谱区的鲜明色谱图。高阶 CARS 和 CSRS 的空间角分布是以 ω_1 和 ω_2 为中心, 对称分布在它的两侧, 呈月牙形结构。随着阶次的增高, 月牙伸长、变窄, 且强度迅速下降。这种情况可由图 4(c) 进一步加以说明。图 5 是各阶 CARS 和



(a) 各阶 CRS 谱空间色散角分布示意图
(样品为 c 轴通光)



(b) 空间色散角分布近场光斑花样



(c) 各阶 CRS 光斑呈月牙形, 随阶次增加月型变窄而长, 光强迅速递减

图4 方解石 1086cm^{-1} 模各阶 CRS 空间色散角分布近场花样

CSRS 光斑花样的黑度曲线。当 ω_1 和 ω_2 功率提高到受激喇曼散射阈值以上时,可观察到受激喇曼散射环并有各阶 CARS 和 CSRS 光斑的同时出现。在位相匹配和两光束时间、空间重叠最佳的情况下,各阶光斑最亮而相应的散射环则较暗。可见两者存在着明显的竞争。此时若挡掉 ω_1 或 ω_2 , 各阶光斑随即消失,而受激散射环则依然存在。表 1 列举各阶谱线的实验值和理论计算值,二者基本一致。

表 1 方解石的 CRS 谱线值

$\omega_1 = 5320 \text{ \AA}$ $\omega_2 = 5646 \text{ \AA}$ $\omega_R = 1086 \text{ cm}^{-1}$				
CARS 谱			CSRS 谱	
阶次	理论值 ($\text{\AA}$)	实验值 ($\text{\AA}$)	理论值 ($\text{\AA}$)	实验值 ($\text{\AA}$)
1	5029.6	5030	6015.3	6017
2	4769.1	4769	6435.8	6451
3	4534.4	4534		
4	4321.5	4321		
5	4127.7			
6	3950.6			

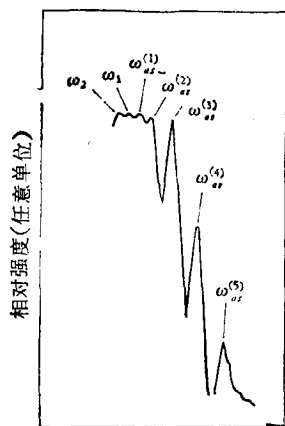


图 5 方解石各阶 CARS 谱空间角分布光强黑度曲线
(图中显示 5 阶,前 3 阶谱线呈饱和现象)

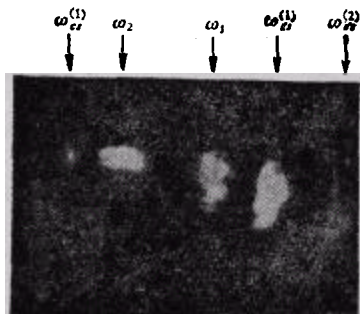


图 7 CRS 空间色散角分布近场光斑模式
(CRS 模式与泵浦光模式对应)

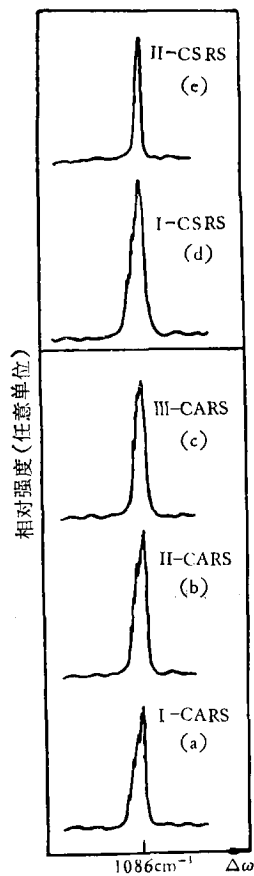
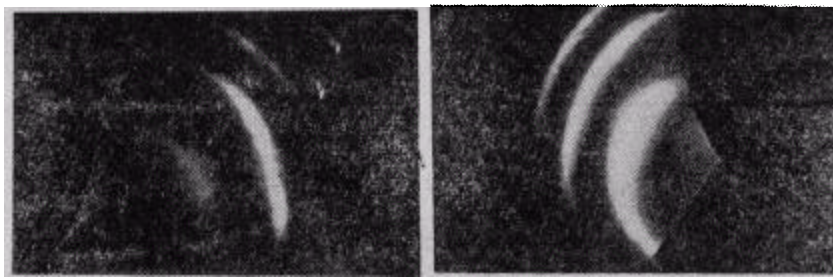


图 6 方解石 1086 cm^{-1} 模 $I-\Delta\omega$ 曲线

利用单色光计并通过光电方法记录了方解石 1, 2, 3 阶的 $I_{as}-\Delta\omega$ 曲线和 1, 2 阶的 $I_{cs}-\Delta\omega$ 曲线 (见图 6)。从图 6 中可见, 诸曲线峰值均出现在方解石的 1086cm^{-1} 喇曼模共振位置上, 且曲线的线形具有明显的不对称性。实验观察到, 与 CARS 谱和 CSRS 谱前向散射发生的同时, 还观察到后向 CSRS 谱。其详情有待进一步研究。

各阶 CRS 谱线必须同时满足能量守恒和动量守恒定律。为此, 实验中必须精确调整位相匹配角 θ_m , 并精密调谐 ω_2 , 使 ω_1 和 ω_2 之差严格与介质的喇曼模频率 ω_R 一致, 以获得共振极大值。为了得到高阶 CARS, 调整 ω_1 和 ω_2 光强比是非常重要的。当两者比例为 $\sim 3:1$ 时, 可同时出现 6 阶 CARS 和 2 阶 CSRS 谱。调整匹配角 θ 会影响高阶 CARS 和 CSRS 谱的产生。实验结果表明, 当调整 θ 得到较高阶次 CARS 谱时, 不易出现 2 阶 CSRS 谱。反之, 调整 θ 出现 2 阶 CSRS 谱时, 则只得到阶次较低的 CARS 谱。这是由于在各阶谱线所覆盖的波段范围内色散率变化值不能同时满足各阶的位相匹配条件所致。由此可以推断, 喇曼模较小或色散率较低的介质易于获得更高阶次的 CARS 谱线和 CSRS 谱线。

一般情况下, CSRS 谱出现的阶次较 CARS 谱少, 这可能与 ω_1 和 ω_2 的强度比有关, 也可能是因为 CSRS 过程的产生是以 CARS 过程的发生为前提之故。实验过程中通常 ω_1 的强度高于 ω_2 , 因此 CARS 谱线出现的阶次较 CSRS 谱高。这一判断有待从实验和理论两方面进一步探求。高阶 CRS 谱的产生及其模式与泵浦光的模式有直接关系^[8]。在泵浦光为多模的情况下往往不易获得较高阶次的 CRS 谱, 且所获得的低阶谱模式结构与泵浦光的横模结构相似。如图 7 所示。实验表明, 单模 (单横模与单纵模) 泵浦光容易得到高阶 CARS 谱, 并有较高的转换效率。



(a) 1 阶 CSRS 谱线 F-P 干涉图

(b) 1 阶 CARS 谱线 F-P 干涉图

图 8 CRS 谱线 F-P 标准具干涉图

用 F-P 标准具测量了 ω_1 和 ω_2 的线宽分别为 $0.13\text{\AA}$ 和 $0.07\text{\AA}$, 一阶 CARS 和一阶 CSRS 的线宽与泵浦光为同一数量级, 为 $0.37\text{\AA}$ 。其 F-P 干涉图示于图 8。

卓美珍同志协助测试了有关数据的黑度曲线, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Ilan Chabay, G. K. Klauminzer, *Appl. Phys. Lett.*, **28**(1976), 27.
- [2] S. Chandra, A. Compaan, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **22**(1977), 351.
- [3] A. Compaan, E. Wiener-Avnean and S. Chandra, *Phys. Rev. A*, **17**(1978), 1083.
- [4] R. Chiao, B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.*, **12**(1964), 290.

- [5] W. M. Tolles *et al.*, *Appl. Spect.*, **31**(1977), 253.
[6] A. B. Harvey, J. W. Nibler, *Appl. Spect. Rev.*, **14**(1978), 101.
[7] 王福贵等, 应用激光, **1** (5) (1981), 10.
[8] R. L. St. Peters, *Optics Lett.*, **4**(1979), 403.

SPECTROSCOPY OF HIGH ORDER CARS AND CSRS

LIU SONG-HAO WANG FU-GUI YU BING-KUN LIU MIN

CHEN YI-SHEN ZHON FU-XIN

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

We report here the experimental results of high order coherent Raman spectra (CRS) in the calcite using a YAG laser CARS system. CARS spectra from the 1st to the 6th order and coherent Stokes Raman spectra (CSRS) from the 1st to the 2nd order and the backward CARS spectra were observed. Factors affecting the high order CRS and related problems are considered.