

多色宽带相干反斯托克斯拉曼散射过程的理论与实验研究*

尹君 余锋 侯国辉 梁闰富 田宇亮 林子扬[†] 牛憨笨[‡]

(深圳大学光电工程学院, 深圳市 518060)

(光电子器件与系统(教育部/广东省)重点实验室, 深圳市 518060)

(2013年10月15日收到; 2013年12月29日收到修改稿)

宽带相干反斯托克斯拉曼散射 (coherent anti-Stokes Raman scattering, CARS) 光谱技术能够同时获取完整的分子 CARS 光谱信息, 以准确识别和定量分析混合物中的不同成分或未知成分. 在宽带 CARS 光谱技术中, 由于超连续谱激光有效光谱范围内各光谱成分的作用不同, 分别会产生双色和三色 CARS 过程. 这里我们在理论上分析了宽带激发条件下两种 CARS 过程的产生条件, 以及不同 CARS 光谱信号强度与各激发光功率之间的关系. 在此基础上, 搭建了基于 SC 激光的宽带 CARS 光谱系统, 分别实现了双色和三色 CARS 过程. 通过对获得的苯甲腈样品的 CARS 光谱信号进行函数拟合分析, 实验验证了上述两个过程中 CARS 信号的强度与各激发光强度之间的函数关系. 理论和实验研究结果为进一步优化宽带时间分辨 CARS 光谱探测和显微系统, 实现同时获取物质分子完整的 CARS 光谱信号提供了指导.

关键词: 相干反斯托克斯拉曼散射, 超连续谱, 时间分辨, 光子晶体光纤

PACS: 33.20.Fb, 42.65.Dr

DOI: 10.7498/aps.63.073301

1 引言

相干反斯托克斯拉曼散射 (coherent anti-Stokes Raman scattering, CARS) 光谱和显微成像技术是一种具有高化学选择性、高时间和空间分辨能力的非侵入光谱分析和显微成像技术, 在化学、材料科学、生命科学和生物学等众多研究领域得到了广泛的应用^[1-6]. 近年来, 利用超短激光脉冲抽运光子晶体光纤 (photonic crystal fiber, PCF) 产生超连续谱 (supercontinuum, SC) 激光作为光源, 实现了具有宽的可同时探测光谱范围的宽带 CARS 光谱和显微技术^[7-12]. 宽带 CARS 技术与传统的单频 CARS 技术相比具有宽的可同时探测光谱范围, 能够同时获取样品中拉曼活性分子

的完整 CARS 光谱信息以准确识别不同组分. 早期基于 SC 激光实现的宽带 CARS 技术中, 超短脉冲激光器输出的激光脉冲被分为两束, 其中一束用于抽运 PCF 产生 SC 激光作为斯托克斯光 (E_S), 中心频率为 ω_S ; 另一束激光脉冲同时做为抽运光 (E_P) 和探测光 ($E_{P'}$), 中心频率为 $\omega_P = \omega_{P'}$. 两束激光同时激发待测样品产生 CARS 信号, 称为双色宽带 CARS 技术^[7,8]. 利用该技术虽然可同时获取宽光谱范围内的 CARS 光谱信号, 但由于在宽带激发条件下无法消除伴随 CARS 信号同时存在的非共振背景 (nonresonant background, NRB) 噪声, 系统的信噪比、探测灵敏度和光谱分辨率大大降低. 为了有效降低 NRB 噪声的影响, 使用具有足够宽的光谱范围的 SC 激光中不同的光谱成分同时

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划)(批准号: 2012CB825802)、国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2012YQ150092)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61235012) 和国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11204226) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: lzy@szu.edu.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: hbniu@szu.edu.cn

作为 E_P 和 E_S , 具有一定时间延迟的飞秒激光脉冲作为 $E_{P'}$ 实现了宽带时间分辨 CARS 技术 (time-resolved CARS, T-CARS)^[9-12], 这一技术称为三色宽带 CARS 技术. 该技术可以在时间上有效分离具有不同振动退相时间特性的共振 CARS 信号和 NRB 噪声, 具有同时获取样品中拉曼活性分子的高光谱分辨的完整 CARS 光谱信号的能力^[13,14].

利用超短脉冲激光抽运 PCF 可以产生具有宽光谱覆盖范围的 SC 激光^[15-19], SC 激光的光谱覆盖范围, 各光谱成分的光谱连续性和时间一致性对宽带 T-CARS 光谱和显微系统的同时可探测的光谱范围有着重要的影响^[14]. 此外, 为了利用所获得的 CARS 光谱信号进行物质成分的定量分析, 就要求分析包括 SC 激光在内的各激发光与激发产生的 CARS 光谱信号的强度关系. 本文首先对宽带 CARS 技术中双色和三色 CARS 过程的产生进行了理论分析, 说明了不同 CARS 过程中实现同时获取物质分子在 300—4000 cm^{-1} 范围内的 CARS 光谱信号的条件, 以及不同 CARS 过程中 CARS 光谱信号强度与激发光功率之间的关系. 在理论分析的基础上, 我们使用一台锁模钛宝石飞秒激光器作为光源, 搭建了基于 SC 激光的宽带 CARS 光谱探测系统. 利用该系统分别实现了双色和三色 CARS 过程, 得到了不同过程中纯的液态苯甲腈样品不同分子振动模式的 CARS 光谱信号. 提取不同 CARS 过程产生的不同分子振动模式对应的 CARS 光谱信号进行函数拟合, 分析了在不同 CARS 过程中各 CARS 光谱信号的强度与各激发光平均功率之间的关系. 理论分析和实验研究结果为进一步优化同时获取物质分子的完整 CARS 光谱信息的宽带 T-CARS 光谱探测和显微技术奠定了基础.

2 理论分析

CARS 光谱信号的产生源于具有不同中心波长的激发光与样品的三阶非线性极化率 ($\chi^{(3)}$) (包含共振 ($\chi_R^{(3)}$) 和非共振 ($\chi_{NR}^{(3)}$) 两部分) 相互作用的三阶非线性光学过程. 在基于 SC 激光的宽带 CARS 技术中, 根据入射激发光 (包括 SC 激光和窄线宽激光脉冲) 所起的作用, CARS 光谱信号的产生过程可分为双色和三色 CARS 过程, 其能级示意图如图 1 所示, 其中 $|\psi_0\rangle$ 和 $|\psi_i\rangle$ 分别表示物质分子的振动基态和第 i 个振动激发态. 为能够同时获取振动波数为 300—4000 cm^{-1} 的生物分子的 CARS 光谱, 在宽带激发条件下的双色 CARS 过程中, 当使用中心波长为 782 nm 的窄线宽激光脉冲同时做为 E_P 和 $E_{P'}$, 要求做为 E_S 的 SC 激光的光谱覆盖范围至少应为 338 nm, 能级示意图如图 1 (a) 所示. 当抽运光、探测光和斯托克斯光同时到达样品时, 抽运光和斯托克斯光的频差与物质分子第 i 个振动模式振动频率 Ω_i 一致时, $\Omega_i = \omega_P - \omega_{Si}$, 产生频率为反斯托克斯 ω_{ASi} 的共振增强拉曼光谱信号, $\omega_{ASi} = 2\omega_P - \omega_{Si}$. 双色宽带 CARS 过程中, CARS 光谱信号与各激发光的强度关系可以表示为

$$I_{\text{CARS}} \propto \left| \chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)} \right|^2 I_P^2 I_S, \quad (1)$$

其中, I_{CARS} 表示中心频率为 ω_{AS} 的 CARS 光谱信号的强度; I_P 表示中心频率为 ω_P 的抽运光和探测光的强度; I_S 表示中心频率为 ω_S 的斯托克斯光的强度. 由 (1) 式可知, CARS 光谱信号的强度与做为 E_S 的 SC 激光的强度成正比, 与同时做为 E_P 和 $E_{P'}$ 的窄线宽激光的强度的平方成正比.

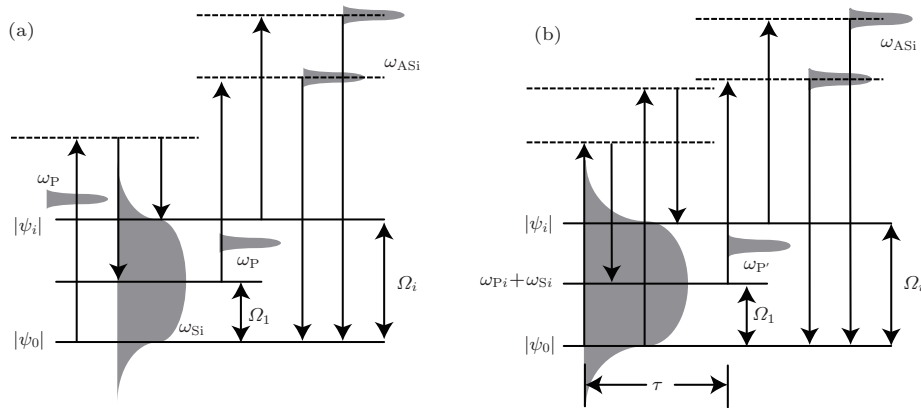


图 1 (a) 双色宽带 CARS 过程的能级结构示意图; (b) 三色宽带 T-CARS 过程的能级结构示意图

在宽带激发条件下的三色CARS过程中,当选取SC激光中波长大于810 nm的光谱成分同时做为 E_P 和 E_S 时,为了获取振动波数为300—4000 cm^{-1} 的生物分子的CARS光谱,则要求SC激光的光谱覆盖范围至少为368 nm.通过控制中心波长为782 nm的 $E_{P'}$ 与SC激光脉冲之间的时间延迟 τ ,能够在时间上有效分离共振CARS信号和NR-B噪声^[20],能级示意图如图1(b)所示.三色宽带CARS过程中,激发产生的CARS光谱信号与各激发的强度关系可以表示为

$$I_{\text{CARS}} \propto \left| \chi_R^{(3)} + \chi_{\text{NR}}^{(3)} \right|^2 I_P I_S I_{P'}, \quad (2)$$

其中, I_P 、 $I_{P'}$ 和 I_S 分别表示中心频率为 ω_P 、 $\omega_{P'}$ 和 ω_S 的抽运光、探测光和斯托克斯光的强度.由(2)式可知,宽带激发的三色CARS过程产生的CARS信号的强度与同时做为 E_P 和 E_S 的SC激光的强度的平方成正比,与做为 $E_{P'}$ 的窄线宽激光的强度成正比.

3 实验系统

为了实验验证宽带激发的双色和三色CARS过程中CARS信号与各激发光之间的强度关系,我们搭建了一套基于SC激光的宽带CARS光谱探测系统,其结构示意图如图2所示.系统中使用一台

平均功率1.2 W、重复频率76 MHz的锁模钛宝石飞秒脉冲激光器(Coherent, Mira 900)做为光源.激光器输出的中心波长782 nm,脉宽120 fs的飞秒脉冲激光经分束镜分成两束.一束飞秒脉冲激光经光隔离器后,由非球面镜(NA 0.65)耦合进几何长度220 mm的具有双零色散波长的PCF(零色散波长分别为750 nm和1210 nm),产生的SC激光由显微物镜1(40× NA 0.65)收集、准直.系统中分别使用截止波长为800 nm和900 nm的长波通滤光片选取具有不同光谱覆盖范围的SC激光以实现不同的CARS过程.另一束飞秒脉冲激光经中心波长782 nm、带宽0.7 nm的窄带通滤光片后作为另一束激发光.由单步位移精度1 μm (0.67 fs)的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.两束激光脉冲经合束镜合成一束后共线耦合进消色差显微物镜2(40× NA 0.65).激发样品产生的前向CARS信号由光学参数相同的显微物镜3收集,使用光谱分辨率为0.27 nm的高灵敏热电制冷CCD光纤光谱仪1探测接收.光谱仪的光纤探头前安装604—772 nm范围具有高透过率的带通滤光片,消除激发光及激发样品可能产生的荧光信号的影响.为实时监测SC激光的光谱展宽及其强度波动,在合束镜前放置一片反射率为4%的取样镜,经取样镜反射的SC激光由宽带光谱仪2探测接收.

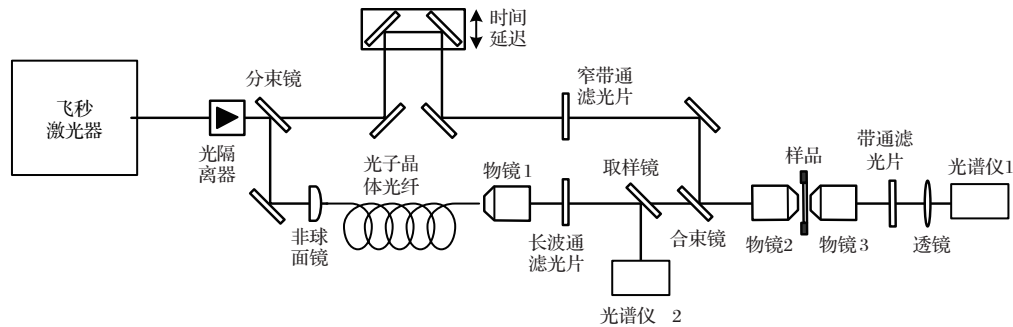


图2 宽带CARS光谱探测系统结构示意图

4 实验结果与讨论

根据理论分析可知,在基于SC激光的宽带CARS技术中,共线输入的激光脉冲和具有不同光谱覆盖范围的SC激光激发样品会分别产生双色和三色CARS过程.在双色CARS过程中,CARS光

谱信号的强度与做为斯托克斯光的SC激光的强度成正比,与同时做为抽运光和探测光的激光脉冲的强度的平方成正比.而在三色CARS过程中,CARS光谱信号的强度与同时做为抽运光和斯托克斯光的SC激光的强度的平方成正比,而与做为探测光的激光脉冲的强度成正比.为实验研究宽带激发条件下的双色和三色CARS过程中CARS

信号与各激发光之间的强度关系, 我们选取纯的液态苯甲腈做为待测样品, 其典型的分子振动模式对应的CARS光谱信号的波数分别为 463 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} , 2248 cm^{-1} 和 3090 cm^{-1} . 飞秒脉冲激光抽运PCF产生的平均

功率为 110 mW 的SC激光的有效光谱覆盖范围为 $500\text{--}1200\text{ nm}$, 如图3(a)所示. 系统中使用截止波长分别为 800 nm 和 900 nm 的长波通滤光片分别获得了具有不同光谱覆盖范围的SC激光, 其有效光谱分布如图3(b)和(c)所示.

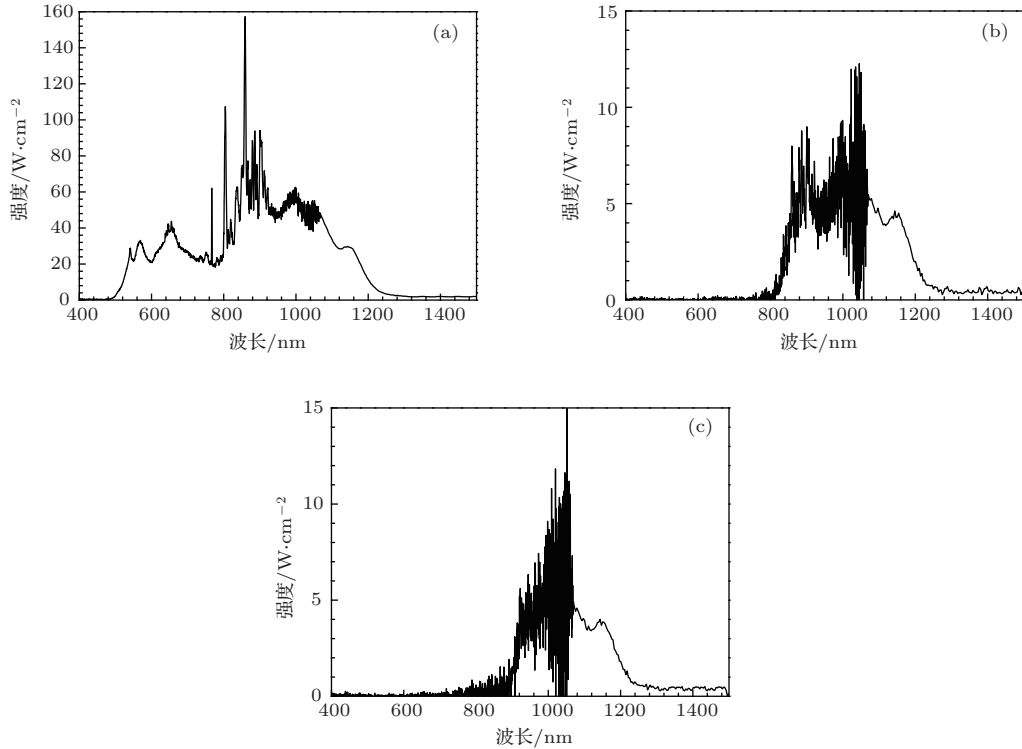


图3 (a) 飞秒脉冲激光抽运双零色散波长的PCF产生的SC激光的光谱分布. 通过截止波长分别为 800 nm 和 900 nm 的长波通滤光片后SC激光的光谱分布(b)和(c)

SC激光经截止波长为 900 nm 的长波通滤光片后, 平均功率 30.0 mW 的剩余光谱成分的有效光谱范围为 $910\text{--}1200\text{ nm}$. 实验过程中, 我们分别逐步改变激光脉冲和SC激光的平均功率, 测量得到不同激光脉冲和SC激光平均功率, 苯甲腈的CARS光谱信号如图4(a)和(b)所示. 由于SC激光的有效光谱范围有限, 所以仅能实现双色CARS过程, 获得苯甲腈中振动波数大于 1800 cm^{-1} 的分子振动模式对应的CARS信号. 从测量得到CARS光谱信号中分别提取波数为 2248 cm^{-1} 和 3090 cm^{-1} 的CARS光谱信号, 其强度与激光和SC激光之间的关系如图4(a-1)、(a-2)和(b-1)、(b-2)所示, 图中的虚线是函数拟合曲线. 经函数拟合分析可知, 当先后改变激光脉冲和SC激光的平均功率时, 上述两个波数的CARS信号的强度与激光脉冲强度的平方成正比, 而与SC激光强度成正比, 符合(1)式表示的函数关系. 因此, 在宽带激发的双色

CARS过程中, SC激光仅做为斯托克斯光, 而激光光束同时做为抽运光和探测光.

接着, 我们在系统中的使用截止波长为 800 nm 的长波通滤光片, SC激光剩余的光谱成分的平均功率为 48.0 mW , 有效光谱范围为 $830\text{--}1200\text{ nm}$. 实验同时获得了波数分别为 1016 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} , 2248 cm^{-1} 和 3090 cm^{-1} 的CARS光谱信号. 实验中分别逐次改变激光脉冲和SC激光的平均功率, 测量得到不同激光脉冲和SC激光平均功率, 苯甲腈的CARS光谱信号如图5(a)和(b)所示. 从测量得到的苯甲腈的CARS光谱信号中分别提取波数为 1016 cm^{-1} , 2248 cm^{-1} 和 3090 cm^{-1} 的CARS光谱信号, 其强度与激光和SC激光的平均功率之间的关系如图5(a-1)—(a-3)和(b-1)—(b-3)所示, 图中的虚线是函数拟合曲线. 经函数拟合分析可知, 上述三个波数的CARS信号的强度与激光脉冲的强度成正比, 与SC激

光的强度的平方成正比,符合(2)式表示的函数关系.因此,通过截止波长为800 nm的长波通滤光片后的SC激光与另一束激光作用在样品上产生三色CARS过程.在宽带激发的三色CARS

过程中,SC激光同时做为抽运光和探测光,通过控制做为探测光的激光脉冲与SC激光脉冲之间的时间延迟可以有效抑制NRB噪声,实现宽带T-CARS.

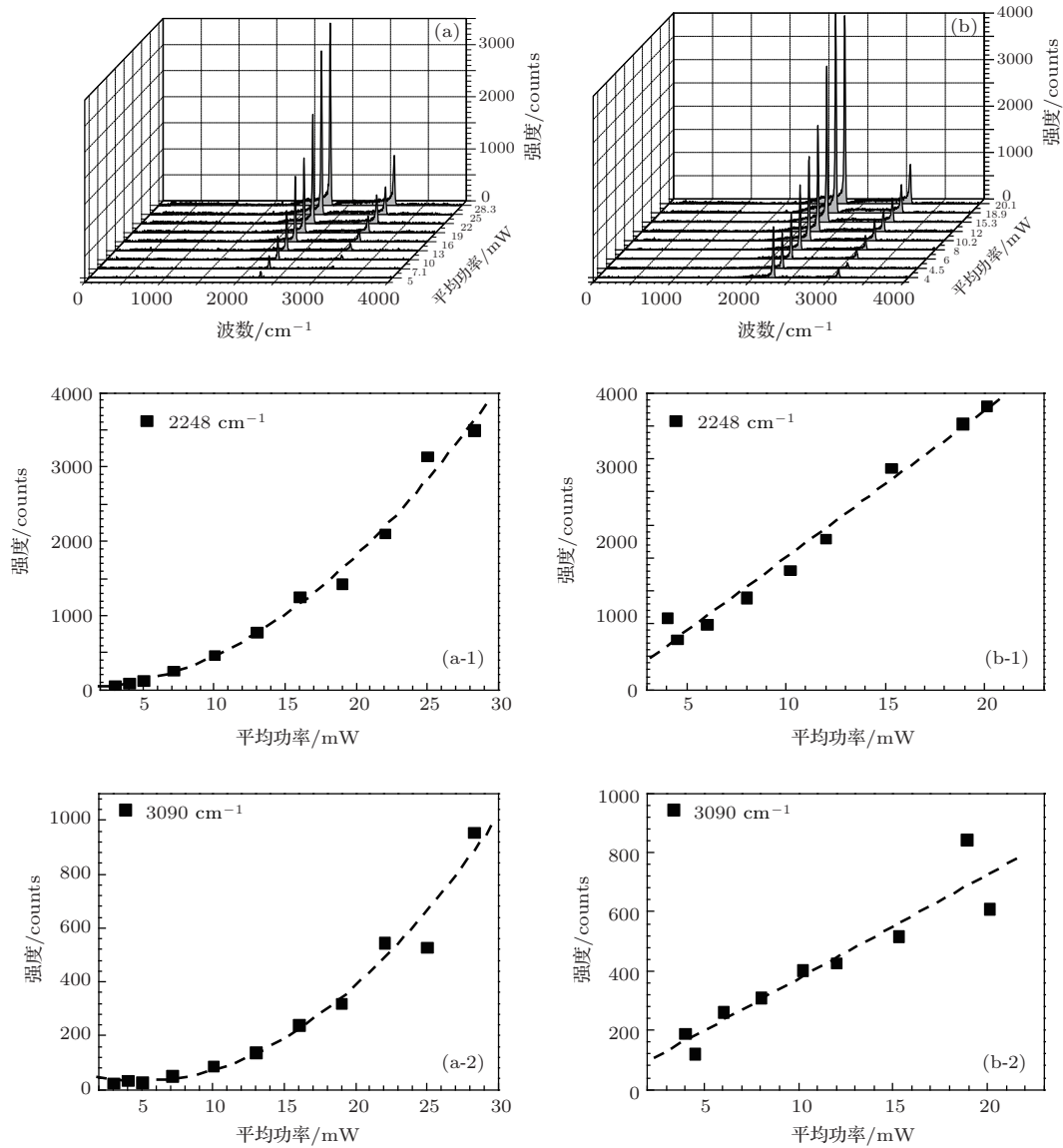


图4 (a)和(b)是不同强度的激光脉冲和SC激光激发苯甲腈产生的CARS光谱信号;(a-1)、(a-2)和(b-1)、(b-2)分别为波数2248 cm⁻¹和3090 cm⁻¹的苯甲腈的CARS光谱信号的强度与探测光和SC激光的平均功率之间的关系

5 结 论

基于飞秒激光脉冲抽运PCF产生的SC激光实现了宽带CARS技术,具有同时获取待测样品中多个分子振动模式的CARS光谱信号的能力,大大提高了识别含有多种成分的待测样品中各成分或未知成分的准确性.在宽带CARS技术中,SC激光的光谱覆盖范围,及其中各光谱成分在CARS信号

的产生过程中的作用对进一步优化宽带CARS光谱和显微系统,以及开展物质成分的定量光谱分析研究工作有重要的影响.本文首先在理论上分析了不同的CARS过程中实现同时获取物质分子在300—4000 cm⁻¹范围内的CARS光谱信号的条件,以及宽带激发条件下双色和三色CARS过程中激发光和CARS信号之间的强度关系.在此基础上,我们利用所搭建的宽带CARS光谱探测系统开展实验.利用具有不同光谱覆盖范围的SC激光分别

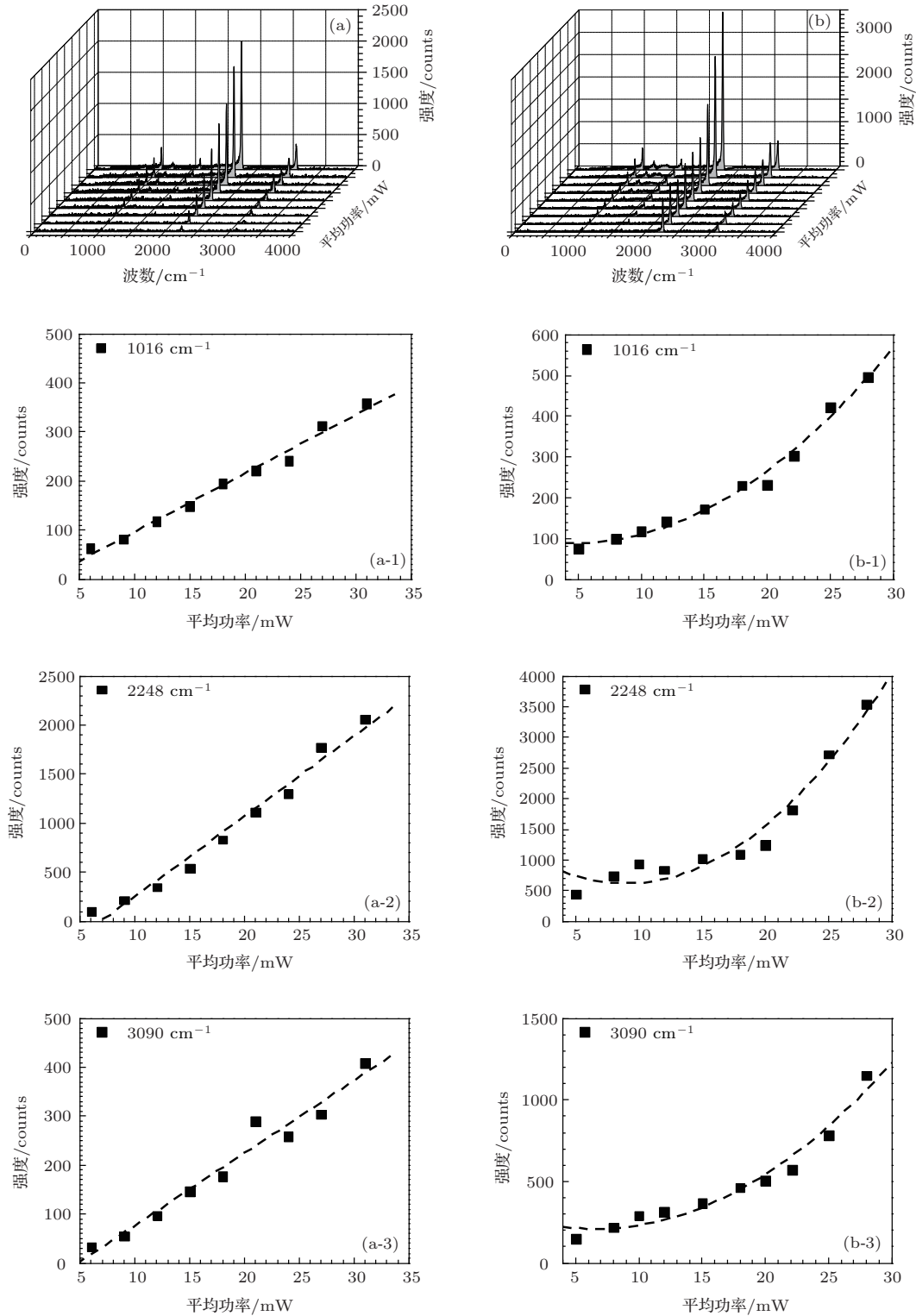


图5 (a)和(b)是不同强度的激光脉冲和SC激光激发苯甲腈产生的CARS光谱信号;(a-1)—(a-3)和(b-1)—(b-3)分别为波数 1016 cm^{-1} , 2248 cm^{-1} 和 3090 cm^{-1} 的苯甲腈的CARS光谱信号的强度与探测光和SC激光的平均功率之间的关系

实现了双色和三色CARS过程,并获得了不同的CARS过程中液态苯甲腈分子不同分子振动模式的CARS光谱信号.通过对上述两个过程中苯甲腈分子不同分子振动模式的CARS光谱信号的强度

与激发光的平均功率进行函数拟合分析,说明在双色和三色宽带CARS过程中,SC激光和激光所起的作用不同.在双色宽带CARS过程中,激发产生的CARS光谱信号的强度分别与做为斯托克斯光

的SC激光的平均功率成正比,与同时做为抽运光和探测光另一束激光的平均功率的平方成正比.在三色宽带CARS过程中,CARS光谱信号的强度分别与同时做为抽运光和斯托克斯光的SC激光的平均功率的平方成正比,与做为探测光的激光的平均功率成正比.理论分析和实验研究的结果为进一步优化基于SC激光的宽带T-CARS光谱探测和显微系统,以实现同时获取物质分子完整的CARS光谱信号提供了指导.

参考文献

- [1] Begley R F, Harvey A B, Byer R L 1974 *Appl. Phys. Lett.* **25** 387
- [2] Chabay I, Klauminzer G K, Hudson B S 1976 *Appl. Phys. Lett.* **28** 27
- [3] Igarashi R, Adachi Y, Maeda S 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 4308
- [4] Duncan M D, Reijntjes J, Manuccia T J 1982 *Opt. Lett.* **7** 350
- [5] Zumbusch A, Holtom G R, Xie X S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4142
- [6] Cheng J X, Book L D, Xie X S 2001 *Opt. Lett.* **26** 1341
- [7] Kano H, Hamaguchi H 2005 *Appl. Phys. B* **80** 243
- [8] Kee T W, Zhao H X, Cicerone M T 2006 *Opt. Expr.* **14** 3631
- [9] Lee Y J, Liu Y X, Cicerone M T 2007 *Opt. Lett.* **32** 3370
- [10] Lee Y J, Cicerone M T 2008 *App. Phys. Lett.* **92** 041108
- [11] Parekh S H, Lee Y J, Aamer K A, Cicerone M T 2010 *Biophys. J.* **99** 2695
- [12] Lee Y J, Moon D, Migler K B, Cicerone M T 2011 *Anal. Chem.* **83** 2733
- [13] Yu L Y, Yin J, Wan H, Liu X, Qu J L, Niu H B, Lin Z Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5406 (in Chinese)[于凌尧, 尹君, 万辉, 刘星, 屈军乐, 牛憨笨, 林子扬 2010 物理学报 **59** 5406]
- [14] Yin J, Yu L Y, Liu X, Wan H, Lin Z Y, Niu H B 2011 *Chin. Phys. B* **20** 014206
- [15] Ranka J K, Windeler R S, Stentz A J 2000 *Opt. Lett.* **25** 25
- [16] Coen S, Chau A H L, Leonhardt R, Harvey J D, Knight J C, Wadsworth W J, Russell P St J 2001 *Opt. Lett.* **26** 1356
- [17] Apolonski A, Povazay B, Unterhuber A, Drexler W, Wadsworth W J, Knight J C, Russell P St J 2002 *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 2165
- [18] Hundertmark H, Kracht D, Wandt D, Fallnich C, Kumar V V R K, George A K, Knight J C, Russell P St J 2003 *Opt. Expr.* **11** 3196
- [19] Leon-Saval S G, Birks T A, Wadsworth W J, Russell P St J, Mason M W 2004 *Opt. Expr.* **12** 2864
- [20] Yin J, Yu L Y, Qu J L, Niu H B, Lin Z Y 2010 *Acta Opt. Sin.* **30** 2136 (in Chinese)[尹君, 于凌尧, 屈军乐, 牛憨笨, 林子扬 2010 光学学报 **30** 2136]

Theoretical and experimental study on the multi-color broadband coherent anti-Stokes Raman scattering processes*

Yin Jun Yu Feng Hou Guo-Hui Liang Run-Fu Tian Yu-Liang
Lin Zi-Yang[†] Niu Han-Ben[‡]

(College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

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

(Received 15 October 2013; revised manuscript received 29 December 2013)

Abstract

In order to exactly distinguish and quantitatively analyze the different or unknown components in a mixture, the global molecular CARS spectra information should be obtained simultaneously with a broad-band coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) spectroscopy in supercontinuum. In a broad-band CARS spectroscopy, two-and three-color CARS processes are generated due to different functions of effective spectroscopic components in supercontinuum. Firstly, we theoretically analyzed the generation conditions of CARS signals and the relationships between their intensity and power of excitation lights in the two types of CARS process with the broad-band excitation. On this basis, the two types of CARS process are achieved with a home-built broad-band CARS spectroscopic system, respectively. Using the functional fitting analysis of the obtained CARS spectral signals of benzonitrile, the relationships between CARS signals and excitation lights are experimentally verified in two different kinds of CARS process. Further optimizations of broad-band time-resolved CARS spectroscopic and microscopic systems, for simultaneously obtaining the global CARS spectral signals of samples, can be achieved under the guidance of theoretical and experimental results.

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

PACS: 33.20.Fb, 42.65.Dr

DOI: 10.7498/aps.63.073301

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB825802), the Specially Funded Program on National Key Scientific Instruments and Equipment Development of China (Grant No. 2012YQ150092), the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61235012), and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204226).

[†] Corresponding author. E-mail: lzy@szu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: hbniu@szu.edu.cn