

相干反斯托克斯喇曼光谱

金耀根 李郁芬 夏敬芳 叶衍铭 董耕发 吕诚哉

(复旦大学)

提要: 相干反斯托克斯喇曼光谱术(CARS)由于其高效率、高分辨率、对背景荧装置,光的抑制及相干反斯托克斯特性而具有明显的优点。已建成一套用于CARS的实验它采用由一个氮激光器泵浦的两台染料激光器,并用光电倍增管和积分平均器检测了输出信号。测得了1000厘米⁻¹附近的苯、甲苯和一系列卤素置换的苯衍生物的光谱。

Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy

Jin Yaogen, Li Yufen, Xia Jingfang, Ye Yanming, Dong Genfa, Lu Chenzai

(Fudan University)

Abstract: Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy provides distinct advantages due to its high efficiency, high resolution, suppression of back-ground fluorescence and coherent anti-Stokes character. An experimental arrangement employing two dye lasers pumped by a single nitrogen laser has been set up for CARS and the output signal is detected with photomultiplier and boxcar integrater. Spectra of benzene, toluene and a series of halogen substituted benzene derivatives in the vicinity of 1000 cm⁻¹ have been measured.

相干反斯托克斯喇曼光谱(CARS)是一种非线性光学混频过程。将频率为 ω_p 、 ω_s ($\omega_p > \omega_s$) 的两束激光聚焦交于喇曼活性样品,固定 ω_p (称泵浦光束),连续调谐 ω_s (称 Stokes 光束)。当 $\omega_p - \omega_s$ 满足样品的喇曼振

动或转动模 ω_R 的共振条件 $\omega_p - \omega_s = \omega_R$ 时,由于三价电极化率 $\chi^{(3)}$ 的作用,在频率 $\omega_{as} = 2\omega_p - \omega_s = \omega_p + \omega_R$ 处产生新的光束,见图1。

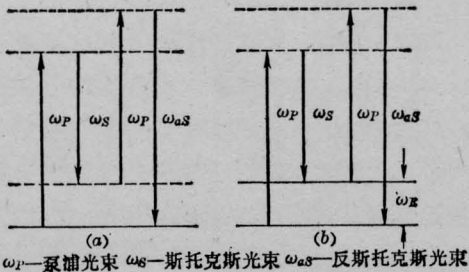
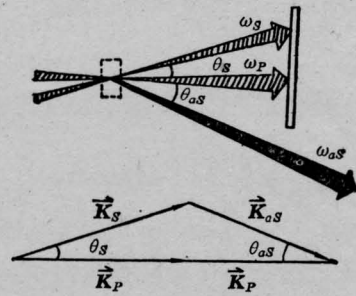


图1 相干反斯托克斯喇曼散射过程能级图



$$\text{位相匹配条件 } \Delta \vec{k} = 2\vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_{as} = 0$$

图2 CARS的位相匹配

收稿日期: 1979年11月15日。

因为它是出现在反 Stokes 侧的相干光束,故名相干反斯托克斯喇曼散射。CARS 是四光波混频的参量过程,因此信号光束具有类似激光的性质,光束方向必须满足位相匹配条件,见图 2。记录信号光强度随 $\omega_p - \omega_s$ 的变化就构成 CARS 光谱。

实验装置

用氮分子激光泵浦的染料激光作为光谱源。整套装置示意于图 3。

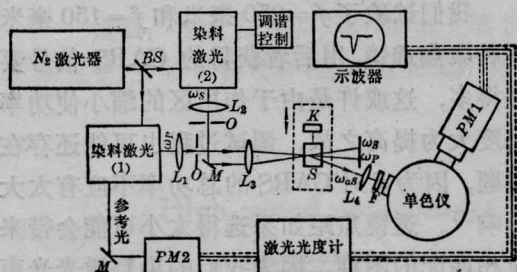


图 3 CARS 实验装置示意图

BS—分光板; L_1 、 L_2 —校正透镜; L_3 —聚焦透镜;
M—反射镜; K—十字刀口仪; S—样品; PM1、
PM2—光电倍增管; F—滤色片

氮激光经分束(分光板反射 2/3 于 ω_p , 透射 1/3 于 ω_s)后分别泵浦两台染料激光器产生 ω_p 和 ω_s 光束。

染料激光器采取 Hänisch 式结构,用 $f=40$ 毫米的玻璃柱面透镜聚焦至梯形染料盒,扩束望远镜放大 ~ 30 倍,用每毫米 1200 条光栅的一级衍射进行调谐。在 $4850 \sim 5250 \text{ \AA}$ 范围内获得相当强的激光输出。用空气间隙为 3 毫米的法布里-珀罗标准具测量线宽,估计线宽在 0.3 \AA 以下,符合 CARS 的要求。

两束染料激光经 $f=150$ 毫米的消色差透镜聚焦于样品。用十字刀口仪阴影法分别找出两束光的聚焦点并调节 M 使光束在聚焦点相交以达到最高转换效率。从刀口仪的测微头可估计作用区的大小,在现条件下为 ~ 50 微米。平移反射镜 M 使两束光进入透

镜 L_3 的距离,满足位相匹配条件。

通过样品后利用空间滤波挡去入射光束 ω_p 、 ω_s , 信号光 ω_{as} 经透镜 L_4 聚入单色仪。为使 ω_s 波长扫描范围较大时能保证信号的接收,除适当放宽单色仪狭缝外,单色仪还可以光束的交点为轴心转动。单色仪狭缝前放置干涉滤光片,出口处用光电倍增管 EMI 9558 或 9789 接收,送示波器显示或用激光光度计测量。

所用的激光光度计是一台双通道 Borcar 积分平均器。信号光与参考光分别用两只光电倍增管接收。在我们的实验中没有用参考样品,而用 ω_p 激光器光栅的零级作为参考光束。由于对参考光束未加立方线路,当然不能完全消除激光功率起伏的影响。实验表明用了双通道 Boxcar 已经有效地改善了输出信号的稳定性,测出了较好的谱线轮廓。

所用干涉滤光片中心波长为 466 毫微米,半峰值宽 7.5 毫微米,中心波长透过率 13%。

实验结果

1. 我们首先测量了苯的 992 厘米^{-1} 谱线,获得很强的 CARS 信号。

还测量了苯和甲苯的混合液,图 4 是其光谱图,测得谱线峰值波长间隔为 3.6 \AA ,相

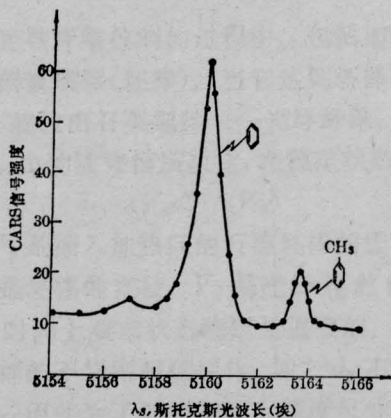


图 4 苯-甲苯混合液的 CARS 谱

当于喇曼频率之差为 13 厘米^{-1} 。又分别测了氟苯、氯苯、溴苯和碘苯最强喇曼谱线的峰值位置,与苯的 992 厘米^{-1} 谱线比较其值依 $\text{C}_6\text{H}_6 < \text{C}_6\text{H}_5\text{I} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 次序递增。还测了碘苯在 1000 厘米^{-1} 附近的最强与次强谱线,相隔为 $\sim 18 \text{ 厘米}^{-1}$ 。图 5 为碘苯的 CARS 光谱,图上并标出了各卤代苯最强谱线的位置,其中相隔最近的只差 2 厘米^{-1} 。

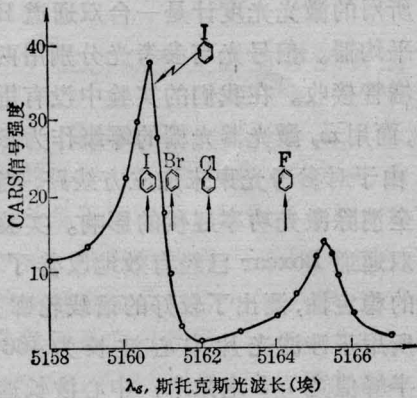


图 5 碘苯的 CARS 谱

2. 泵浦光与 Stokes 光的功率对 CARS 信号强度的影响

用自制的激光能量计测量了 ω_p 与 ω_s 两

束光的相对能量,泵浦光 ω_p 的功率约为 Stokes 光 ω_s 功率的 2.5 倍,这样的比例对 CARS 是合适的。

我们又用中性衰减片(透射率 $\sim 12\%$) 衰减 ω_p 或 ω_s , 测量其对产生的 CARS 信号的影响。实验过程中发现光电倍增管已呈现饱和。用衰减片使信号衰减后,证实 CARS 的光功率 P_{cs} 正比于 Stokes 光功率 P_s , 而正比于泵浦光功率 P_p 的平方,表明在我们的实验条件下 CARS 过程并未饱和。

3. 聚焦透镜 L_3 的选择

我们试验了 $f=250$ 毫米和 $f=150$ 毫米两种聚焦透镜,用后者获得的 CARS 信号要强得多,这或许是由于作用区的缩小使功率密度大为提高之故,调试过程也可能还存在问题,因为 f 对 CARS 的总功率不应有太大影响^[1]。透镜焦距如果选得太小可能会带来位相匹配的困难,因为我们的染料激光光束质量尚不够理想。

参 考 文 献

- [1] Sylvie Druet, Jean-Pierre Taran; in "Chemical and Biochemical Application of Lasers", Vol. IV, p. 216(1979).