

# 相干反斯托克斯喇曼光谱学(CARS)

余 昺 鲲

王 兆 永

(中国科学院上海光机所)

(复旦大学)

**提要:** 本文就 CARS 原理、特性、有关实验方案及应用等方面作了介绍,并结合我们进行 CARS 工作的实际经验,讨论了 CARS 的发展前景和存在的问题。

## Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS)

Yu Bingkun

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

Wang Zhaoyong

(Department of Physics, Fudan University)

**Abstract:** This paper describes the principles and characteristics of CARS as well as its experimental schemes and applications. A discussion is given about its prospects and problems concerned on the basis of our practical work on CARS.

### 一、CARS 基本原理及特点

二束频率分别为  $w_l$  和  $w_s$  的激光束 ( $w_l > w_s$ ), 前者功率较大, 称为泵浦光; 后者功率较小, 称为斯托克斯光。把它们以一定的交角入射到待测样品中, 便能在某一方向上得到频率为  $w_a = w_l + (w_l - w_s) = 2w_l - w_s$  的 CARS 光<sup>[1,2]</sup>。通常, 我们固定泵浦光的频率  $w_l$ , 调谐斯托克斯光的频率  $w_s$ , 当  $w_l - w_s$  刚好接近并通过样品分子的振动-转动本征模  $w_M$  时, CARS 信号便出现一个尖峰, 每一个尖峰对应一个喇曼本征模。显然, 相对于泵浦光频率  $w_l$  而言, 便是反斯托克斯频移  $w_l - w_s$ 。

CARS 本质是一个非线性过程<sup>[3,4]</sup>, 它是

入射固定频率  $w_l$  的光子和调谐  $w_s$  频率的光子通过三阶非线性极化率  $x^{(3)}(-w_a, w_l, w_l, -w_s)$  相互作用的一种三阶非线性光学效应。它可以表示于图 1 中, 入射的二个单色辐射场同时作用于介质, 使介质的分子极化, 由于拍频场  $w_l - w_s$  的存在促使分子振动-转动状态锁定, 亦即使它们的位相之间有确定的关系。在这种相干极化波中当然包含有频率为  $w_l - w_s$  的成份, 由于泵浦光较强, 频率为  $w_l$  的辐射场又与此相干的极化波  $w_l - w_s$  相互作用, 可以把这种相互作用看作为泵浦光场被介质锁相分子振动模的空间光栅所散射, 产生了频率为  $w_a = w_l + (w_l - w_s)$  的边带, 这就是 CARS 光。

设三个光场的波矢分别是  $K_l, K_s$  和  $K_a$ ,

收稿日期: 1980 年 5 月 21 日。

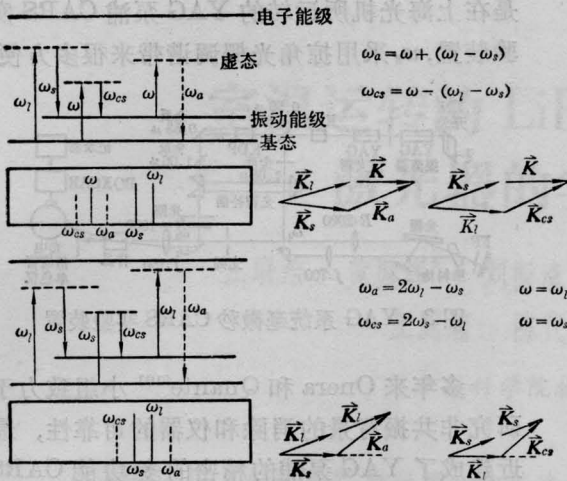


图1 一般( $w \neq w_l, w_s$ )和特殊( $w = w_l, w = w_s$ )情况下 CARS、CSRS 能级、频场及相应的矢量图

由于它们都是相干光,在位相匹配  $\mathbf{K}_a - (2\mathbf{K}_l - \mathbf{K}_s) = 0$  的条件下,可求得 CARS 光的功率  $P_a$  近似为:

$$P_a \approx \left(\frac{2}{\lambda_l}\right)^2 \left(\frac{4\pi^2 w_a}{C^2 n_a}\right)^2 |3x^{(3)}|^2 P_l^2 P_s$$

其中  $\lambda_l$  是泵浦光的波长,  $n_a$  是介质对频率  $w_a$  的折射率,  $x^{(3)}$  是介质的三阶非线性极化率。由上式显见,散射光的功率  $P_a$  正比于泵浦光功率  $P_l$  的平方和斯托克斯光功率  $P_s$  的乘积,因此,在 CARS 实验中应使  $P_l$  大于  $P_s$  才好<sup>[5]</sup>。

除了上述边带  $w_a = w_l + (w_l - w_s) = 2w_l - w_s$  外,还有  $w_s - (w_l - w_s) = 2w_s - w_l$  边带,它出现在长波端,即有  $w_l - w_s$  的红移,称为相干斯托克斯喇曼散射(简称 CSRS)。示于图 1。CSRS 的功率正比于  $P_l P_s^2$ ,故 CSRS 的功率一般低于 CARS 光功率,但在  $P_s > P_l$  或介质对 CARS 出现吸收时,CSRS 便显示出突出的优越性。

图 2 是泵浦光和斯托克斯光这两个单色辐射场以位相角  $\theta$  入射样品后,得到  $w_l, w_s$ 、CARS( $2w_l - w_s$ ) 和 CSRS( $2w_s - w_l$ ) 等出射光(事实上,在入射光足够强时,还有相应的高阶 CARS:  $w_a^{(n)} = (n+1)w_l - nw_s$  以及高阶 CSRS:  $w_{cs}^{(n)} = (n+1)w_s - nw_l$  出现)。由于

CARS 的定向性,很容易采用空间滤波,探测到所需要的信号。

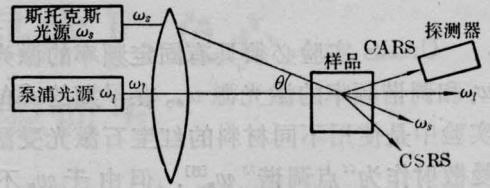


图2 CARS 和 CSRS 的产生

CARS 和 CSRS 的产生,均需满足能量和动量守恒:

$$\begin{cases} w_l - w_s = w - w_{cs} \\ w_l - w_s = w_a - w \\ \mathbf{K}_l - \mathbf{K}_s = \mathbf{K} - \mathbf{K}_{cs} \\ \mathbf{K}_l - \mathbf{K}_s = \mathbf{K}_a - \mathbf{K} \end{cases}$$

对固体和液体样品,由于介质的色散尤其需要注意。CARS 过程亦可以看作是四波混频过程,不过它是在特殊条件下的四波混频——喇曼共振四波混频。但是四波混频在于寻求新的频率及其有关的性质,而 CARS 的兴趣却是在于通过这个非线性过程揭示材料的物理、化学特性。

CARS 光谱处于反斯托克斯区,从而避免了荧光的干扰,大大地提高了信噪比。CARS 信号强度基本上依赖于全部入射激光强度的乘积( $I_l^2 I_s$ ),随着激光功率的增加,喇曼信号迅速加强。其强度还正比于 (i) 样品粒子数密度的平方; (ii) 三阶非线性极化率的平方; (iii) 常规喇曼散射截面的平方; (iv) 相互作用长度的平方,反比于喇曼线宽的平方。这些关系使 CARS 具有很多独特的性质。

和受激喇曼相比 CARS 也表现出明显的优点,受激喇曼现象存在强的激发阈值(几百兆瓦/厘米<sup>2</sup>),谱线之间强烈竞争,整个过程显示出按指数增长的不稳定性,在介质中喇曼光子不能被控制形成,而 CARS 是由二个频率激光辐射相干激发锁相分子振动而形成,是一个可控过程,是一个随着入射激光的调谐可以得到任一高强度喇曼线的可控过程。

## 二、脉冲(毫微秒)CARS

CARS 实验必须具有固定频率的激光源  $w_l$  和调谐频率的激光源  $w_s$ 。在早期的 CARS 实验中是使用不同材料的红宝石激光受激喇曼散射作为“点调谐”  $w_s$ <sup>[6]</sup>，但由于  $w_s$  不能连续调谐，应用上有很大的局限性。

随后用红宝石激光泵浦近红外染料作为  $w_s$  得到了 CARS 谱<sup>[7]</sup>。由于红宝石激光可达兆瓦输出和在单纵模运转，激光系统稳定，光谱纯度高，CARS 谱分辨率高达  $0.01 \text{ 厘米}^{-1}$ 。但系统重复率低(1次/秒)和红外输出不便于准直限制了它的使用。

氮激光泵浦的调谐染料激光的出现打开了 CARS 进一步应用的局面<sup>[8]</sup>。典型的氮激光是  $6\sim 8$  毫微秒脉宽， $0.03\sim 0.3 \text{ 厘米}^{-1}$  谱宽和直到 50 次/秒重复率，这适用于一般的液体和固体的测量。虽然氮激光并不理想，但由于它可以同时泵浦二个调谐的染料激光到紫外区，所以特别适用于共振 CARS 的研究。

高功率、高重复频率 YAG 激光泵浦调谐染料激光器的发展，克服了氮激光固有的缺点，成为用于 CARS 研究最好的脉冲器件<sup>[9]</sup>。它的优点在于具有高的重复率  $10\sim 20$  次/秒，高的峰值功率  $50\sim 100$  兆瓦，短的脉宽  $8\sim 10$  毫微秒。YAG 的谐波对抽运染料和光参量都是理想的，三次谐波 355 毫微米和氮激光频率相同，实际上可以用它泵浦所有的染料，532 毫微米二次谐波位于光谱可见范围的中心，这样  $w_l$ 、 $w_s$  和  $w_a$ (CARS) 光束均处于可见区，对操作和探测都带来很大的方便。YAG 激光的四次谐波 266 毫微米又是引发光化学反应的理想光源。YAG 泵浦的染料激光采用光栅调谐，线宽达  $0.01\sim 0.008 \text{ 厘米}^{-1}$ ，单线输出功率达  $50\sim 500$  千瓦。这种方法已成功地运用在液体、固体、气体和高荧光、低浓度多种物质的探测上。图 3

是在上海光机所运转的 YAG 泵浦 CARS 实验装置， $w_s$  采用掠角光栅调谐带来很多方便。

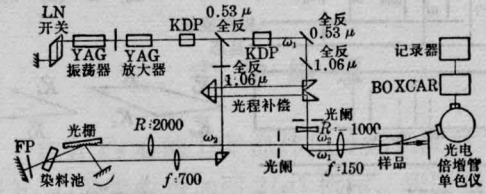


图 3 YAG 系统毫微秒 CARS 实验装置

多年来 Onera 和 Quante<sup>[10]</sup> 小组致力于研究非共振背景的消除和仪器的可靠性，最近建成了 YAG 泵浦的精密的多功能 CARS 光谱仪(见图 6 所示)。该仪器有多种运转方式，注意到空间分辨率，背景消除及灵敏度、测量精确性和操作简单，并经得起运输和安装的撞击，成为非接触火焰诊断的最好的手段。

在 CARS 实验中，很多努力是寻求得到窄带、高强度的、调谐  $\omega_s$  光束的有效方法，除了调谐染料激光，还可以用光参量振荡器(OPO)<sup>[11]</sup>，使用 OPO 代替染料激光优点是宽的调谐范围，采用适当的方法用一块 OPO 晶体可以扫描出全部的振动频率谱。但自由运转的 OPO 线宽可变，难以得到稳定的窄的调谐线宽，频率也较低。

也可以用宽带的  $w_s$  来代替 CARS 的调谐光源，待测的样品从中选出与喇曼共振匹配的频率。用这种方法得到的 CARS 谱包含几个频率，用单色仪色散来得到单频的 CARS 谱，这个方法适用于测定瞬时温度和湍流密度。其优点是染料激光器简单并能记录到单次发射的 CARS 谱，“全谱”可以用照相记录或用光学多道分析器记录。但 CARS 信号强度受到严重的损失，分辨率受到单色仪的限制。

## 三、连续 CARS(高分辨率)

因为喇曼光谱的分辨率一般是由单色仪的带通所限，因此常规喇曼光谱最高的分辨

率是  $0.1 \sim 0.02 \text{ 厘米}^{-1}$ 。而 CARS 的分辨率仅由激光的线宽而定,采用窄带激光源,便可以达到高分辨率的目的<sup>[12]</sup>。连续激光正是提供了窄的线宽和稳定的振幅和频率输出,目前连续 CARS 已达到  $0.001 \text{ 厘米}^{-1}$  的分辨率,连续 CARS 还具有高重复频率、快扫描的优点,所用的典型的光源是  $1.5 \sim 2 \text{ 瓦}$ 、 $30 \text{ 兆赫}$  线宽的 Ar 离子激光器和  $200 \text{ 毫瓦}$ 、 $40 \text{ 兆赫}$  线宽若丹明 6G 单频连续调谐染料激光器。连续 CARS 用来测定线宽、线型和绝对喇曼频率,对气相分子结构的研究是一个重要的工具。

#### 四、脉冲(微微秒)CARS (瞬态、高时间分辨率)

最近,正引起注意的 CARS 的另一个领域是微微秒 CARS,即相干喇曼散射对时间分辨的研究,这是用其它方法所不能办到的。在凝聚态物质中所研究的动力学过程在很多情况下是发生在  $10^{-12}$  秒的时间范畴。例如:快速弛豫过程、反应动力学、放电中瞬态分子光谱和激发态的研究等。微微秒 CARS 还可以用来测量振动模的能量寿命和消除样品背景。

超短脉冲激光的发展使微微秒 CARS 得以在实验上演示,典型的实验是使用锁模固体激光产生几十微微秒激光,倍频后纵向同步泵浦染料激光器得到调谐的微微秒脉冲染料激光而实现的<sup>[13]</sup>,使用锁模 Ar 离子激光同步泵浦二个染料激光,同样可以演示微微秒 CARS 即脉冲序列相干反斯托克斯喇曼散射(PUSCARS),它可以很好地消除非共振背景<sup>[14]</sup>。也可以用受激喇曼散射产生超短脉冲作为  $w_s$  来演示微微秒 CARS。

使用宽脉宽的激光代替  $w_i$  或  $w_s$  也可以研究瞬态过程,这要求毫微微秒脉宽的  $w_1$  或  $w_2$  激光经时间压缩,其一达到几十微微秒,二路光相互作用给出微微秒 CARS 信号,这种方

式还没见报导。

为了消除背景,提高 CARS 信号强度,提供更多的信息,近年来先后出现许多新颖的实验方案。

#### 五、共振 CARS (CARRS)

在自发喇曼散射中当激发跃迁在介质中发生电子共振时,一定振动模的喇曼散射截面迅速增强,在 CARS 中同样出现类似的情况。当三个不同频率的激光入射在样品中时,CARS 光谱的喇曼效应是差频共振  $w_0 - w_2$  或  $w_1 - w_2$  的作用,即  $w_a(\text{CARS}) = w_0 + w_1 - w_2$ ,当频率  $w_0$  或(和)  $w_a$  出现单电子共振时就产生了所谓共振 CARS 喇曼效应<sup>[15]</sup>,这种情况一般称为单光子共振,还可以出现二个光子同时共振和双重共振 CARS 现象。图 4 表示了共振 CARS 产生的几种不同情况,(b)、(c)对应的是  $w_a$  和  $w_p$  单光子共振;(d)是  $w_a$  和  $w_p$  二个单光子同时共振;(e)表示双重共振 CARS;(a)表示  $w_a = w_b > w_0$  CARS。

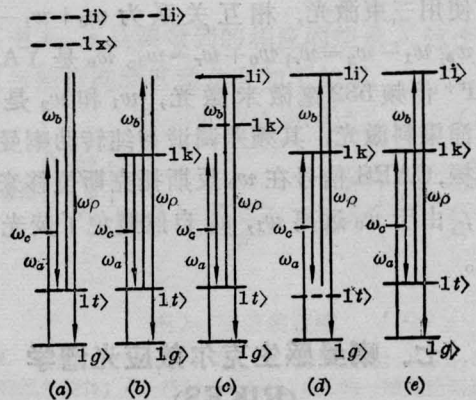


图 4 喇曼型混频  $w_p = w_a + w_b - w_0$  几种不同形式的共振 CARS<sup>[15]</sup>

共振 CARS 技术使 CARS 信号相对于溶剂常定的非共振背景大大增强,提高了 CARS 的灵敏度,这样,可能得到溶液中强荧光样品的高分辨率 CARS 谱及气体的高分辨率无荧光共振喇曼谱。当然共振 CARS 更容易得到激

发电子态的信息。一般说来使激发激光束之一调到样品的可见吸收带, 就可以得到共振 CARS 谱。共振 CARS 的实例很多, 应用也很广泛, 不仅对气体而且还可以对一定的液体产生共振 CARS。

## 六、纯转动 CARS

对于纯转动 CARS 来说, 入射激光束之间的频差必须很小, 这样用一般的吸收和滤光的方法很难将光束分开, 用单色仪分光又遇到强激光易于破坏其元件的危险, 其次染料荧光干扰也是一个问题。为了使光束分开, 在气相介质中, 一般采用“BOXCARS”交叉光束的办法来达到位相匹配, 在这个方法中  $w_1$  分为二个分量, 然后再与  $w_0$  组合, 这样所有的光束包括 CARS 光束都具有不同的角度。这种方法有二个优点, 其一是相干光束得到了空间“预滤”从而消除了使用单色仪元件易损伤的麻烦; 其二是减少了相互作用长度, 得到了比较好的空间分辨率。

为了减低和消除染料激光荧光干扰, 通常使用三束激光, 相互关系为  $w_0 + w_1 - w_2 = w_3$ ;  $w_1 - w_2 = w_r$ ;  $w_0 + w_r = w_3$ 。  $w_0$  是 YAG: Nd<sup>3+</sup> 倍频 532 毫微米激光,  $w_1$  和  $w_2$  是  $w_0$  泵浦染料激光, 其频差调谐与纯转动喇曼模共振, CARS 信号在  $w_0$  反斯托克斯位移来观察, 由于  $w_0$  远离  $w_1$ ,  $w_2$  自然避免了荧光干扰。

## 七、喇曼感生克尔效应光谱学 (RIKES)

为了降低和消除 CARS 光谱的非共振背景, 成功地利用了 RIKES<sup>[16]</sup> 效应。RIKES 可以产生一个高散射频率的斯托克斯和反斯托克斯全喇曼谱。在 RIKES 中频率为  $w_2$  的弱的探测光束受到由频率为  $w_1$  的强偏振泵浦光束在介质中感应出折射率复杂的各向

异性的影响, 偏振面随非线性克尔效应而改变, 当  $w_2 - w_1$  接近于喇曼模振动时, 显示出一个共振现象, 由于克尔效应引起偏振探测光束通过正交的检偏器得到喇曼谱。RIKES 没有位相匹配的要求, 探测光束和泵浦光束可以成任一角度, 并能在固定方向得到多种散射频率的探测谱。

RIKES 的一个变型是光学外差相干喇曼光谱学 OHD RIKES。OHD RIKES 克服了 RIKES 和其它形式相干喇曼光谱学的缺点, 它的电信号和非线性极化率、自发喇曼截面成线性比例, 所以大大改善了信噪比, 降低了对入射激光稳定性的要求, 消除了非共振背景。采用外差技术使 RIKES 成为探测发样品弱喇曼模的实用的工具。

## 八、光声喇曼光谱学 (PARS)

与 CARS 相似的另一个非线性光谱技术是 PARS<sup>[17]</sup>, PARS 的优点是把相干喇曼光谱方法和光声吸收光谱学的高灵敏度相结合。在 PARS 中特殊能级上粒子数的增加是靠相干喇曼放大, 而不是靠直接吸收。在 PARS 中样品是用二束可见光照明, 调整它们在空间和时间上重迭, 二束激光或其中一个被调制, 当调二束激光的频差等于样品喇曼激活跃迁频率时得到最大的压力声波, 这个由激光调制的声信号由微音器来探测。对低的和中等激光功率 PARS 信号正比于入射激光功率的乘积、分子数密度、自发喇曼散射截面。PARS 信号没有功率阈值, 二束激光也不需要位相匹配。

## 九、CARS 光谱的实际应用

迄今为止 CARS 光谱在物理学、化学、生物学等许多领域里都已有了应用, 这种应用的趋势正逐渐增多。在常规喇曼光谱和吸收光谱不能工作的领域, CARS 更发挥了独

特的优越性。

在固体中:

早期集中在测量各种材料的非共振电子极化率,如方解石、金刚石和若干碱金属卤化物。随后使用 CARS 研究了 GaP、LiIO<sub>3</sub> 中的极化声子 (Polaritons) 及 InSb 导带中的 Landau 激发能级。利用共振和非共振极化率之间的干涉及偏振实验结果推导不同  $\alpha$  张量元,观察 CuCl CARS 谱的双重共振干涉效应。晶体 CARS 谱的研究特别有趣,由于偏振变化可以确定很多  $\alpha^{(3)}$  张量元<sup>[18]</sup>, 相应测定的单晶有 YAG、BEL、GGG、NdGG、TbScAlG、TbScGG 等。

在液体中:

测量了苯和一些芳香族化合物,如: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> 的 CARS 谱。这些研究的一个目的是确定共振和非共振极化率的相对比值。

在生物学中 CARS 已成为探测生物分子结构的有效工具,采用电子共振 CARS 谱可以高灵敏度和选择性来研究生物样品荧光生色团 (Chromophores)。P. K. Dutta 等观察到黄素腺嘌呤双核核酸 (flavin adenine dinucleotide (FAD))、葡萄糖氧化酶 (Glucose oxidase) 和黄素吸收带 450 毫微米共振的 CARS 谱。其中包括有几个异咯嗪 (isoalloxazine) 环模,由环模 CARS 谱的变化证实了氧化现象的存在。他们的另一组实验是把泵浦激光调到吡啶黄素的可见吸收带,观察到吡啶黄素生色团 300~1650 厘米<sup>-1</sup> 一组振动模的共振 CARS 谱,这是对高荧光样品 CARS 的最好的演示,因为吡啶黄素的自发喇曼由于荧光干扰很难观察到。Tretzel J. 等观察到生物上二个重要的吡啶染料 Proflavine 和 Acridine Orange Cations 在甲醇和水溶液中的共振 CARS 谱。细胞色素 C 和 Vitamin B<sub>12</sub> 的共振 CARS 谱也显示了很有趣的性质。

在气体中:

在气相物质中越来越多的是利用 CARS 的优点研究低压稀薄气体、发光样品和高分辨率光谱。

Taran 等首先把 CARS 应用到燃烧系统的浓度和温度测量,图 5 指出了天然气 (75% 甲烷) 火燃中热解所产生的 H<sub>2</sub> 的浓度分布。从靠近火焰顶部 H<sub>2</sub> CARS 谱 Q 支的相对强度,推导出转动温度是 1350 ± 30 K。这和热电偶测量值 1340 ± 20 K 基本相近。用 CARS 探测氢特别有利,因为  $\alpha_{\text{共振}}^{(3)}(\text{H}_2) / \alpha_{\text{非共振}}^{(3)}(\text{N}_2) = 1.6 \times 10^4$ 。

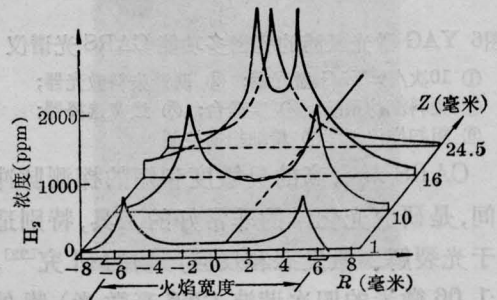


图 5 天然气火焰中 H<sub>2</sub> 的分布<sup>[19]</sup>

他们还利用 N<sub>2</sub> CARS 谱 Q 支的斜率,求得乙烯乙二醇燃烧时球形多孔喷嘴表面探测体积 2 毫米处的温度是 1250 K,确定了在这个位置氮的克分子数是 0.68,作出了 N、CO 浓度随位置的变化。

Onera 用氙灯泵浦染料激光,在 1.5 托 I<sub>2</sub> 蒸气中,泵浦光调谐到近 16950 厘米<sup>-1</sup> 观察到 I<sub>2</sub> 直到第五级谐波的 CARS 谱<sup>[20]</sup>。他们还测定了 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的振转谱,由于用激光激发时一些特殊物质的化学发光和炽热,这些物质常规喇曼散射的探测率都是很低的,气体 CARS 谱的测定,可以使 CARS 用于监测大气污染。

在内燃机工作时由于气体速度、湍流、温度和燃料空气及燃烧产物的浓度在时间和空间上变化极为迅速,任何方法都很难进行精确测量。而 CARS 特别适用于这种高温、高压燃烧系统的测量,它不但具有非接触测量的优点,而且具有很好的时间和空间分辨率,

特别是氮不参与燃烧, 又是主要物质, 所以通过它的  $Q$  支振动 CARS 谱很容易确定温度、浓度等参数。CARS 也适用于放电介质和等离子体的测量<sup>[9]</sup>。

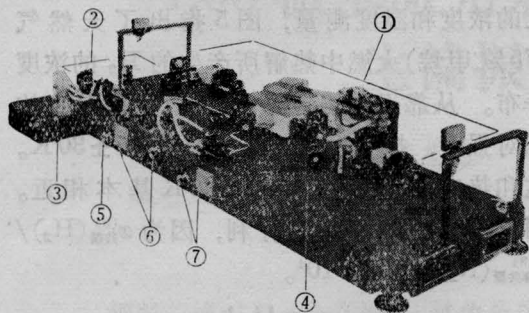


图6 YAG 激光泵浦的精密多功能 CARS 光谱仪

- ① 10次/秒 YAG 激光器;
- ② 调谐染料激光器;
- ③ 染料流动系统;
- ④ 实验台;
- ⑤ 线宽选择器;
- ⑥ 粗扫描控制;
- ⑦ 精细扫描控制

CARS 具有高的灵敏度和短的探测脉冲时间, 是研究光化学的非常好的工具, 特别适用于光裂解、激发态和反应产物的研究<sup>[22]</sup>。用 1.06 微米的四次谐波 (266 毫微米) 紫外光照射苯蒸气, 尽管在通常的吸收过程中没有苯的光分解, 但用 CARS 研究却发现了复杂的炔、烯及饱和有机基的谱线。这个区相应于 266 毫微米频率的二倍, 所以这个过程是属于双光子吸收。实验是在 3~15 托苯蒸气, 15 毫微秒激光脉宽即几乎无碰撞方式下进行的。在没有紫外光照射时, 只观察到 CH 拉伸区 ( $\nu=3073$  厘米<sup>-1</sup>) 单独强的 CARS 线。但当 266 毫微米光束和产生 CARS 的光束在时间和空间上同步照射时, 3073 厘米<sup>-1</sup> 特征线的强度立即降低, 随即出现复杂的谱线。说明大量苯分解, 新的产物产生。

反应动力学、激发态快速弛豫等瞬态过程常常采用微微秒 CARS 来研究。Chi. H. Lee 用经过时间延迟的探测光束观察微微秒 CARS 信号, 测定了方解石 1086 厘米<sup>-1</sup> 光学声子的失相时间为 7.1 微微秒<sup>[13]</sup>。

Fabelinsky V. I. 等报导了在 D<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的高分辨率 CARS 实验, 得到了从 1 到 0.06 大气压 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的分辨率高达 0.0013 厘

米<sup>-1</sup> 的 1974 厘米<sup>-1</sup>  $\nu_2$  谱。从这些研究结果成功地计算了在 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 中振转耦合常数和压力对线宽的影响。

Buquillon J. P. 等使用单模红宝石激光和染料激光测定了甲烷  $\nu_1$   $Q$  支 CARS 谱, 在气压 60 托分辨率达 0.005 厘米<sup>-1</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] Terhune R. W.; *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1963, **8**, 359.
- [2] Maker P. D., Terhune R. W.; *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A801.
- [3] Dewitt R. W. *et al.*; *NRL Memor. Rpt.* 1976, No. 3260.
- [4] Tolles W. M. *et al.*; *Appl. Spectrosc.*; 1977, **31**, 253.
- [5] Begley R. F. *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **25**, 387.
- [6] Rado W. G.; *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **11**, 123.
- [7] Taran J-P. E.; *In Tunable Lasers and Applications*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 3, pp 387~388.
- [8] Chabay I. *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **28**, 27.
- [9] Nibler J. M. *et al.*; *Opt. Commun.*, 1976, **18**, No. 134, 371.
- [10] M. Pealat *et al.*; *Optics and Laser Technology*, 1980, **12**, No. 1.
- [11] Akhmanov S. A., Koroteev N. I.; *Sov. Phys. JETP*, 1975, **40**, 650.
- [12] Fabelinsky B. B. *et al.*; *Opt. Commun.*, 1977, **21**, 225.
- [13] C. H. Lee, D. Ricard; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**, No. 3, 168.
- [14] Francois M. Kamga, Mark G. Sceats; *Opt. Lett.*, 1980, **5**, No. 3, 126.
- [15] Bloembergen N.; *Proceedings of the Sixth International Conference on Raman Spectroscopy*, Vol. 1, p335.
- [16] Herman D. *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**, 189.
- [17] Barrett J. J., Berry M. J.; *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**, No. 2, 144.
- [18] Jenssen H. P. *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 1496.
- [19] Regnier P., Taran J-P. E.; *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **23**, 240.
- [20] Attal B. *et al.*; *Opt. Commun.*, 1978, **24**, 77.
- [21] Harvey A. B.; *Appl. Spec. Rev.*, 1978, **14**, No. 1.