

甲基吡啶衍生物液体中的双光子共振四波混频*

秦文红 郭 础

(北京理工大学应用物理系, 100081)

Two-photon resonant four-wave mixing in liquid picolines

Qin Wenhong, Guo Chu

(Department of Applied Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing)

Abstract: Two-photon resonant four-wave mixing together with CARS signals are observed in the four-wave mixing experiment in liquid picoline derivative. It leads to the complication of the CARS spectrum, whereas it has potential applications in the study of two-photon absorption process of organic molecules.

Key words: two-photon resonance, fourwave mixing, picoline

一、引 言

相干反斯托克斯喇曼散射光谱(CARS)作为一种研究分子结构的手段,已在物理、化学、生物学以及相关的一些技术领域获得令人鼓舞的应用^[1]。它是基于两个和分子体系相作用的光波其频率差 $\omega_1 - \omega_2$ 和相应分子的振动模 ω_r 共振,对频率为 $\omega_{as} = 2\omega_1 - \omega_2$ 的四波混频光信号强度 I_{as} 的增强来获取该分子的振动结构信息的(图 1(a))^[2,3]。当入射光束 ω_2 有较宽的频带结构,并满足 $\omega_1 - \omega_2 = \omega_r$ 的条件下,视分子振动模频率的不同,将有多条 ω_{as} 谱线同时出现,从而可望在单脉冲条件下记录该分子在一定频率范围内的 Raman 光谱谱图。但是,虽然这种宽带 CARS 技术为记录存在时间短暂的分子的 Raman 散射谱图提供了可能性,但也为该 CARS 谱图的解释带来新的问题,例如,我们在研究吡啶液体中的四波混频过程时首次发现^[4]: 当 ω_2 为宽频带光束时,可在相邻的两条相干斯托克斯 Raman 散射(图 1(b))线之间出现所谓的“杂化四波混频”谱线 $\omega_s = \omega_2 + \omega_2' - \omega_1$; 从而使谱图识别复杂化,甚至导致在解释谱图中出现原则性错误。在本文中,我们报道另一种可导致 CARS 谱图复杂化的因素: 双光子共振四波混频现象(图 1(c))。不过应该指出,这一过程在使 CARS 谱图复杂化的同时,也为利用四波混频方法研究分子的某些电子能级结构提供了新的机会。

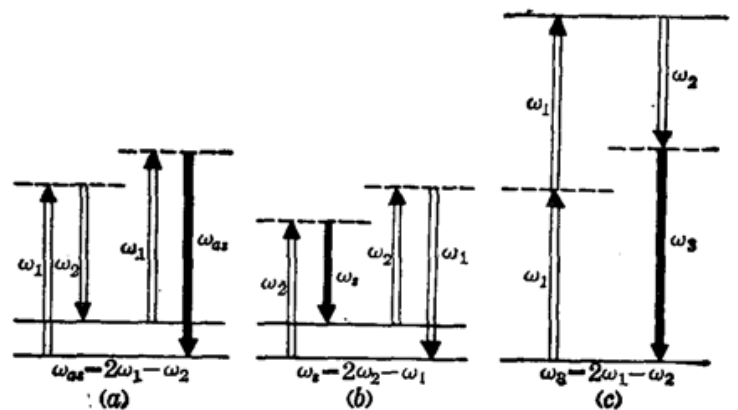


图 1

(a) CARS 过程; (b) CSRS 过程; (c) 双光子共振四波混频过程

* 国家自然科学基金资助项目。

二、实验方法

实验所用的装置如图 2 所示, 其中激光器为 STY-600 型 Nd:YAG 激光器。实验过程中, 其波长为 532 nm 的二次谐波输出能量为 60 mJ/P, 脉宽为 18 ns, 它被分成两个部分, 分别做 CARS 的泵浦光 (ω_1) 和抽运 R6G 染料激光器。染料激光器产生频率为 ω_2 的光束, 其输出波长可以是 558~561 nm 范围的连续谱, 也可以是在 556~563 nm 范围内的单一谱线, 溶剂为乙醇, 其浓度为 2×10^{-5} mol/L。入射到样品中 ω_1 与 ω_2 光的夹角用调整投射到聚焦透镜 (L_3) 上的光斑间距予以控制, 最佳的入射光束夹角选择以信号输出强度最大作为判据。所产生的混频信号经空间滤波后, 采用以增强型光导摄像管作探头的 PARC OMAII 型光学多道分析器记录, 其光谱分辨率为 10 cm^{-1} 左右。

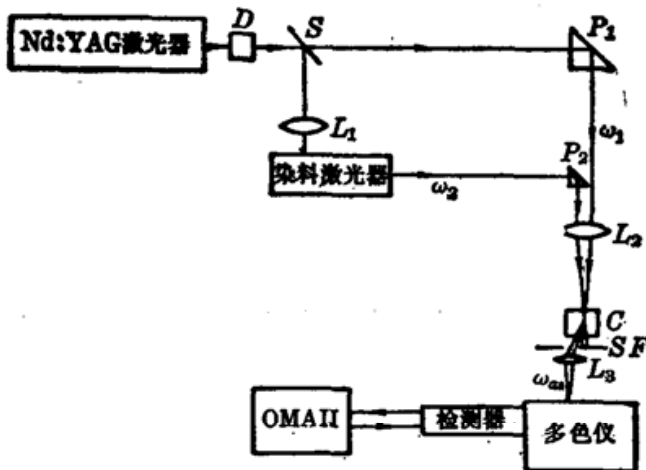


图 2 实验装置

D—倍频晶体; S—分光镜; C—样品池;
SF—空间滤波器; L_1, L_2 —聚焦透镜;
 L_3 —柱面镜; P_1, P_2 —直角棱镜

的光束, 其输出波长可以是 558~561 nm 范围的连续谱, 也可以是在 556~563 nm 范围内的单一谱线, 溶剂为乙醇, 其浓度为 2×10^{-5} mol/L。入射到样品中 ω_1 与 ω_2 光的夹角用调整投射到聚焦透镜 (L_3) 上的光斑间距予以控制, 最佳的入射光束夹角选择以信号输出强度最大作为判据。所产生的混频信号经空间滤波后, 采用以增强型光导摄像管作探头的 PARC OMAII 型光学多道分析器记录, 其光谱分辨率为 10 cm^{-1} 左右。

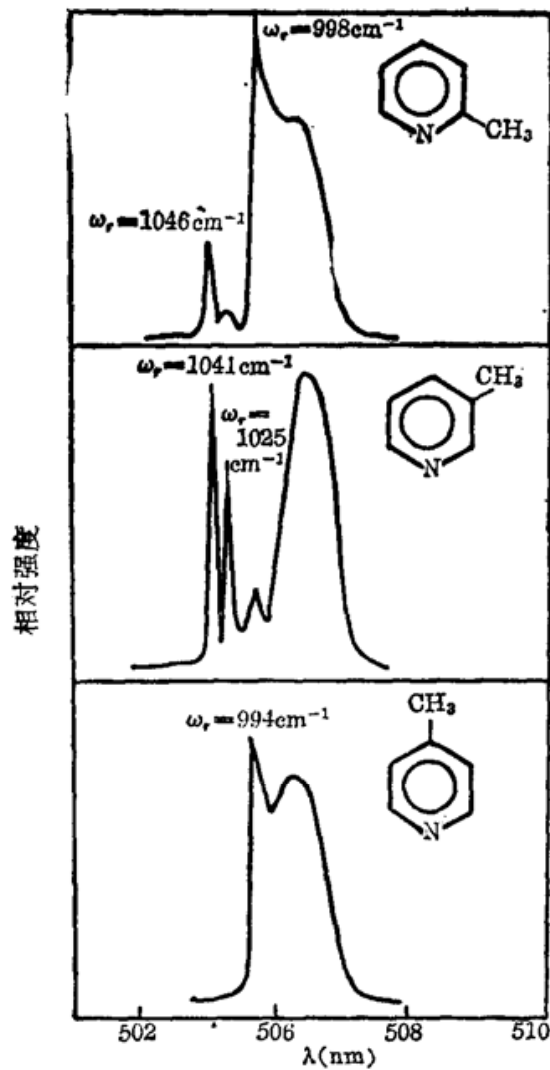
α -、 β - 和 γ - 甲基吡啶样品均为化学纯试剂, 在使用前未作纯化处理, 但经吸收光谱检验, 未发现其它杂质。

三、实验结果与讨论

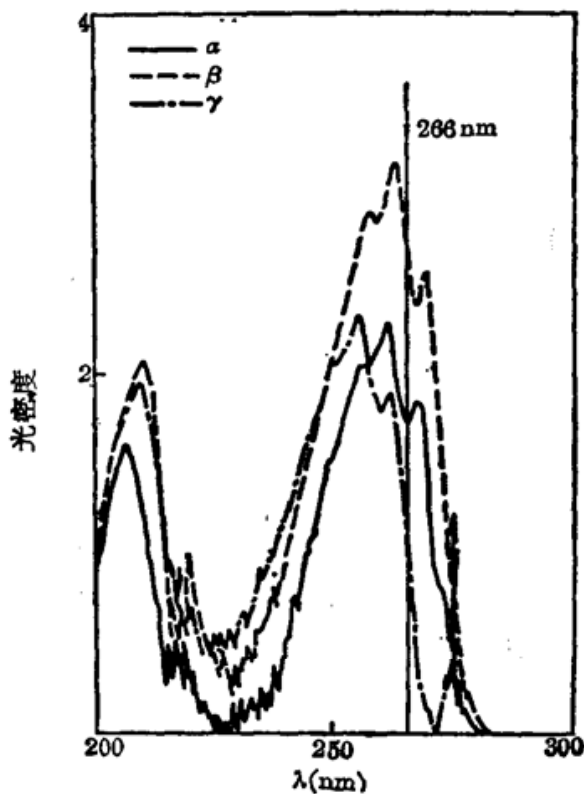
测得的 α -、 β - 和 γ - 甲基吡啶的宽带 CARS 谱图如图 3 所示。各谱带峰值波长在表 1 中列出, 同时也列出了这几种化合物的一些喇曼活性振动模^[6]。从谱图及数据中可以看出: 除了几个宽度较小的谱带可归属为由这些化合物的 CARS 过程所产生外, 都有一个强度很强、频率分布相当宽的谱带。有趣的是这些谱带的频率分布虽处于 $2\omega_1 - \omega_2$ 的范围内, 但这些化合物并没有和 $\omega_1 - \omega_2$ 相对应的 Raman 振动模, 因此它们的出现并不能用通常的相干反斯托克斯 Raman 散射过程进行解释。

为了解高强度谱带产生的原因, 我们首先考察了这些信号的带宽和频率, 发现其带宽与入射光束 ω_2 的带宽可相比拟, 其峰值频率几乎与 $2\omega_1 - \omega_{2pk}$ 相等, 其中 ω_{2pk} 为宽带激光 ω_2 的峰值频率。然后我们又考察了这些甲基吡啶衍生物的吸收光谱(图 4), 发现在 266 nm (即 $2\omega_1$) 处, 这几种化合物都有着不同程度的吸收。因此, 可以设想, 这一高强度谱带是在 $2\omega_1$ 和分子的第一电子跃迁 $s_0 \rightarrow s_1$ 的吸收频率相对应时产生的, 这是因为当 $2\omega_1$ 等于分子第一电子跃迁过程的光波频率时, 双光子吸收四波混频 $2\omega_1 = \omega_t$ (双光子吸收跃迁频率) 过程和 $\omega_1 - \omega_2 = \omega_r$ 的相干反斯托克斯喇曼散射过程一样, 也可以使 $2\omega_1 - \omega_2$ 信号共振增强^[5]。

$$\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \sum_t \frac{A_t}{\omega_t - 2\omega_1 - i\Gamma_t'} + \sum_t \frac{A_t'}{\omega_t + 2\omega_1 + i\Gamma_t'} \\ + \sum_r \frac{R_r}{\omega_r - (\omega_1 - \omega_2) - i\Gamma_r'} + \sum_r \frac{R_r'}{\omega_r + (\omega_1 - \omega_2) + i\Gamma_r'} \quad (1)$$

图3 α -、 β -和 γ -甲基吡啶的 CARS 光谱图表1 α -、 β -和 γ -甲基吡啶宽带 CARS 谱的
峰值波长和频率

α -				
λ_{as} (nm)	ω_{as} (cm^{-1})	λ_2 (nm)	$\omega_{as}-\omega_1$ (cm^{-1})	Raman mode (cm^{-1})
504.0	19841	563.3	1044	1046
505.2	19794	561.8	997	998
506.7	19737	560.0	940	—
β -				
λ_{as} (nm)	ω_{as} (cm^{-1})	λ_2 (nm)	$\omega_{as}-\omega_1$ (cm^{-1})	Raman mode (cm^{-1})
504.1	19837	563.2	1040	1041
504.5	19822	562.7	1025	1025
506.7	19736	559.9	939	—
γ -				
λ_{as} (nm)	ω_{as} (cm^{-1})	λ_2 (nm)	$\omega_{as}-\omega_1$ (cm^{-1})	Raman mode (cm^{-1})
505.3	19790	561.7	993	994
506.3	19751	560.4	954	—

图4 α -、 β -和 γ -甲基吡啶的吸收光谱表2 信号频率 ω_{as} 、单谱线入射光束频率 ω_2
及它们与 $2\omega_1$ 的关系

α -		
ω_2 (cm^{-1})	ω_{as} (cm^{-1})	$\omega_2+\omega_{as}-2\omega_1$ (cm^{-1})
17773	19825	4
17817	19786	9
17859	19743	8
17894	19699	-1

其中 Γ 是各自相应的阻尼系数, A 、 B 是各种过程跃迁矩的函数。显然这种双光子共振四波混频信号将具有一个特点, 即在 ω_1 不变的条件下, 信号频率 ω_{as} 应随 ω_2 增大而连续地降低。为了证实这一解释, 在 ω_1 不变的条件下, 探测 α -甲基吡啶信号频率 ω_{as} 和单谱线入射光束频率 ω_2 的关系。实验结果及 $\omega_2 + \omega_{as}$ 与 $2\omega_1$ 的关系列于表 2。可见, 在 ω_1 固定的条件下, ω_{as} 确实随 ω_2 增大而减小。而在我们实验的误差范围内, $\omega_2 + \omega_{as}$ 确实和 $2\omega_1$ 吻合。据此我们认为在实验中所观察到的高强度谱带确实是由双光子共振四波混频所致。

四、结 论

基于在液体吡啶衍生物介质中可以发生双光子共振四波混频现象的这一发现, 我们可以得出结论: 这种现象很可能和正常的相干反斯托克斯 Raman 散射一样, 是 $\chi^{(3)} \neq 0$ 的有机物分子的共同性质。若 $2\omega_1$ 与这种有机物分子的某一电子跃迁 $s_0 \rightarrow s_n$ 的吸收频率共振, 它将和 CARS 信号以相同的位相匹配条件同时产生。进而我们可以推论: 在试图用 CARS 方法获得有机物分子的振动结构信息时, 所用的光束 ω_1 频率应避开其双光子吸收带, 否则由于双光子共振四波混频产生的附加谱带的出现, 可导致对 CARS 谱图作出错误解释。但在另一方面, 如果在固定 ω_2 的条件下, 记录 ω_1 在一定波长范围扫描的信号 ω_{as} , 也可以对有机物分子的双光子吸收过程进行研究。而且由于信号 ω_{as} 的相干性, 可以预期, 它在检测双光子吸收信号时会有较好的灵敏度。

参 考 文 献

- 1 J. J. Valentia, *Spectrometric Techniques*, G. A. Vanasse ed., Academic Press. INC, 1985, Chapter 1.
- 2 P. D. Maker, R. W. Terhune, *Phys. Rev.*, **137**, A801(1965)
- 3 W. M. Tolles, J. W. Nibler *et al.*, *Appl. Spectrosc.*, **31**, 253(1977)
- 4 Guo Chu, Gao Zheng *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **100**(2), 159(1983)
- 5 H. Lotem, R. T. Lynch *et al.*, *Phys. Rev.*, **A14**, 1748(1976)
- 6 D. A. Long, F. S. Murfin *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1171(1957)

(收稿日期: 1989 年 1 月 5 日)

更 正

本刊 1990 年 17 卷 10 期第 623 页“激光光声测定中温度效应的研究”一文的第二作者应为邓延倬, 特此更正, 并向作者致歉。

编辑部