

中国激光

532 nm 激光泵浦 $H_2:CH_4:CO_2$ 气体混合物的 可见光宽波段拉曼激光

郑天成^{1,3}, 蔡向龙^{1,2}, 李仲慧¹, 沈陈诚^{1,3}, 刘栋¹, 刘金波^{1*}, 郭敬为^{1**}

¹中国科学院大连化学物理研究所化学激光重点实验室, 辽宁 大连 116023;

²长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022;

³中国科学院大学, 北京 100049

摘要 532 nm 激光泵浦 H_2, CH_4 和 CO_2 三种拉曼活性气体混合物时产生的拉曼激光覆盖较宽的可见光波段, 可以作为多光谱激光的照明光。分别讨论了单种气体中的受激拉曼散射和四波混频过程, 比较了各阶拉曼分量随压力和泵浦能量的变化。发现在低压条件下, 当高能量激光泵浦时, 每种气体的各阶斯托克斯分量(尤其是一阶斯托克斯光)的转换效率基本保持稳定。在混合拉曼活性气体的实验中, 通过控制不同气体之间的压力比, 实现了 13 条光谱线的同时输出, 其中 574, 630, 683, 771 nm 激光在 200 mJ 以上的高能量区域具有非常接近的转换效率(6.5%~8%)。

关键词 激光光学; 多光谱激光; 受激拉曼散射; 混合气体; 四波混频

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.2101006

1 引言

多波长激光器被用于越来越多的领域, 例如大气监测^[1]、光电对抗、激光雷达^[2-3]、全色激光成像和显示^[4]等。目前, 光参量振荡器(OPO)、染料激光器、蓝宝石激光器等可以在很宽的范围内实现可调谐激光输出, 但往往需要将多个激光器组合使用, 才能实现多光谱激光同时输出, 导致使用成本高、操作复杂, 极大地限制了多波长激光器的使用范围。受激拉曼散射(SRS)^[5-7]也是一种非常有效的变频手段, 具有转换效率高、光束质量好、定标放大性好等优点。因为具有拉曼活性模式的拉曼频移单一, 所以产生拉曼激光的波长也是固定的, 但是多种拉曼活性气体的组合或者小拉曼频移介质的高阶受激拉曼可以实现多光谱激光输出。以前文献报道的两种拉曼活性气体混合物的受激拉曼实验包括氘气和氢气实验^[8]、甲烷和氢气实验^[9]、氮气和氧气实验^[10]等, 这些混合物都可以高效地实现多波长激光的输出^[11]。

为了充分利用气体的受激拉曼散射来获得多波长激光器, 研究人员在拉曼活性介质和拉曼装置方面已经进行了很多尝试: 1) 两束激光泵浦单个拉曼池, 两束均作为泵浦激光或一束作为泵浦激光, 另一束作为种子光^[12]; 2) 单束激光分裂为两束激光同时泵浦两个拉曼池^[13]; 3) 级联泵浦, 单束激光依次泵浦两个拉曼池^[14]; 4) 用一束激光泵浦装有多种拉曼活性介质的拉曼池。前 3 个解决方案的优势在于可以分别优化泵浦能量、气压和聚焦条件之类的参数, 以实现各阶拉曼光的最大转换效率; 但缺点是后续的光束需要合束, 导致整体装置结构复杂, 体积和质量较大。尽管方案 3) 不需要合束, 但是在通过拉曼池后, 泵浦光被大量消耗, 光束质量可能会变差, 将严重影响下个拉曼池中的拉曼活性气体转换。相比之下, 最后一种解决方案操作简单、成本低、调整容易且无需合束。氢气^[15]、甲烷是最常用的拉曼活性介质, 拉曼增益高、拉曼频移大(4155 cm^{-1} 、 2917 cm^{-1}); 二氧化碳具有稳定性高、安全性高等优点, 并且拉曼频移小

收稿日期: 2021-03-18; 修回日期: 2021-04-08; 录用日期: 2021-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(22073101, 21973093)、中国科学院化学激光重点实验室开放课题基金(KLCL-2018-N11)

通信作者: *liujinbo@dicp.ac.cn; **jingweigu@dicp.ac.cn

(1388 cm^{-1}), 与氢气、甲烷的拉曼频移差别明显, 因此非常适合与氢气、甲烷气体混合实现多光谱激光输出。

2 实验装置

在 CH_4 、 CO_2 、 H_2 气体及其混合物中产生多波长拉曼激光的实验装置如图 1 所示。泵浦源是 Nd:YAG 激光器 (Nimma-600 型, 镭宝光电公司), 激光器出口光斑直径约为 8 mm , 发散角小于 1 mrad , 脉冲持续时间为 6.0 ns , 泵浦波长为 532 nm , 最大输出单脉冲能量为 300 mJ , 激光为水平方向线偏振光。该激光器可以以 $10, 5, 2, 1\text{ Hz}$ 的

重复频率运行, 本实验均在 1 Hz 的固定重复频率下进行。Pellin-Broca 棱镜可以将泵浦光折转 90° , 防止后向光返回对激光器造成损坏。然后, 通过透镜 L1 (焦距 $f=1000\text{ mm}$) 聚焦在长度为 1.80 m 拉曼池的中心, 泵浦光和产生的拉曼光在拉曼池的出口处用相同的透镜 L2 进行准直, 并由相同的棱镜色散开来。穿过偏振分光棱镜 (PBS) 后的光束偏振是水平的, 当两个 Pellin-Broca 棱镜以布儒斯特入射角放置时, 损耗可忽略不计。二向色镜 (DM) 用于测量后向拉曼散射。所有拉曼激光能量都是同一能量计 (QE50LP-H-MB-D0, Gentec-EO) 得到的。

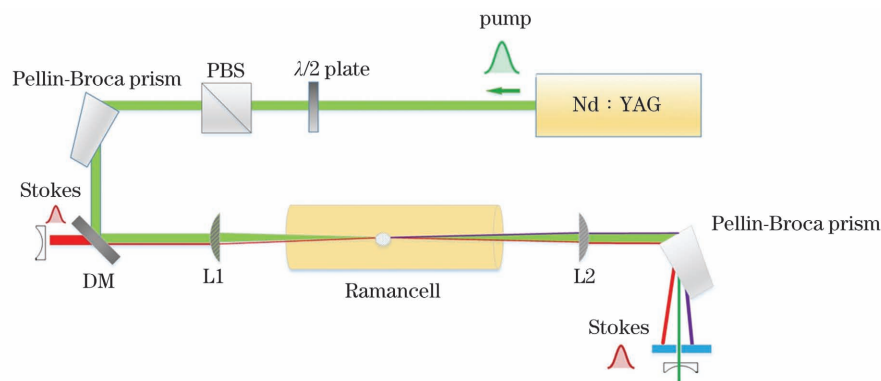


图 1 受激拉曼散射实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of stimulated Raman scattering experimental setup

3 分析与讨论

进行混合气体实验时, 需要对 H_2 、 CH_4 和 CO_2 三种气体的拉曼增益系数进行比较, 这对于调整三种气体的混合比例具有重要意义。关于 H_2 和 CH_4 拉曼增益系数的理论研究已经非常丰富。 CO_2 气体中的受激拉曼效应也已经引起了研究人员极大的兴趣, 并运用于大气探测^[11] 和高光谱精细激光系统^[16] 等许多领域。本实验组对 CO_2 的拉曼线宽进行了总结, 并将其用于拉曼增益系数计算。

1990 年, Lavorel 等^[17] 用高分辨率受激拉曼光谱法在室温下研究了 CO_2 气体的费米共振 ν_1 分量在 $1\sim 50\text{ atm}$ ($1\text{ atm}=101.325\text{ kPa}$) 压力范围内的振动拉曼线宽, 得到半峰半宽 (HWHM) 压力展宽系数为 $3.1\times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}\cdot\text{amagat}^{-1}$ (对于 CO_2 , $T=295\text{ K}$ 时 $1\text{ amagat}=108.823\text{ kPa}$)。同年, Lavorel 等^[17] 还报道了在压力大于 1 bar ($1\text{ bar}=100\text{ kPa}$) 或 2 bar 时, 多普勒效应对 CO_2 拉曼线宽的贡献与对压力展宽的贡献相比可以忽略不计的内容, 原因是在此条件下, CO_2 经历了明显的 Dicke 压窄效应。因此, 在 $1\sim 50\text{ atm}$ 压力范围内, CO_2 气体的振动拉

曼线宽可只考虑压力展宽的影响。

$$\Delta\nu_{\text{co}_2} = \gamma_\nu \times p, \quad (1)$$

式中: 半峰全宽 (FWHM) 压力展宽系数 γ_ν 约为 $5.773\times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$; p 为气压。

气体介质中前向一阶斯托克斯光 (S1) 的稳态拉曼增益系数 g_{FR} 和后向一阶斯托克斯光 (BS1) 稳态拉曼增益系数 g_{BR} ^[18] 分别为

$$g_{\text{FR}} = \frac{2\lambda_{\text{S1}}^2 \Delta N}{\pi h c^2 n^2 \nu_{\text{S1}} \Delta\nu_{\text{R}}} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (2)$$

$$g_{\text{BR}} = \frac{2\lambda_{\text{S1}}^2 \Delta N}{\pi h c^2 n^2 \nu_{\text{S1}} (\Delta\nu + \Delta\nu_{\text{R}})} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (3)$$

式中: h 是普朗克常数; c 是光速; n 是 S1 的折射率; λ_{S1} 是 S1 的波长; ν_{S1} 是 S1 的频率; ΔN 是上能级和下能级粒子数密度的差 (CO_2 气体的 ΔN 通过玻尔兹曼分布估算得来); $\Delta\nu_{\text{R}}$ 是拉曼线宽 (FWHM); $\Delta\nu$ 是泵浦光的线宽 (FWHM), 此处约为 1 cm^{-1} ; $d\sigma/d\Omega$ 是一阶斯托克斯光的微分拉曼散射截面。

表 1 总结了 H_2 、 CH_4 和 CO_2 三种气体的 $d\sigma/d\Omega$ 和 $\Delta\nu_{\text{R}}$ 。利用相关参数, 计算了三种气体在 $1\sim 30\text{ atm}$ 压力范围内的前向和后向拉曼增益系数随压力的变化, 如图 2 所示。在低压下, H_2 和 CH_4 的

g_{FR} 以不同的速率增加, CO_2 的 g_{FR} 保持恒定; 在高压下, H_2 的 g_{FR} 达到饱和, CH_4 的 g_{FR} 随压力一直增加, 没有达到饱和状态。由于 H_2 增益最高, 混合物中的最佳压力比对 H_2 最敏感。 CH_4 具有最大的后向拉曼增益系数, 在混合气体时, 需尽可能地衰减

后向光。值得注意的是, CH_4 和 CO_2 在低压下可以产生接近相等的稳态拉曼增益, 表 1 中列出了 0.5 MPa 气压时三种气体的增益系数。这对于以 S1 为主要形式获得能量相近的多光谱激光是至关重要的特性。

表 1 25 °C 下 0.5 MPa 时, H_2 、 CH_4 和 CO_2 三种气体相关拉曼参数

Table 1 Parameters related to Raman gain of H_2 , CH_4 and CO_2 at 25 °C and 0.5 MPa

Gas	$\Delta\nu_R/cm^{-1}$	$\frac{d\sigma}{d\Omega}/(10^{-31}cm^2\cdot Sr^{-1})$	$g_{FR}/(cm\cdot GW^{-1})$	$g_{BR}/(cm\cdot GW^{-1})$
Forward:				
H_2	$0.0112/p + 1.58p \times 10^{-3}$	7.9	2.157	0.0161
	Backward:			
	$1.768/p + 1.58p \times 10^{-3}$			
CH_4	$0.32 + 0.0118 \times p^a$	27	0.236	0.0645
CO_2	$0.005773 \times p^a$	2.52 ^b	0.217	0.0061

^aDoppler effect can be ignored in both directions for CH_4 and CO_2 because their values are small^[19] compared with Raman line-width and pump laser line-width;

^bRaman-scattering cross-section is calculated from an absolute Raman cross-section^[20-21]

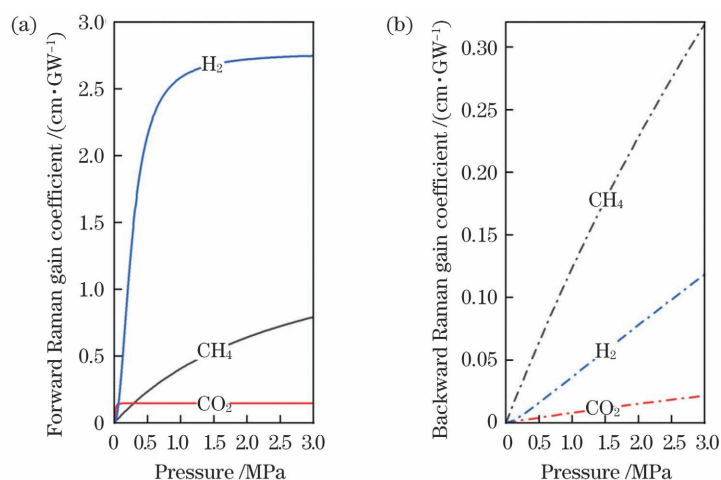


图 2 H_2 、 CO_2 和 CH_4 三种气体稳态拉曼增益系数随气体压力的变化。(a)前向;(b)后向

Fig. 2 Steady-state Raman gain coefficients for H_2 , CO_2 , and CH_4 varying with gas pressure. (a)Forward direction; (b)backward direction

此研究中, H_2 、 CH_4 和 CO_2 气体混合物的优化过程取决于输入泵浦能量和 H_2 、 CH_4 和 CO_2 三种气体的分压。通过 H_2 、 CH_4 和 CO_2 单种气体的受激拉曼散射实验, 对比分析了 H_2 、 CH_4 和 CO_2 气体中各阶拉曼分量的压力相关性和泵浦能量相关性, 再与理论计算得到的增益系数相结合, 为选择合适的混合压力提供依据。

3.1 H_2 、 CH_4 和 CO_2 三种气体的各阶拉曼组分转换效率随气体压力的变化

图 3 表示泵浦激光脉冲能量固定在 103 mJ 条件下, S1、前向二阶斯托克斯光(S2)、前向三阶斯托克斯光(S3)、BS1、前向一阶反斯托克斯光(AS1)、

前向二阶反斯托克斯光(AS2)和前向三阶反斯托克斯光(AS3)的能量转换效率分别随着 H_2 、 CH_4 和 CO_2 压力的变化曲线。这三种气体的多级斯托克斯光和反斯托克斯光的能量分布存在明显差异。

在 H_2 中, S1 的转换效率在压力为 0.3 MPa 时达到最大值 (30%), 在 1.5 MPa 时迅速下降到 7.5%, 之后随压力增大稍有增加。S2 一旦达到阈值, 将随压力增大迅速增加, 并在 0.75 MPa 压力时超过 S1, 在 0.75~2.5 MPa 的压力范围内始终高于 S1。与 CH_4 和 CO_2 相比, H_2 中观察到了非常强的 S3。它首先在低压下出现, 在 1.0 MPa 的压力下最高达到 7.5%, 之后在更高压力下几乎降至零, 这表

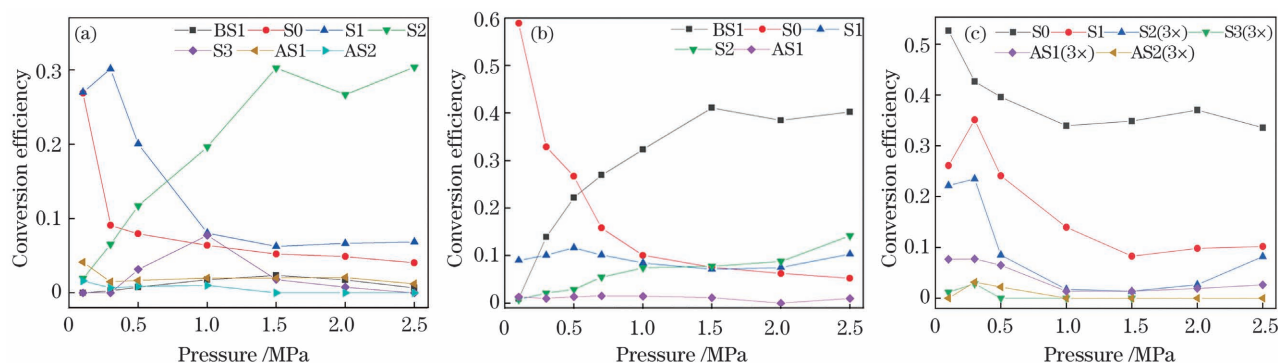


图 3 三种气体的各阶拉曼分量的能量转换效率随气压的变化曲线。(a) H_2 ; (b) CH_4 ; (c) CO_2

Fig. 3 Curves of energy conversion efficiency of each order Raman component of three gases varying with pressure. (a) H_2 ; (b) CH_4 ; (c) CO_2

明四波混频的种子光效应和级联激发拉曼散射在低压下共同发挥作用,而高压时,S3 的消失是由于四波混频被抑制,级联受激拉曼散射阈值尚未达到。

在 CH_4 中,S1 的转换效率保持在大约 10%,远低于 H_2 和 CO_2 中的转换效率。 CH_4 的 S1 一直很弱,是 S1 面临强烈的 BS1 竞争导致的。从图 3(b) 中可以看出,BS1 在很低压力下即可产生,并且 BS1 随着压力的增加而逐渐升高,主要是由于后向/前向拉曼增益系数比随压力增加而增加。当压力大于 0.3 MPa 时,BS1 的转换效率超过了 S1,因为后向光遇到的是未损耗的泵浦光^[22-23],这对后向放大非常有利,而前向与损耗的泵浦光相互作用。在相同条件下,在 H_2 和 CO_2 中未观察到这种强烈的反向散射,主要是由于前向拉曼增益系数和后向拉曼增益系数的比值不同。以 0.5 MPa 的压力为例,从表 1 中可以看出: CH_4 的前向增益系数仅是后向增益系数的 3.7 倍;而 H_2 的前向增益系数是后向增益系数的 134.0 倍; CO_2 的前向增益系数是后向增益系数的 35.6 倍;并且 CO_2 的后向增益系数太小导致 BS1 的阈值较高,实验中虽然可用肉眼观测到 BS1,但能量太弱,可以忽略。

在 CO_2 中,很明显低压更有利于 S1 转换,在 0.3 MPa 时得到最大转换效率为 35%。部分原因是低压时 Dicke 效应造成的拉曼线宽压窄使拉曼增益略有增加,激光诱导击穿(LIB)效应^[24]被抑制,对泵浦光和拉曼光的吸收损耗小也是原因之一。由于 H_2 面临高阶拉曼光的竞争, CH_4 有后向拉曼的竞争,因此它们的前向 S1 转换效率在低压时略低于 CO_2 。当 CO_2 压力高于 0.3 MPa 时,S1 下降但也没有产生更多的高阶斯托克斯光,并且剩余的泵浦光也没有增加,说明发生了 LIB 效应,消耗了大量泵浦光和拉曼光。在压力低于 0.5 MPa 时, CO_2 的

S2 转换曲线同 S1 相似,主要是级联受激拉曼散射在发挥作用,最高转换效率约为 8%;随后下降,在压力高于 2 MPa 时又开始增加,很有可能是因为 CO_2 气体具有较小的波矢失配值(拉曼频移值小)^[25],从而使仅四波混频效应产生 S2 的最佳压力发生在较高压力下(>2.5 MPa),类似于 D_2 ^[24]。在 H_2 和 CH_4 中,都观察到了 S2 超过 S1 的现象,说明主要是四波混频在发挥作用^[20],但转变压力较低,分别在 0.4 MPa 和 1.3 MPa 左右。因此预计通过提高 CO_2 压力或增大泵浦能量,在 CO_2 中观察到 S2 超过 S1 的现象,四波混频产生较强的种子光,有利于 S2 的放大,正如文献[26-27]中的实验结果所示。

3.2 H_2 , CH_4 和 CO_2 三种气体的各阶拉曼组分转换效率随泵浦能量的变化

图 4 展示了 0.5 Mpa 时, H_2 , CH_4 和 CO_2 三种气体的各阶拉曼光的转换效率随泵浦能量的变化曲线。在 H_2 中,当泵浦能量为 73.5 mJ 时,S1 的最大转换效率为 25%,然后随泵浦能量增加而下降,在泵浦能量大于 150 mJ 后,S1 达到饱和。同时,S2 随泵浦能量增加而增加,在泵浦能量高于 150 mJ 时,S2 超过 S1,这是低压条件下 H_2 不同于 CO_2 和 CH_4 的一个关键特征,主要是由于低压下 H_2 具有较高的拉曼增益系数和较强的四波混频效应。 CH_4 和 CO_2 中的斯托克斯分量具有相似的趋势。在高泵浦能量下,S1 达到稳定状态,并且高阶斯托克斯光和反斯托克斯光较弱。而在饱和区中, CO_2 中 30% 的 S1 转换效率高于 CH_4 中 15% 的 S1 转换效率,是由于 CH_4 中有较多的能量被转化成后向拉曼光。

值得指出的是,三种气体的斯托克斯分量具有相似的特征,在高泵浦能量下,各阶斯托克斯分量(尤其是 S1)的转换效率将保持稳定,这为将三种气

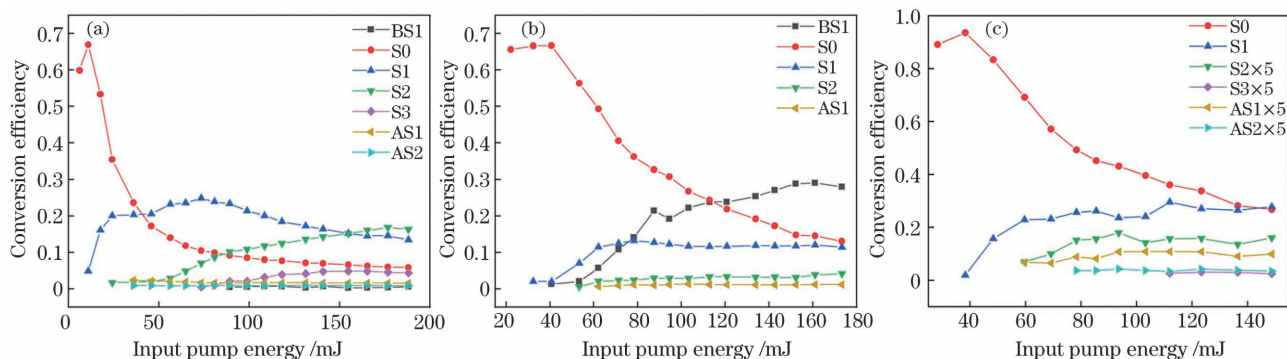


图 4 三种气体的各阶拉曼分量的能量转换效率随泵浦能量的变化曲线。(a) H_2 ; (b) CH_4 ; (c) CO_2

Fig. 4 Energy conversion efficiency of each order Raman component of three gases varying with pump energy. (a) H_2 ; (b) CH_4 ; (c) CO_2

体的混合物用来获得能量分布较为均匀的多波长拉曼激光器提供了有效的依据。

3.3 $H_2:CH_4:CO_2$ 气体混合物中各种拉曼组分的转换效率随泵浦能量的变化

根据上面的讨论,低压气体的混合是最好的方案。 CH_4 的分压应大于 CO_2 , 因为 CH_4 具有最明显的 LIB 现象, 并且有强烈的 BS1 竞争。降低 CH_4 压力是减少向后发光的有效方法。因此, 应该折衷 CH_4 分压。先前的关于 CH_4 和 H_2 的混合拉曼气体的研究报告, H_2 拉曼散射的后期积累会抑制随后的 CH_4 后向斯托克斯脉冲^[28], 这是优化 CH_4 前向拉曼转换的一个重要特征。因此, H_2 的混合比例需要更细微的调整。

进行了多组混合气体压力实验后, 本实验组最终选择 0.45 MPa CH_4 , 0.4 MPa CO_2 和 0.3 MPa H_2 进行混合, 并得到了满意的结果。图 5 中显示了混合气体中不同拉曼组分的转换效率随泵浦能量的变化情况。表 2 为获得的 13 条光谱线, 波长范围覆盖非常宽的可见光谱段, 可以用于多光谱激光的照明光。当泵浦激光单脉冲能量超过 180 mJ 时, 574, 630, 683,

771 nm 激光具有非常接近的转换效率 (6.5%~8%), 853 nm 和 954 nm 拉曼激光转换效率分别达到 2.1% 和 1.9%, 532 nm 泵浦光剩余 14%。 CH_4 中的 S1 具有最小阈值, 其次是 H_2 和 CO_2 。这里需要注意的是, 高阶拉曼或者是两种介质的级联拉曼的阈值并不是很高, 大约为 40 mJ, 与通常认为的拉曼激光阈值随着波长增加而增加的结论不符。在 40 mJ 泵浦能量下, 从图 4(b) 可以看出, 630 nm 激光的脉冲能量在 0.5 MPa 压力时仅为 0.8 mJ, 理论上无法满足再次发生 CH_4 受激拉曼的阈值。因此 CH_4 的 S2 产生机理: 首先一个泵浦光子与两个 S1 光子发生了四波混频, 产生 S2 种子, 再以 S1 为泵浦光进行受激拉曼放大, 从而大幅降低 S2 阈值^[29-30]。而 853 nm 阈值远比预想低的主要原因也是发生了图 6 的四波混频过程, 产生了 853 nm 种子光。再以 H_2 (或者 CH_4) 的 S1 为泵浦光, 进行 CH_4 (或者 H_2) 的受激拉曼放大。与单一气体相比, 混合物中 CH_4 的 S1 转换效率几乎与纯 CH_4 气体相当, 而 S2 则是纯 CH_4 气体的近 2 倍, 这要归功于额外的 H_2 会抑制 CH_4 的 BS1^[24]。与纯 H_2 气体相比, H_2

表 2 混合气体中输出拉曼激光波长

Table 2 Output wavelengths of Raman laser in mixed gas

Wavelength /nm	Identification	Wavelength /nm	Identification
435	AS1(H_2 , 532 nm)	683	S1 (H_2 , 532 nm)
461	AS1 (CH_4 , 532 nm)	690	S1 (CH_4 , 574 nm); S1 (CO_2 , 630 nm)
495	AS1 (CO_2 , 532 nm)	754	S1 (H_2 , 574 nm); S1 (CO_2 , 683 nm)
532	S0(pump)	771	S2 (CH_4 , 532 nm)
574	S1 (CO_2 , 532 nm)	853	S1 (H_2 , 630 nm); S1 (CH_4 , 683 nm)
624 *	S2 (CO_2 , 532 nm)	954	S2 (H_2 , 532 nm)
630 *	S1 (CH_4 , 532 nm)		

624 nm and 630 nm merge into one spectral line because of their close wavelengths, where 624 nm is weak, and 630 nm is dominant

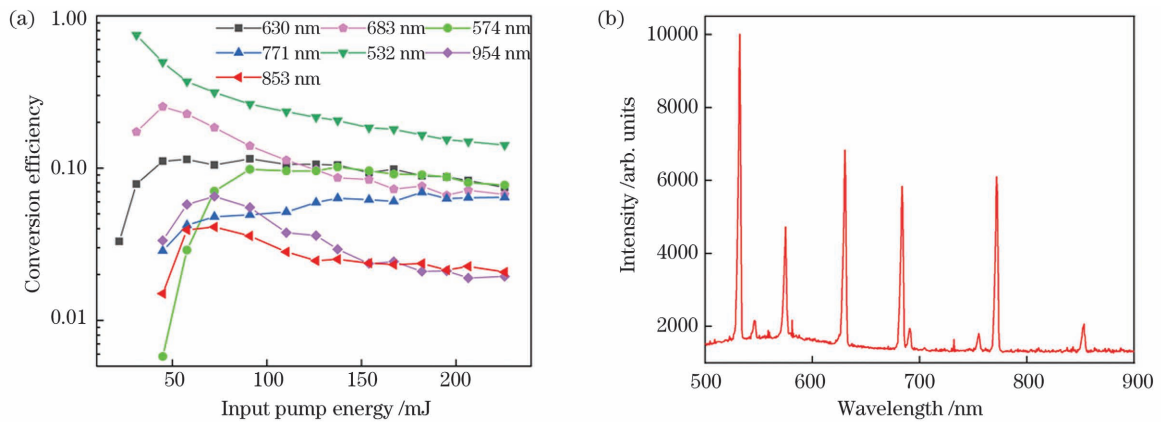
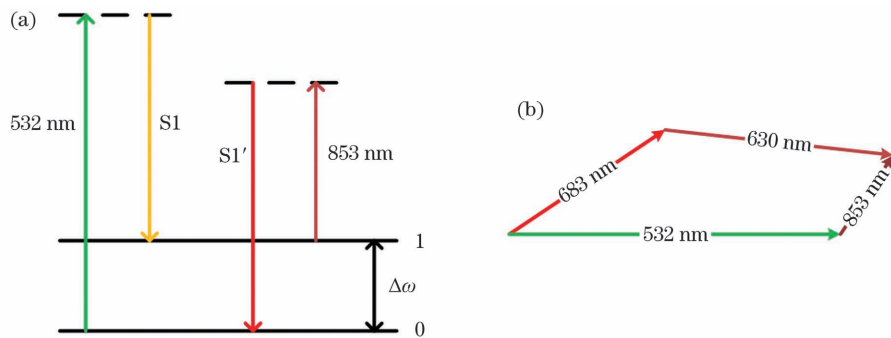


图 5 混合气体中主要拉曼光的能量转换效率随泵浦能量的变化曲线和激光光谱图。(a)变化曲线;(b)激光光谱图
Fig. 5 Curves of conversion efficiency of main Raman light varying with pump energy and laser spectrum in gas mixture.

(a) Variation curve; (b) laser spectrogram



S1 and S1' represent 630 nm(683 nm) and 683 nm(630 nm), respectively

图 6 四波混频产生 853 nm 激光能级示意图和相位匹配图。(a)能级示意图;(b)相位匹配图

Fig. 6 Energy level diagram and phase matching diagram for 853 nm laser generation by four-wave mixing. (a) Energy level diagram; (b) phase matching diagram

中 S1(683 nm)的减小是由于 683 nm 作为新泵浦光来泵浦 CH₄ 时产生了 853 nm 激光,将与 H₂ 中 S2(954 nm)形成竞争,导致 954 nm 激光输出减少。根据这些分析,发现混合物中的各种拉曼活性气体之间存在激烈的竞争和相互作用。

4 结 论

研究了 H₂, CH₄ 和 CO₂ 中各阶拉曼分量的压力相关性和泵浦能量相关性,比较了 H₂, CH₄ 和 CO₂ 三种气体的受激拉曼特性。发现 H₂ 中产生的高阶斯托克斯光最强,特别是 S2。CH₄ 具有最强的 BS1,与前向拉曼光形成激烈的竞争。CO₂ 气体中通过四波混频产生 S2 的效应在较大压力下较为明显。低压条件下,三种气体的各阶斯托克斯分量(尤其是 S1)的转换效率在高泵浦能量下均可达到饱和。在三种拉曼活性气体混合的实验中,通过控制不同气体之间的压力比,可以实现 13 条谱线同时输出,光谱范围覆盖非常宽的可见光波段。混合物中

的各种拉曼活性气体之间存在激烈的竞争和相互作用,特别是 H₂ 和 CH₄ 气体之间。得出结论,单束激光泵浦多种气体混合的单个拉曼池时,可实现多光谱拉曼激光输出,而且具有结构简单、效率高的优点。类似地,如果使用 355 nm 或其他短波长激光器,则可以产生更丰富的光谱,在激光彩色显示、生物医学、水下通信和大气探测等领域具有重要的应用潜力。

参 考 文 献

[1] Shi G Y, Wang B, Zhang H, et al. The radiative and climatic effects of atmospheric aerosols [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2008, 32(4): 826-840.
石广玉, 王标, 张华, 等. 大气气溶胶的辐射与气候效应 [J]. 大气科学, 2008, 32(4): 826-840.

[2] Liu D, Tao Z M, Wu D C, et al. Development of three-wavelength-Raman-polarization lidar system and case study [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(2): 0228001.

- 刘东, 陶宗明, 吴德成, 等. 三波长拉曼偏振激光雷达系统研制及探测个例[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 0228001.
- [3] Bo G Y, Liu D, Wu D C, et al. Two-wavelength lidar for observation of aerosol optical and hygroscopic properties in fog and haze days [J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(1): 113001. 伯广宇, 刘东, 吴德成, 等. 双波长激光雷达探测典型雾霾气溶胶的光学和吸湿性质[J]. 中国激光, 2014, 41(1): 113001.
- [4] Zhao J L, Jiang H Z, Di J L. Recording and reconstruction of a color holographic image by using digital lensless Fourier transform holography [J]. Optics Express, 2008, 16(4): 2514-2519.
- [5] Wang Z F, Huang W, Li Z X, et al. Progress and prospects of fiber gas laser sources (I): based on stimulated Raman scattering [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(4): 0401008. 王泽锋, 黄威, 李智贤, 等. 光纤气体激光光源研究进展及展望(I): 基于受激拉曼散射[J]. 中国激光, 2021, 48(4): 0401008.
- [6] Huang W, Li Z X, Cui Y L, et al. Experimental research on stimulated Raman scattering of deuterium gas in anti-resonance hollow-core fibers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0101001. 黄威, 李智贤, 崔宇龙, 等. 反共振空芯光纤中氘气受激拉曼散射实验研究[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0101001.
- [7] Zhang P, Tian C L, Qiao Y, et al. Four wave mixing effect on simulated Raman scattering in single mode fiber [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(6): 061901. 张鹏, 田春林, 乔勇, 等. 单模光纤中四波混频对受激拉曼散射影响的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(6): 061901.
- [8] Cao K F, Huang J, Hu S X. Investigation of stimulated Raman scattering characteristics in D₂, H₂ and D₂/H₂ mixtures [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(3): 0319001. 曹开法, 黄见, 胡顺星. H₂、D₂ 及 H₂/D₂ 混合气体受激拉曼特性研究[J]. 光学学报, 2015, 35(3): 0319001.
- [9] Ye Z H, Lou Q H, Dong J X, et al. Multi-wavelength Raman frequency conversion in the mixture of CH₄ and H₂ [J]. Chinese Journal of Lasers, 2004, 31(6): 677-680. 叶震寰, 楼祺洪, 董景星, 等. 甲烷和氢气混合气体中的多波长拉曼转换[J]. 中国激光, 2004, 31(6): 677-680.
- [10] Collier P J, Unni S, Verghese S J, et al. Raman lidar measurements of tropospheric ozone [C] // Proceedings of the 5th Conference on Atmospheric Chemistry: Gases, Aerosols, and Clouds, February 12, 2003, Washington, DC. Boston: American Meteorological Society, 2003.
- [11] Nakazato M, Nagai T, Sakai T, et al. Tropospheric ozone differential-absorption lidar using stimulated Raman scattering in carbon dioxide [J]. Applied Optics, 2007, 46(12): 2269-2279.
- [12] Sunesson J A, Apituley A, Swart D P. Differential absorption lidar system for routine monitoring of tropospheric ozone [J]. Applied Optics, 1994, 33(30): 7045-7058.
- [13] Haner D A, McDermid I S. Stimulated Raman shifting of the Nd:YAG fourth harmonic (266 nm) in H₂, HD, and D₂ [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990, 26(7): 1292-1298.
- [14] Lou Q H, Yuan Y F, Wang Z J. Stimulated Raman scattering with cascade pumping in high pressure H₂ [J]. Acta Optica Sinica, 1985, 5(12): 1069-1073. 楼祺洪, 袁一风, 王之江. 高压氢中的级联泵浦受激喇曼散射[J]. 光学学报, 1985, 5(12): 1069-1073.
- [15] Huang W, Cui Y L, Li Z X, et al. Research on 1.7 μm fiber laser source based on stimulated Raman scattering of hydrogen in hollow-core fiber [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(5): 0514001. 黄威, 崔宇龙, 李智贤, 等. 基于空芯光纤中氢气受激拉曼散射的 1.7 μm 光纤激光光源研究[J]. 光学学报, 2020, 40(5): 0514001.
- [16] Krupa K, Baudin K, Parriaux A, et al. Intense stimulated Raman scattering in CO₂-filled hollow-core fibers [J]. Optics Letters, 2019, 44(21): 5318-5321.
- [17] Lavorel B, Millot G, Saint-Loup R, et al. Study of collisional effects on band shapes of the ν₁/2ν₂ Fermi dyad in CO₂ gas with stimulated Raman spectroscopy. I. rotational and vibrational relaxation in the 2ν₂ band [J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, 93(4): 2176-2184.
- [18] Hanna D C, Yuratich M A, Cotter D. Nonlinear optics of free atoms and molecules [M]. Heidelberg: Springer, 1979.
- [19] Choi Y S. Asymmetry of the forward and backward Raman gain coefficient at 1.54 μm in methane [J]. Applied Optics, 2001, 40(12): 1925-1930.
- [20] Fenner W R, Hyatt H A, Kellam J M, et al. Raman cross section of some simple gases [J]. Journal of the Optical Society of America, 1973, 63(1): 73-77.
- [21] Fouche D G, Chang R K. Relative Raman cross section for N₂, O₂, Co, CO₂, SO₂, and H₂S [J]. Applied Physics Letters, 1971, 18(12): 579-580.
- [22] Leng J, Sha G, Hua X, et al. Study of the

- competition between forward and backward stimulated Raman scattering in methane[J]. Applied Physics B, 2006, 82(3): 463-468.
- [23] Hua X Q, Leng J, Yang H P, et al. Effect of thermal defocusing on backward stimulated Raman scattering in CH₄ [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2006, 19(3): 193-196.
- [24] Chu Z P, Singh U N, Wilkerson T D. Multiple Stokes wavelength generation in H₂, D₂, and CH₄ for lidar aerosol measurements[J]. Applied Optics, 1991, 30(30): 4350-4357.
- [25] Bideau-Mehu A, Guern Y, Abjean R, et al. Interferometric determination of the refractive index of carbon dioxide in the ultraviolet region[J]. Optics Communications, 1973, 9(4): 432-434.
- [26] Li Z H, Liu D, Cai X L, et al. Multispectral Raman laser in CO₂ gas pumped by 532 nm laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0208003.
李仲慧, 刘栋, 蔡向龙, 等. 532 nm 激光抽运 CO₂ 气体的多光谱拉曼激光[J]. 中国激光, 2019, 46(2): 0208003.
- [27] Li Z H, Liu D, Cai X L, et al. Stimulated Raman scattering in carbon dioxide gas pumped by Nd:YAG laser at 1064 nm [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(3): 0308001.
李仲慧, 刘栋, 蔡向龙, 等. 1064 nm Nd:YAG 激光抽运二氧化碳气体中的受激拉曼散射[J]. 中国激光, 2018, 45(3): 0308001.
- [28] Takahashi E, Matsumoto Y, Kuwahara K, et al. Short Stokes pulse generation by mixed Raman gas [J]. Optics Communications, 1997, 136(5/6): 429-432.
- [29] Cai X L, Zhou C H, Zhou D J, et al. H₂ stimulated Raman scattering in a multi-pass cell with a herriott configuration[J]. Chinese Physics Letters, 2015, 32(11): 114207.
- [30] Liu D, Cai X L, Li Z H, et al. The threshold reduction of SRS in deuterium by multi-pass configuration [J]. Optics Communications, 2016, 379: 36-40.

Visible Broadband Raman Lasers of H₂:CH₄:CO₂ Gas Mixture Pumped by 532-nm Laser

Zheng Tiancheng^{1,3}, Cai Xianglong^{1,2}, Li Zhonghui¹, Shen Chencheng^{1,3}, Liu Dong¹,
Liu Jingbo^{1*}, Guo Jingwei^{1**}

¹Key Laboratory of Chemical Lasers, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, China;

²School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract

Objective Mixtures of H₂, CH₄, and CO₂ gases pumped using a 532-nm laser were studied as visible broadband Raman lasers to illuminate multispectral lasers. To conduct mixed-gas experiments, we must understand the Raman line-widths and gain coefficients of the three gases H₂, CH₄, and CO₂, which are critical for adjusting the ratio of these three gases. The optimization process for mixing H₂, CH₄, and CO₂ gases depends on two parameters: the input pump energy and the partial pressures of these gases. Notably, the most important step is to fully present the pressure- and pump energy-dependence of the Raman components of each order in H₂, CH₄, and CO₂ gases. We hope to achieve simultaneous outputs of some spectral lines with nearly equal conversion efficiencies by controlling the pressure ratio between the three gases during the experiment of mixing the three Raman-active gases.

Methods A schematic of the experiments used to study the multiwavelength Raman lasers generation using CH₄, CO₂, and H₂ gases and their mixture in a single Raman cell is shown in Fig. 1. The radiation source was Nd:YAG second harmonic at 532 nm, obtained from Beamtech Optronics Co., Ltd., with a spot diameter of ~8 mm, a divergence angle of less 1 mrad, and a pulse duration of 6 ns. All the experimental results were achieved at a fixed repetition frequency of 1 Hz. First, the pump beam was passed through a Pellin-Broca prism to avoid backward-shifted radiation. Then, it was focused using a lens L1 ($f = 1000$ mm) at the center of the 1.80-m long Raman cell. Thereafter, the pump and Stokes beams were recollimated at the exit of the cell window using the same lens L2 ($f = 1000$ mm) and dispersed via the same Pellin-Broca prism. Finally, the dichroic mirror was used to measure the

backward scattering.

Results and Discussions Fig. 3 presents the energy conversion efficiencies of the pump energy to various Raman components against the gas pressure fixed on the pump energy of 103 mJ for the H_2 , CH_4 , and CO_2 gases, respectively. There are clear differences in energy distribution among the multiple orders of Stokes and anti-Stokes scattering in each of the three gases. We explain the favored BS1 (the first Stokes in the backward direction) in CH_4 for the large ratio between the forward and backward gain coefficients. Further, the strongest high-order Stokes in H_2 can be observed owing to the biggest Raman gain. Four-wave mixing can play a considerable role in high pressure owing to the small wave vector mismatch in CO_2 . Notably, various Stokes components among the three gases at the low pressure of 0.5 MPa have similar features (Fig. 4): the conversion efficiencies for various Stokes components, especially for S1, will be stable at high pump energy. Fig. 5(a) shows that the conversion efficiencies of different Raman components vary with the pump energy for a mixture of 0.45 MPa CH_4 , 0.4 MPa CO_2 , and 0.3 MPa H_2 . We can obtain 13 spectral lines (Table 2), in which the 574-, 630-, 683-, and 771-nm lasers own nearly equal conversion efficiencies (6.5%–8%) at the high energy region above 180 mJ, and the 532-, 853-, and 954-nm lasers reach 14%, 2.1%, and 1.9% efficiencies, respectively. Compared with the individual gas, we found that CH_4 S1 (the first Stokes in the forward direction) yields the minimum threshold, followed by H_2 and CO_2 . Furthermore, the S1 conversion efficiency of CH_4 in the mixture is almost as good as that of the pure CH_4 gas, while the S2 conversion efficiency (the second Stokes in the forward direction) is approximately two times than that of S1 owing to the additional H_2 harming the BS1 in CH_4 . Compared with the unique H_2 gas, the decrease of S1 (683 nm) in the mixture is due to a new pump laser that generates 853-nm laser by pumping CH_4 , which will compete with the formation of S2 (954 nm) in H_2 , leading to the decrease of the 954-nm laser. More attention should be given to investigate specific competitive mechanisms in the mixture.

Conclusions In this paper, we have investigated the multispectral Raman system using H_2 , CH_4 , and CO_2 gases as Raman media. The high-order Stokes light in H_2 is the strongest among the three gases, especially S2. CH_4 has the strongest BS1, causing the fierce competition with forward Raman light. The effect of S2 produced via four-wave mixing in CO_2 gas is more obvious under high pressure. At low pressure, the conversion efficiency of each Stokes component (especially S1) of the three gases can reach saturation at high pump energy. We achieve the simultaneous outputs of 13 spectral lines, covering the wide visible spectral region by controlling the pressure ratio between different gases in the experiment of mixing the three Raman-active gases. A strong competition and interaction exist between the Raman-active gases in the mixture, especially between H_2 and CH_4 gases. Thus, we conclude that combining multiple gases using a single laser and a single Raman cell can produce multispectral Raman laser outputs. Similarly, using 355-nm or other short-wavelength lasers, rich spectra can be generated, which will have paramount applications in the fields of laser color display, biomedicine, underwater communications, and atmospheric detection.

Key words scattering; multi-spectral laser; stimulated Raman scattering; gas mixture; four-wave mixing

OCIS codes 290.5910; 190.4380; 140.3440