

LiNbO₃ 晶体的 CARS 谱和 CSRS 谱

钱士雄 李郁芬 金耀根 董耕发

(复旦大学物理系)

方俊鑫

(上海交通大学应用物理系)

提 要

我们采用半经典处理方法,讨论了 Polariton 引起的级联效应,得到了总的三阶非线性极化率的公式。在几个不同的波长,对 LiNbO₃ 及 BNN 晶体作了非共线偏振配置时 CARS 谱和 CSRS 谱的测量。利用理论公式对 LiNbO₃ 的实验结果进行拟合,从而求得了晶体的双光子吸收系数。

一、引 言

频率为 ω_i 及 ω_s 的两束激光同时射到样品上,当频率差 $(\omega_i - \omega_s)$ 等于样品相应的喇曼激活频率 ω_r 、且波矢量 k 满足一定的关系时,就会在频率 $(2\omega_i - \omega_s)$ 或 $(2\omega_s - \omega_i)$ 处出现很强的光信号。这种效应就是相干反斯托克斯喇曼散射或相干斯托克斯喇曼散射,简称为 CARS 或 CSRS^[1]。

CARS 技术在七十年代已得到多方面的应用,它已广泛地用于研究固体、气体和液体的非线性光谱和相应的非线性极化率。在固体研究方面,已经对 InSb、GaP 和 CuCl 等多种晶体进行测量^[2,3],并求得了非线性光学常数。Wynne 曾对 LiNbO₃ 晶体作过测量^[4],他用共线装置测量了 E 支振动的 CARS 谱。

我们对 LiNbO₃、BNN 等非中心对称晶体相应的三阶极化率作了讨论,并且测量了它们的 CARS 谱及 CSRS 谱,由拟合得到了晶体的非线性光谱数据。

二、基本 原 理

三阶非线性光学效应所产生的信号大小取决于总的非线性极化强度。它包括直接混合与级联效应两部分。

1. 直接混合

由入射光场直接混合产生的非线性极化强度与入射光场的关系为 $P = \chi^{(3)}:EEE$, 其中 $\chi^{(3)}$ 是三阶非线性极化率。对于 CARS 过程,在只有两个不同频率的入射场情况下, $\chi^{(3)}$ 可写为

$$\chi_{ijk}^{(3)}(-\omega_s, \omega_l, \omega_l, -\omega_s) = \sum_{n, n', n''} \frac{N}{3! \hbar^3} \left[\frac{P_{0n'}^i P_{n'n}^j P_{n'n''}^k P_{n''0}^l}{(\omega_{n'g} - \omega_l - i\Gamma_{n'g})(\omega_{n'g} - \omega_l + \omega_s - i\Gamma_{n'g})(\omega_{n'g} - \omega_{ns} - i\Gamma_{n'g})} + \dots \right], \quad (1)$$

其中 $\sum_{n, n', n''}$ 表示对不同的能级求和, N 是单位体积中的基团数, $\Gamma_{nn'}$, $\omega_{nn'}$ 分别为相应于 $|n\rangle$ 态和 $|n'\rangle$ 态的弛豫常数和频率间隔, $\omega_{nn'} = (E_n - E_{n'})/\hbar$, p 是偶极矩。

在我们测量的 CARS 和 CSRS 的情况, 主要存在的共振效应有两种, 当 $(\omega_l - \omega_s)$ 接近于 ω_σ 时, $\chi^{(3)}$ 中具有 $(\omega_{rg} - \omega_l + \omega_s - i\Gamma_{rg})$ 因子的项会得到增强, 其中 $\omega_{rg} = \omega_\sigma$, 这是 $\chi^{(3)}$ 中的喇曼散射项(RS)。而当 $2\omega_l$ 或 $2\omega_s$ 接近于物质的电子能级间隔时, 也可以有相应的共振项, 这是 $\chi^{(3)}$ 中的双光子吸收项(TPA)。

考虑到以上两种共振, 对 $\chi^{(3)}$ 的一般表达式加以简化, 则对 CARS 有

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(3)}(-\omega_s, \omega_l, \omega_l, -\omega_s) &= \chi_{NR} + \sum_r \frac{2N}{3! \hbar^3} \cdot \frac{1}{\omega_{rg} - \omega_l + \omega_s - i\Gamma_{rg}} \sum_{n, n'} \left(\frac{P_{0n'}^i P_{n'r}^j}{\omega_{n'g} - \omega_{ns}} + \frac{P_{0n'}^j P_{n'r}^i}{\omega_{n'g} + \omega_l} \right) \left(\frac{P_{rn}^j P_{n0}^k}{\omega_{ng} + \omega_s} + \frac{P_{rn}^k P_{n0}^j}{\omega_{ng} - \omega_l} \right) \\ &+ \sum_r \frac{2N}{3! \hbar^3} \cdot \frac{1}{\omega_{rg} - 2\omega_l - i\Gamma_{rg}} \sum_{n, n'} \left(\frac{P_{0n'}^i P_{n't}^k}{\omega_{n'g} - \omega_{ns}} + \frac{P_{0n'}^k P_{n't}^i}{\omega_{n'g} - \omega_s} \right) \cdot \frac{P_{in}^j P_{n0}^l}{\omega_{ng} - \omega_l}. \end{aligned} \quad (2)$$

对 CSRS 有

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(3)}(-\omega_0, \omega_s, \omega_s, -\omega_l) &= \chi_{NR} + \sum_r \frac{2N}{3! \hbar^3} \cdot \frac{1}{\omega_{rg} - \omega_l + \omega_s + i\Gamma_{rg}} \sum_{n, n'} \left(\frac{P_{in}^i P_{n'g}^j}{\omega_{n'g} - \omega_s} + \frac{P_{in}^j P_{n'g}^i}{\omega_{n'g} + \omega_0} \right) \left(\frac{P_{0n'}^k P_{n'r}^l}{\omega_{ng} - \omega_l} + \frac{P_{0n'}^l P_{n'r}^k}{\omega_{ng} + \omega_s} \right) \\ &+ \sum_r \frac{2N}{3! \hbar^3} \cdot \frac{1}{\omega_{rg} - 2\omega_s - i\Gamma_{rg}} \sum_{n, n'} \left(\frac{P_{0n'}^k P_{n't}^l}{\omega_{n'g} - \omega_l} + \frac{P_{0n'}^l P_{n't}^k}{\omega_{n'g} - \omega_0} \right) \cdot \frac{P_{in}^i P_{n0}^j}{\omega_{ng} - \omega_s}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\omega_{ns} = 2\omega_l - \omega_s$, $\omega_0 = 2\omega_s - \omega_l$ 。 \sum_r 和 $\sum_{n, n'}$ 表示对喇曼共振和双光子吸收共振能级求和。

(2) 和 (3) 式中, χ_{NR} 都相应于非共振项, 第二项则是喇曼散射项, 第三项为双光子吸收项。

考虑到喇曼张量元 $\alpha_{ij,\sigma}^{(1)}$ 有公式

$$\alpha_{ij,\sigma}^{(1)} = \sum_n \left[\frac{P_{in}^j P_{n0}^i}{E_{n0} + \hbar\omega_s} + \frac{P_{in}^i P_{n0}^j}{E_{n0} - \hbar\omega_l} \right] \cdot \left(\frac{2\omega_\sigma}{\hbar} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

如果忽略 $\alpha_{ij,\sigma}^{(1)}$ 对频率的依赖关系, 再将 $\chi^{(3)}$ 中有关的项迭加并作适当的简化, 可以将(2)式写为

$$\chi_{ijk}^{(3)} = \chi_{NR} + \chi_{TPA} + \sum_\sigma \frac{N}{3} \cdot \frac{\alpha_{ij,\sigma}^{(1)} \alpha_{jk,\sigma}^{(1)}}{\omega_\sigma^2 - (\omega_l - \omega_s)^2 - i2\Gamma\Delta\omega}. \quad (5)$$

2. 级联效应

对于非中心对称晶体而言, 在这种晶体中存在二阶非线性效应, 而且由于光场和格波场的耦合作用, 在晶体中产生了相应的耦合态, 这样, 它会对频率为 ω_{ns} (或 ω_0) 的非线性极化产生一个级联贡献。在考虑信号场时, 必须计及级联效应的作用。这时要求出 ω_l 与 ω_s 场经混合产生的派生场 $E(\omega_l - \omega_s)$, 它可以从二阶非线性极化强度 $P^{(2)}$ 及根据波动方程求得, 在晶体的主轴方向, 有

$$E_i(\Delta\omega) = \frac{4\pi N}{k^2 c^2 / (\Delta\omega)^2 - \epsilon_i} \left[\sum_\sigma \frac{\mu_{i\sigma} \alpha_{ijk}^{(1)}}{\omega_\sigma^2 - (\Delta\omega)^2 - i2\Gamma\Delta\omega} + 2\beta_{ijk} \right] E_j(\omega_l) E_k(-\omega_s), \quad (6)$$

其中 ϵ_i 是主轴 i 向的介电常数, $\mu_{i\sigma}$ 是 σ 模的有效电荷, β_{ijk} 是二阶原子极化率, $k = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s|$, $\Delta\omega = \omega_i - \omega_s$.

这个派生场 $E(\Delta\omega)$ 可以再与晶格振动及 $E(\omega_i)$ 场混合而得到频率为 ω_{as} 的极化强度, 这部分就是级联效应的贡献.

8. 总的信号强度

将直接混合与级联效应两部分极化强度相加, 即可求得总的非线性极化强度为

$$P_i^{(3)}(\omega_{as}) = \chi_{ijjk}^T E_j(\omega_i) E_j(\omega_i) E_k(-\omega_s), \quad (7)$$

其中, 对 CARS 总的非线性极化率为

$$\begin{aligned} \chi_{ijjk}^T = & \chi' + i\chi'' + \sum_{\sigma} \frac{N\alpha_{ij\sigma}^{(1)}\alpha_{jk\sigma}^{(1)}}{\omega_{\sigma}^2 - (\Delta\omega)^2 - i2\Gamma\Delta\omega} + \frac{4\pi}{k^2 c^2 / (\Delta\omega)^2 - \epsilon_m} \\ & \times \left[\sum_{\sigma} \frac{N\mu_{m\sigma}\alpha_{jk\sigma}^{(1)}}{\omega_{\sigma}^2 - (\Delta\omega)^2 - i2\Gamma\Delta\omega} + \chi_{mjk}^{(2)} \right] \left[\sum_{\sigma} \frac{N\mu_{i\sigma}\alpha_{ij\sigma}^{(1)}}{\omega_{\sigma}^2 - (\Delta\omega)^2 - i2\Gamma\Delta\omega} + \chi_{imj} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

其中已将 $(\chi_{NR} + \chi_{TPA})$ 合并写为 $(\chi' + \chi'')$ 形式.

对于 CSRS, 则推导也与上式类似, 不过这时分母中 Γ 因子项的符号发生变号.

从 $P_i^{(3)}(\omega_{as})$ 出发, 并且鉴于激光束的方向性很好, 则在平面波近似下, 可以由场方程求得所产生的信号强度为

$$I = a |\chi^T|^2 I_i^2 I_s^2 \left[\frac{\sin(\Delta k \cdot l_e / 2)}{\Delta k \cdot l_e / 2} \right]^2, \quad (9)$$

其中 $\Delta k = |\mathbf{k}_{as} - 2\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_s|$ 是波矢失配量, l_e 是晶体的有效作用长度. 可以看到 I 与入射光场 I_i 的平方, I_s 以及极化率模的平方 $|\chi^T|^2$ 成正比.

三、实验装置

测量用的装置如图 1 所示, 其中 BS 为分束板; M_1 、 M_2 为反射镜; L_1 、 L_2 为透镜; S 为样品; A 为分析器; D 为光阑; PMT 为光电倍增管; SD 为光电管. 实验中采用由油浸型

氮分子激光器所泵浦的两台染料激光器作为光源. 氮分子激光器的峰值输出功率为 250 kW, 重复频率为 5 pps.

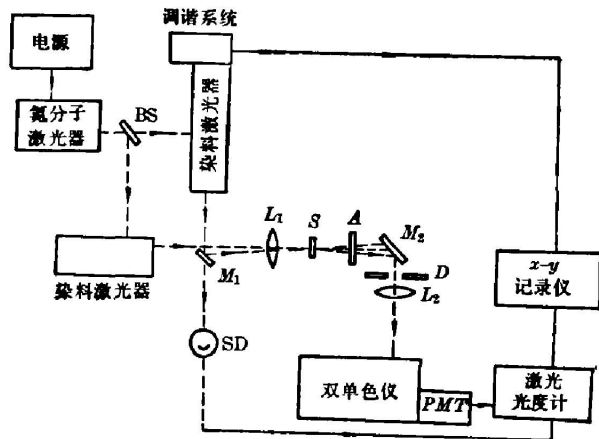


图 1 CARS 实验装置

Fig. 1 CARS experimental arrangement

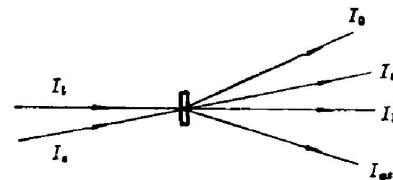


图 2 CARS 和 CSRS 信号在空间的分离

Fig. 2 The spatial distribution of CARS and CSRS signal

染料激光器采用 Häcch 型结构和横向泵浦。所用的染料有四甲基伞形酮、若丹明 6G 和若丹明 B, 可工作的波长范围分别为 4700~5300 Å、5650~6020 Å 和 5950~6400 Å。染料激光器中采用 1200 lines/mm 的光栅。输出功率为 1~2 kW 左右, 带宽窄于 0.4 Å, 腔内放有偏振片。

两束激光由透镜 L_1 聚焦于样品上, 所产生的光信号经空间光阑和检偏器, 通过透镜 L_2 聚在双单色仪的狭缝上, 由光电倍增管接收, 经激光光度计 (Baxcar) 积分处理, 在记录仪上即可获得谱图。在我们的实验中, 调谐 ω_s 光束, 保持 ω_i 频率不变, 以得到 CARS 光谱; 而调谐 ω_i 光束, 保持 ω_s 频率不变可得到 CSRS 光谱。由于波矢量守恒的要求, CARS 光谱和 CSRS 光谱在空间是分离的, 如图 2 所示。

为了消除荧光背景的影响, 我们在一种染料调谐范围的短波边采用 CARS 谱进行测量, 在它的长波边则采用 CSRS 谱, 这样可以大大减小背景, 提高信噪比。

四、结 果

1. 位相匹配

LiNbO₃ 是负单轴晶体, 我们根据它的折射率数据, 由最小二乘法拟合求得非常光与常光的折射率公式。对 CARS 谱, 根据位相匹配的 k 矢量守恒条件 $2k_i - k_s = k_{\omega_s}$, 可以知道, 位相匹配角 θ 满足

$$\cos \theta = \frac{4n_i^2 \omega_i^2 + n_s^2 \omega_s^2 - n_{\omega_s}^2 \omega_s^2}{4n_i n_s \omega_i \omega_s}, \quad (10)$$

其中 n_i 、 n_s 和 n_{ω_s} 分别是晶体在 ω_i 、 ω_s 和 ω_{ω_s} 处的折射率, 利用 (10) 式可以求得不同 $\Delta\omega$ 时的 θ 。例如对 LiNbO₃ 的 e 光, 在 $\Delta\nu = 400 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = \Delta\omega/2\pi C$) 时, 求得 $\theta \sim 0.0126 \text{ rad}$, 与实验结果很好一致。

2. 晶体的 CARS 谱及 CSRS 谱

LiNbO₃ 晶体属 R3C 空间群, 对应于 3m 点群。它共有 27 个光学支晶格振动, 分别对应于三种对称类。其中 A_1 对称类有 4 支, E 对称类有 9 支, 它们都是红外与喇曼激活的, 而 B_1 对称类是红外与喇曼均不激活的^[5]。

根据 LiNbO₃ 晶体的对称性, 可以知道在某些偏振配置能观察到 CARS 谱和 CSRS 谱, 表 1 列出其中的一些。如 $x(zzzz)xy$ 的偏振配置, 括号中的 (zzzz) 是相应的 $\chi^{(3)}$ 的脚码, 括号前的 x 表示 k_i 的方向, 括号后的 xy 表示 k_s 所处的平面。

从表 1 可知, $x(zzzz)xy$ 对应于 $A_1(TO)$ 支的晶格振动, 它的 CARS 谱如图 3 所示。在测量范围 200~650 cm^{-1} 中, 可以看到三个清晰的峰, 它们的位置在 275 cm^{-1} 、333 cm^{-1} 和 520 cm^{-1} , 其中 275 cm^{-1} 和 333 cm^{-1} 与一般的 90° 散射的喇曼峰位置一致。

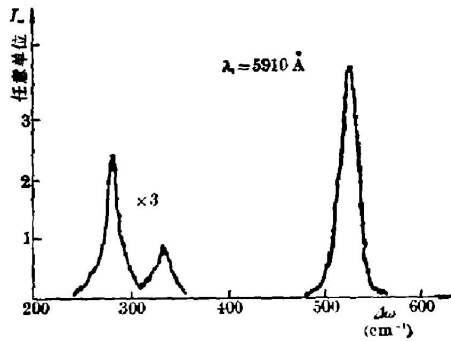
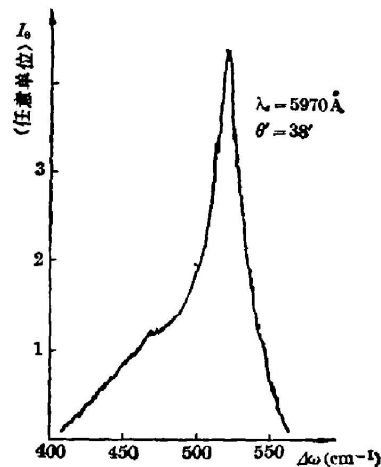
520 cm^{-1} 峰的产生是因为在我们的测量配置中, 两个光束以小角度相交, 这时相应于前向散射。由于前向散射对应格波场较小的 k 矢量, 因此这正是 Polariton 所在的区域, 频率随波矢量的值变化很大, 呈现强的色散关系, $A_1(TO)$ 支的色散关系为

$$k^2 C^2 / (\Delta\omega)^2 = \epsilon_{11}(\omega), \quad (11)$$

其中 ϵ_{11} 是非常光的介电常数。在 A_1 支振动的 90° 散射谱中有一个 637 cm^{-1} 峰, 因为这个

表 1 LiNbO₃ 的一些实验偏振配置Table 1 Some experimental polarization configuration of LiNbO₃

样品通光方向	偏 振 配 置	θ	晶格振动方向	振 动 支
x	$x(zzzz)xy$	$0\sim 2^\circ$	z	$A_1(TO)$
	$x(yyyy)xy$	$0\sim 2^\circ$	y, z	混 合
	$x(zzzz)xz$	$0\sim 2^\circ$	z	A_1
	$x(yyyy)xz$	$0\sim 2^\circ$	y, z	混 合
z	$z(xxxx)zy$	$0\sim 2^\circ$	y, z	混 合
	$z(xyxx)zy$	$0\sim 2^\circ$	x	$E(TO)$
	$z(yxxy)zy$	$0\sim 2^\circ$	x	$E(TO)$

图 3 LiNbO₃ 的 $x(zzzz)xy$ 配置 CARS 谱Fig. 3 The CARS spectrum of LiNbO₃ in the $x(zzzz)xy$ configuration图 4 520 cm⁻¹ 峰的 CSRS 谱Fig. 4 The CSRS spectrum of a peak at 520 cm⁻¹

振动模有很大的振子强度,所以在前向散射时,频率明显移向低频区。从(8)式可以看到,最后一项有一个分母因子,它在频率满足色散关系时有最小值,于是产生很强的光信号。这正是 520 cm⁻¹ 峰的起源。

对 CSRS 谱,也可根据位相匹配的 k 矢量守恒条件求得相应的位相匹配角。测得的 520 cm⁻¹ 峰的 CSRS 谱如图 4 所示,它与 CARS 谱强度相近,这是因为此峰在 CSRS 谱时的 χ^T 与 CARS 谱时的 χ^T 中的对应项是类似的,而光信号的大小又正比于 χ^T 模的平方。

我们也测量了 BNN 晶体的 CARS 谱和 CSRS 谱。它在 520 cm⁻¹ 附近也有一个强峰。与 90° 散射谱的比较表明,这个峰也相应于晶体内部 Polariton 的共振激发。

3. 双光子吸收项的存在与干涉效应

从上面的讨论知道,在 χ^T 公式中,除了与喇曼散射有关的项以外,还存在着 $\chi' + i\chi''$ 。当 $2\omega_1$ (或 $2\omega_2$) 趋近于晶体的电子吸收频率时,可以产生很强的双光子吸收作用,即较大的 χ' 和 χ'' 。在 4700~6300 Å 波长范围中, $2\omega_1$ (或 $2\omega_2$) 都已处在 LiNbO₃ 晶体的价带和导带

之间的带间吸收区域,这时双光子吸收效应相当显著。它与(8)式的其他几项之间会产生迭加。由于迭加的结果,谱线的形状和大小会发生变化,这就是干涉效应。计算表明, χ' 主要影响光信号峰的色散形状,而 χ'' 则主要影响峰的大小。

在光谱中存在一个明显的背景,即在喇曼光信号峰之外,也有很大的强度,这正是由双光子吸收项引起的^[6]。在不同的波长区域,由于双光子吸收效应的强弱不同,引起的背景以及与喇曼散射项之间的干涉也不同,得到的光谱也有明显的差异。图5中画出了在 $\lambda_1=4720 \text{ \AA}$ 和 $\lambda_1=5710 \text{ \AA}$ 时的 CARS 谱,可以看到在 $\lambda_1=4720 \text{ \AA}$ 时的双光子吸收效应要强。

根据在不同的波长处测得的 CARS 和 CSRS 谱,我们利用公式(8)和(9)以及已有的喇曼数据对它进行拟合,由此可以求得晶体的双光子吸收数据。拟合中主要采用的是 520 cm^{-1} 峰处的谱,拟合的结果如图6所示。

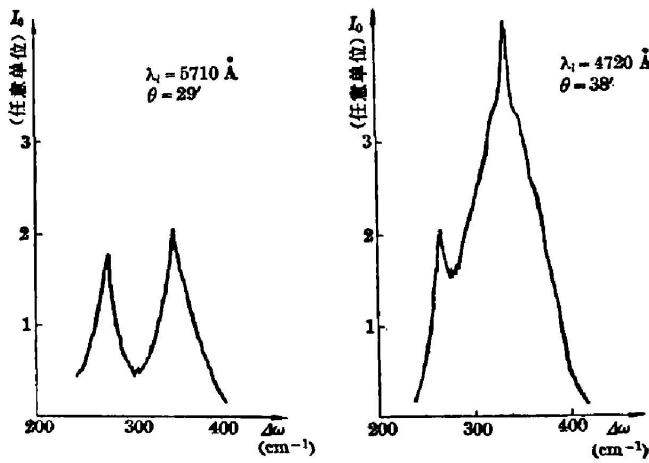


图5 不同的 λ_1 时,双光子吸收对 CARS 谱的影响
Fig. 5 The effect of two-photon absorption on CARS spectral at two different wavelengths

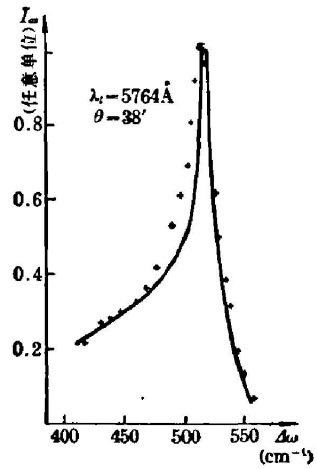


图6 光谱的拟合
Fig. 6 Spectral fitting

因为 $\omega_{as} \gg (\omega_l - \omega_s)$, 所以有 $\chi^{(3)}(-\omega_{as}, \omega_l, \omega_l, -\omega_s) \sim \chi^{(3)}(-\omega_l, \omega_l, \omega_l, -\omega_l)$ 。从而求得 χ'' 值,通过公式 $\alpha_T = 8\pi^2 k_0 \chi'' / n^3 C$ 就可求得双光子吸收系数 α_T 。表2给出了求得的 χ'' 和 α_T 数据。可以看到, LiNbO₃ 晶体在蓝波段有较大的双光子吸收;而在黄橙波段, α_T 明显下降。这是因为 LiNbO₃ 的带间吸收边处在 30000 cm^{-1} 处,而在吸收边的短波边,吸收会继续增大。在蓝区的 4720 \AA 处,两个光子的总能量为 5 eV ,这时双光子吸收的增强与由

表2 LiNbO₃ 的 χ''_{xxxx} 和 α_T 数据

Table 2 Values of χ''_{xxxx} and α_T of LiNbO₃ at several wavelengths

$\lambda_1(\text{\AA})$	4720	5747	5764	5970	5988	6024	6211	6250
$\chi''_{xxxx}(10^{-12}\text{esu})$	1.53 ± 0.60	0.59 ± 0.30	0.59 ± 0.25	0.85 ± 0.35	0.59 ± 0.27	0.61 ± 0.20	0.47 ± 0.22	0.70 ± 0.20
$\alpha_T(10^{-3}\text{cm/mW})$	1.01	0.35	0.34	0.47	0.33	0.33	0.25	0.37

其他测量得到的信号增强相吻合。测得的数据与根据双光子吸收系数的公式所作的估算也很好一致。

我们的讨论和测量表明, CARS 谱和 CSRS 谱中的喇曼散射项与双光子吸收等项之间存在着干涉效应。利用测量到的光信号谱可以经拟合而求得双光子吸收等非线性光学参数。它可以提供作为研究物质的电子能带结构的一个有效方法。

参 考 文 献

- [1] W. M. Tolles *et al.*; *Appl. Spectrosc.*, 1977, **31**, No. 4 (Jul), 253.
- [2] M. D. Levenson, N. Bloembergen; *Phys. Rev.*, 1972, **B6**, No. 10 (Nov), 3962.
- [3] M. D. Levenson, N. Bloembergen; *Phys. Rev.*, 1974, **B10**, No. 10 (Nov), 4447.
- [4] J. I. Wynno; *Phys. Rev. Lett.*, 1972, **29**, No. 10 (Sep), 652.
- [5] I. P. Kaminov, W. D. Johnston; *Phys. Rev.*, 1967, **160**, No. 3 (Aug), 519.
- [6] M. Shimizu, R. Igarashi; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 2 (Jul), 612.

The CARS and CSRS spectra of LiNbO₃ crystal

QIAN SHIXIONG LI YUFEN JIN YAOGEN AND DONG GENFA
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

FANG JUNXIN
(Department of Applied Physics, Shanghai Jiao-Tong University)

(Received 21 March 1982)

Abstract

The cascade effect produced by polariton in CARS spectra of crystals without center of inversion is discussed. An expression for total third-order susceptibility is derived. CARS and CSRS spectra of LiNbO₃ and BNN crystals are measured with the non-collinear polarization configuration at some pumping wavelengths. By fitting the experimental results with theoretical expression two-photon absorption coefficients of LiNbO₃ crystal are obtained.