

相干喇曼散射光谱中干涉效应 及偏振特性的研究

钱世雄 董耕发 李郁芬 金耀根
(复旦大学物理系)

提 要

本文测量了苯及一些苯衍生物在不同偏振配置下的相干喇曼谱(CARS和CSRS),分析了喇曼共振与双光子吸收共振的干涉作用对光谱线型的影响以及喇曼模的偏振特性与分子振动对称性的关系。

CARS(相干反斯托克斯喇曼散射)和CSRS(相干斯托克斯喇曼散射)是基于三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的四光子混合过程,在此过程中除存在非共振项外,往往还存在双光子吸收共振项,它们与喇曼共振项之间会产生干涉,从而引起光谱线型的变化。研究这种干涉效应不仅有助于对喇曼谱图的正确分析,而且利用这种干涉效应并采用偏振技术还可以从相干喇曼光谱的测量中获得有关物质结构和特性的更为丰富的信息,例如早期就有对材料非共振电子极化率的测量,近期更有对晶体各种取向的双光子吸收特性研究的报道^[1]。本文测出了一些液体在不同偏振配置下的相干喇曼谱,从理论和实验上着重分析讨论了喇曼共振与双光子吸收共振的干涉作用对光谱线型的影响以及喇曼模的偏振特性与分子振动对称性的关系。

实验采用以氮分子激光泵浦的两台染料激光器为光源的典型CARS装置^[2]。在用作泵浦光束及斯托克斯光束(或反斯托克斯光束)的染料激光器的腔内以及接收信号光束的单色仪入缝前均放置有偏振器以便进行不同偏振配置下的测量。由于CARS与CSRS都必须满足位相匹配关系,在测量对象为液体或固体时,CARS与CSRS信号光束在空间是分开的。在测量时只要将单色仪转动到对准不同信号光束的位置,就可分别接收到CARS和CSRS信号。利用此装置我们对苯及几种苯的衍生物的相干喇曼散射与双光子吸收的干涉效应以及它们的一些喇曼模的偏振特性进行了研究。

一、干涉效应

由光束 ω_1 及 ω_2 产生 $\omega_3=2\omega_1-\omega_2$ 的非线性过程中存在着许多通道。在喇曼共振与双光子吸收共振同时存在的情况下,将与之相应的通道的贡献分别归并,可将对各向同性液体介质的非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 表示为

$$\chi^{(3)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \chi_{NR}^{(3)} + \chi_N^{(3)} + \chi_R^{(3)}, \quad (1)$$

式中右边三项依次为非共振项,双光子吸收及喇曼项。

为简单起见, 我们只讨论一个喇曼共振模及一个双光子吸收共振能级起主要作用的情况, 这时有

$$\chi^{(3)} = \chi_{NR}^{(3)} + \frac{T}{\omega_{tg} - 2\omega_1 - i\Gamma_{tg}} + \frac{R}{\omega_{rg} - \Delta\omega - i\Gamma_{rg}}, \quad (2)$$

其中 $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$; $\omega_{tg} = \frac{E_t - E_g}{\hbar}$ 及 $\omega_{rg} = \frac{E_r - E_g}{\hbar}$ 分别为双光子吸收跃迁和喇曼共振模的频率; Γ_{tg} 及 Γ_{rg} 分别为两者相应的弛豫常数; T , R 为包括有关矩阵元和其余频率因子的相应于双光子吸收及喇曼共振的量。

总的信号强度正比于三阶极化率模的平方, 即有

$$I \propto |\chi^{(3)}|^2 = \left| \chi_{NR}^{(3)} + \frac{T}{\omega_{tg} - 2\omega_1 - i\Gamma_{tg}} + \frac{R}{\omega_{rg} - \Delta\omega - i\Gamma_{rg}} \right|^2,$$

一般可认为 $\chi_{NR}^{(3)}$ 是实数。

如果双光子共振吸收很强, 可以略去 $\chi_{NR}^{(3)}$ 项, 上式变为

$$\begin{aligned} I &\propto \left| \frac{T}{\Delta' - i\Gamma_{tg}} + \frac{R}{\Delta - i\Gamma_{rg}} \right|^2 \\ &= \frac{T^2}{\Delta'^2 + \Gamma_{tg}^2} + \frac{2TR\Delta\Delta'}{(\Delta'^2 + \Gamma_{tg}^2)(\Delta^2 + \Gamma_{rg}^2)} + \frac{2TR\Gamma_{tg}\Gamma_{rg}}{(\Delta'^2 + \Gamma_{tg}^2)(\Delta^2 + \Gamma_{rg}^2)} + \frac{R^2}{\Delta^2 + \Gamma_{rg}^2}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中

$$\Delta = \omega_{rg} - \Delta\omega; \quad \Delta' = \omega_{tg} - 2\omega_1.$$

可以看到, 由于存在双光子吸收共振, 这时产生的信号中包括一个依赖于 ω_1 的常数项 (因在 CARS 测量中一般 ω_1 固定), 这是 (3) 式右边第一项。最后一项为具有洛仑兹线型的通常的喇曼部分。中间两项则是双光子吸收与喇曼共振相干涉的部分。其中 (3) 式第二项造成 CARS 谱线的色散特性, 此色散项的大小取决于 TR 乘积及 Δ' , 色散的趋向则决定于 Δ' 的正负。(3) 式第三项具洛仑兹型。当 $2\omega_1$ 处在双光子吸收峰附近时, 则喇曼共振峰可能显示较强的色散性。

如果入射光场的频率远离双光子吸收共振区, 则需要计及 $\chi_{NR}^{(3)}$ 项与喇曼项的干涉, 这时有

$$I \propto \left| \chi_{NR}^{(3)} + \frac{R}{\Delta - i\Gamma_{rg}} \right|^2 = (\chi_{NR}^{(3)})^2 + \frac{2R\chi_{NR}^{(3)}\Delta}{\Delta^2 + \Gamma_{rg}^2} + \frac{R^2}{\Delta^2 + \Gamma_{rg}^2}. \quad (4)$$

可见这时在 CARS 谱中信号峰也具有色散性, 主要表现在第二项, 它反映了 $\chi_{NR}^{(3)}$ 与喇曼项间的干涉。由于 $\chi_{NR}^{(3)}$ 一般较小, 所以色散不明显, 但在许多样品中都已测到此项的贡献。

CSRS 与 CARS 过程三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的表示式的区别只是 Γ_{rg} 因子前的符号相反。因此在 CSRS 过程中, 式 (3) 的第三项将是负值, 也即具有洛仑兹线型的最后两项符号相反。如果双光子吸收足够强, 喇曼峰的强度要变小, 甚至会出现负峰^[3]。

图 1 至图 3 是苯的 CARS 和 CSRS 谱。可以看到, 当 ω_1 为 20750 cm^{-1} (对应于苯的 ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ 的双光子吸收频率) 时, 在 CARS 谱中 1178 cm^{-1} 喇曼模与双光子吸收的干涉十分明显, 致使喇曼峰由洛仑兹型变为色散型。在此实验条件下, 1178 cm^{-1} 喇曼峰的幅度与双光子吸收产生的信号的幅度相近。对于 992 cm^{-1} 喇曼模, 也能观察到其与双光子吸收的干涉, 但由于该喇曼信号的强度远大于双光子吸收产生信号的强度, 喇曼峰的线型仍呈现较强的洛仑兹型, 仅在高频一侧可见到干涉产生的下凹。由此可见, 当喇曼共振与双光子吸收共振的信号强度相近时, 干涉效应最为明显而易于观察, 与对 $\chi^{(3)}$ 的分析结果相符。实验表

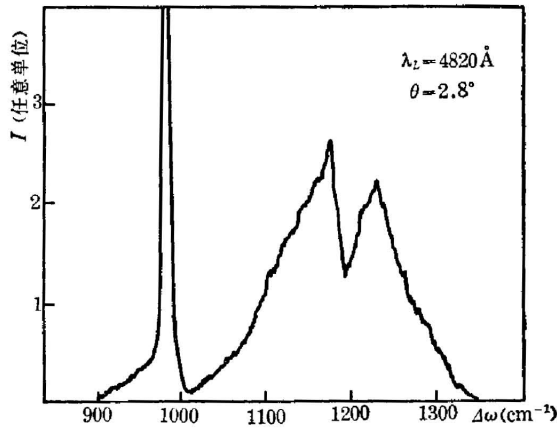


图1 苯的CARS谱中1178 cm⁻¹喇曼模与双光子吸收的干涉效应

Fig. 1 The interference effect of Raman mode 1178 cm⁻¹ and two-photon absorption in the CARS spectrum of benzene

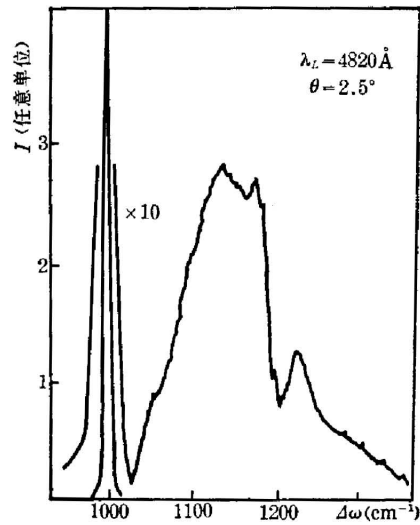


图2 苯的CSRS谱中1178 cm⁻¹喇曼模与双光子吸收的干涉效应

Fig. 2 The interference effect of Raman mode 1178 cm⁻¹ and two-photon absorption in the CSRS spectrum of benzene

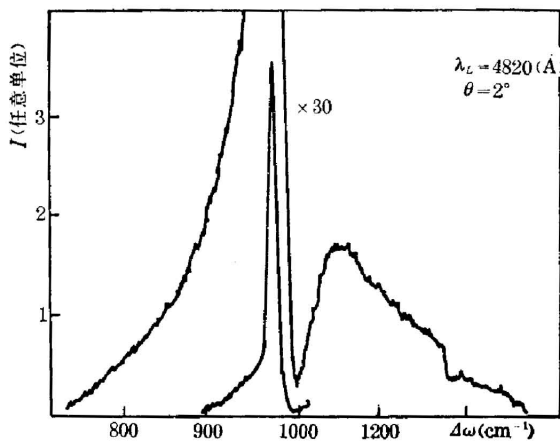


图3 苯的CARS谱中992 cm⁻¹喇曼模与双光子吸收的干涉效应

Fig. 3 The interference effect of Raman mode 992 cm⁻¹ and two-photon absorption in the CARS spectrum of benzene

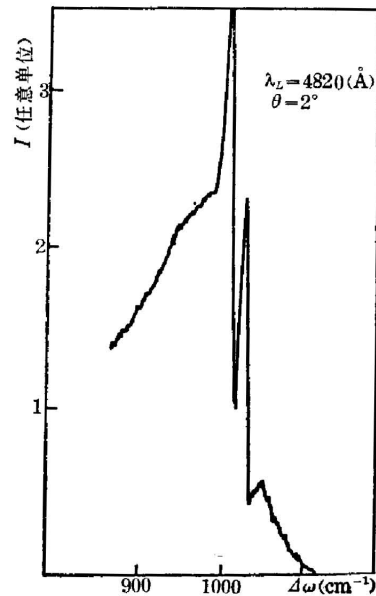


图4 碘苯的偏振CARS谱

Fig. 4 The CARS spectrum of iodobenzene

明,当双光子吸收项和非共振项都比较小时,CARS和CSRS谱是很相似的。但当存在较强的双光子吸收时,则可能会由于前面所分析的干涉情况的不同而使谱图呈现很不相同的情况。例如,M. Shimizu等^[3]在蒽单晶的CSRS谱中观察到许多喇曼模的信号均以负峰形式出现,与相应的CARS谱不同。

我们还对氟苯、氯苯、碘苯和硝基苯等样品进行了测量,同样也观察到了明显的干涉效

应。图 4 中碘苯的两个极为靠近的喇曼模与双光子吸收的干涉所引起的线型变化清晰可辨。

双光子吸收的存在影响或甚至改变了喇曼谱图的形状。显然,如不加以仔细分析可能会由于迷惑而导致对谱图的误解。还需指出,双光子吸收产生的信号强度反应不随 ω_2 的调谐的改变,但在我们测得的谱图上却表现为宽度达数百 cm^{-1} 的信号带,其原因主要在于双光子吸收也要受到位相匹配的限制,实验中确可观察到信号带的峰值位置随位相匹配的改变而移动。图中的 θ 即为实验中的匹配角。通过双光子吸收与喇曼共振的干涉可以研究物质的双光子吸收特性^[4]。

二、偏振特性

与 CARS 相联系的三阶非线性极化率 $\chi_{ijk}^{(3)}$ 与喇曼张量元 $\alpha_{ij,\sigma}$ 有如下关系:

$$\chi_{ijk}^{(3)} \propto \frac{N}{\omega_{rg} - \omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{rg}} \alpha_{ij,\sigma} \alpha_{jk,\sigma} \quad (5)$$

其中 i, j, k 都表示实验室坐标系中的方向。对不同的振动模 $\alpha_{ij,\sigma}$ 是不同的,它取决于振动模的对称类以及相应的矩阵元,所以在 CARS 谱中,不同的喇曼模就有不同的偏振特性。

从喇曼散射理论可知,在液体介质中,所观察到的信号是对分子各种取向统计平均的结果。相应的喇曼退偏振度 ρ_{RS} 为^[5]

$$\rho_{RS} = \frac{(\overline{\alpha'_{ij,\sigma}})^2}{(\overline{\alpha'_{ii,\sigma}})^2} = \frac{3r'^2}{45a'^2 + 4r'^2} \quad (6)$$

其中 a', r' 分别为分子的喇曼极化率导数的各向同性成分和各向异性成分,它们分别为

$$a' = \frac{1}{3}(\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}),$$

$$r'^2 = \frac{1}{2} \{(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2 + 6(\alpha'_{xy}{}^2 + \alpha'_{yz}{}^2 + \alpha'_{zx}{}^2)\} \quad (7)$$

而在 CARS 谱中,两种不同的偏振配置 $(iiii)$ 和 $(ijji)$ 所对应的信号分别为

$$I^\perp = A |\chi_{ijji}^{(3)}|^2 E_j(\omega_1) E_i(\omega_2),$$

$$I^\parallel = A |\chi_{iiii}^{(3)}|^2 E_i^2(\omega_1) E_i(\omega_2),$$

其中 A 为常数。

我们称喇曼峰在这两种不同偏振配置时信号强度之比为该喇曼模的 CARS 退偏振度,则有

$$\rho_{\text{CARS}} = \frac{I^\perp}{I^\parallel} = \frac{|\chi_{ijji}^{(3)}|^2}{|\chi_{iiii}^{(3)}|^2} = \rho_{RS}^2 \quad (8)$$

可见, CARS 谱中喇曼峰的退偏振度比在一般喇曼谱中更为明显。因此,利用 CARS 谱我们可以更容易地区别振动模的对称特性。从我们测得的一些液体的 CARS 谱,可以明显地看到不同对称性的喇曼模的不同偏振特性。

苯分子具有 D_{6h} 对称性,其 1178 cm^{-1} 和 992 cm^{-1} 振动模属于不同的对称类;前者属 E_{2g} ,是一种平面简并振动;而后者属 A_{1g} ,是一种全对称振动,具有很高的对称性,所以偏振性很强。测量表明,在偏振 CARS 谱和偏振 CSRS 谱中,两振动模表现出很不相同的偏振

特性, 992 cm^{-1} 模的 $\rho_{\text{CARS}} \sim 3 \times 10^{-3}$, 而 1178 cm^{-1} 模的 $\rho_{\text{CARS}} = 0.16$ 。

我们还对氟苯、氯苯、碘苯及硝基苯等液体的偏振特性进行了测量。这些分子都有 C_{2v} 点群对称性, 它们的偏振 CARS 谱也反映出不同对称类的振动模有不同的偏振特性。

具有 C_{2v} 点群对称性的分子可有四种对称类的简正振动, 即 A_1 , A_2 , B_1 及 B_2 , 四类振动都有喇曼活性。根据群论分析可知, 对 A_1 对称类的振动, a' 和 r' 都不为零, 所以退偏振度为 $0 < \rho_{\text{CARS}} < \frac{9}{16}$, 模的各向异性成分 r' 越大, 则退偏振度 ρ_{CARS} 越大。 A_2 , B_1 和 B_2 对称类是非全对称的, $a' = 0$, 这时有 $\rho_{\text{CARS}} = \frac{9}{16}$ 。测量振动模的退偏振度, 如 $\rho_{\text{CARS}} < \frac{9}{16}$ 或几乎为零, 则可肯定这些模属于 A_1 对称类。

对硝基苯的偏振 CARS 谱的分析与上述情况相符, 其 850 cm^{-1} , 1001 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} 振动模具有很小的退偏振度。在两种不同偏振配置下信号强度差别十分明显, ρ_{CARS} 均小于 0.2, 显然属 A_1 类。 1106 cm^{-1} 与 1160 cm^{-1} CARS 峰具有显然不同的退偏振度。在平行配置时 1106 cm^{-1} 比 1160 cm^{-1} 模要强得多, 而在正交配置时, 则 1160 cm^{-1} 模反较 1106 cm^{-1} 模强。查得 1106 cm^{-1} 模属 A_1 类, 而 1160 cm^{-1} 模属 B_1 类, 与我们的结果一致。又 1345 cm^{-1} 及 1523 cm^{-1} 分别为属 A_1 对称类的 NO_2 一对称伸缩振动及属 B_1 对称类的 NO_2 一反对称伸缩振动, 前者的 ρ_{CARS} 比后者要小得多。图 5 为硝基苯部分喇曼模的偏振 CARS 谱。

从以上的分析及实验结果可见, 不同偏振配置下 CARS 谱的测量可以有效地提供关于分子结构对称性的信息。

在偏振 CARS 谱中, 还可以看到喇曼信号与双光子吸收信号有不同的偏振特性。例如在苯的 CARS 谱测量中, 当 ω_1 为 20750 cm^{-1} 时, 在两种偏振配置下双光子吸收信号之比与 1178 cm^{-1} 模的 ρ_{CARS} 比较接近, 而与 992 cm^{-1} 模的偏振特性差得较远。

在偏振配置为 $(ijjj)$ 时, 所有喇曼模的信号以及双光子吸收的信号都消失, 这是由各向同性介质特性所决定的。

偏振 CARS 光谱的测量, 不仅有助于对振动模对称特性的分析, 且可从中求得一些材料的偏振双光子吸收系数。此外, 偏振技术及干涉效应的正确运用还可抑制 CARS 测量中背景的干扰, 从而提高 CARS 光谱的灵敏度。

参 考 文 献

- [1] M. D. Levenson; *J. Raman Spectrosc.*, 1981, **10**, No. 1 (Jan), 9.
 [2] 金耀根等;《激光》, 1980, **7**, No. 8 (Aug), 20.

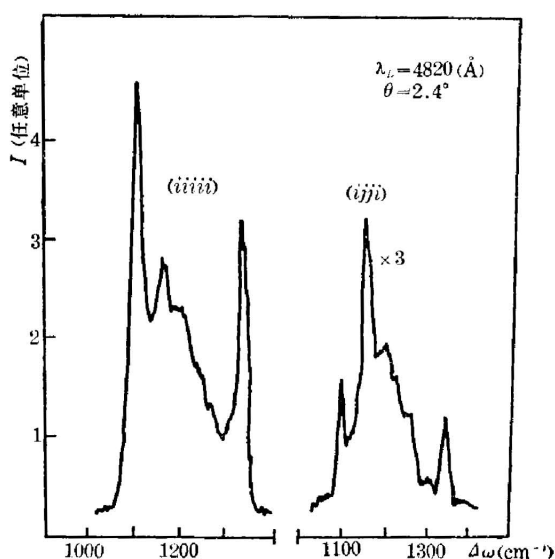


图 5 硝基苯的部分偏振 CARS 谱

Fig. 5 The CARS spectra of nitrobenzene under different polarization conditions

- [3] M. Shimizu *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 2 (15 Jul), 612.
[4] 钱世雄等;《光学学报》, 1983, **3**, No. 2 (Mar), 156.
[5] D. A. Long; 《*Raman Spectroscopy*》, (McGraw-Hill International Book Company, 1977), 53.

A study of interference effect and polarization characteristics in coherent Raman spectroscopy

QIAN SHIXIONG DONG GENFA LI YUFEN AND JIN YAOPEN

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai*)

(Received 15 September 1983; revised 14 October 1983)

Abstract

The coherent Raman spectra (CARS and CSRS) of benzene and its derivatives have been measured under different polarization configurations. The influence of interference effect between Raman resonance and two-photon absorption resonance on the spectral lineshape as well as the relation between the polarization properties of Raman modes and the symmetries of molecular vibrations have been discussed.