

瞬态受激喇曼散射过程中 乙二醇的斯托克斯双线

邱佩华 立群 王文耀

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文报道了用钕激光器系统产生的超短脉冲系列,经KDP非成性晶体倍频后的5317 Å的绿光,在乙二醇液体中观察到瞬态受激喇曼散射(SRS)的斯托克斯双线。它们的中心波长分别为6264.5 Å和6288.64 Å。这一双线是由乙二醇中(CH₂)₂群的两个CH键之间的对称和非对称振动所引起的。受激散射双线和喇曼光谱的分析结果相符。

一、引 言

受激散射不但可以用来改变激光的频率,频谱宽度和脉冲宽度等,而且可以用来研究喇曼介质的各种物理化学参数。例如:确定喇曼激活介质中分子和晶格被激发后的能量弛豫时间 T_1 (纵向弛豫时间);消相位时间 T_2 (横向弛豫时间);介质的非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 等。

瞬态SRS的理论是由N. M. Krall^[2], C. S. Wang^[3]和R. L. Caman^[4]建立的。瞬态SRS的重要进展是在泵浦脉冲被抽空和在介质中存在高转换效率的情况下工作^[5]。并且在这种工作情况下引入泵浦场的振幅和位相的调制效应^[6]。

我们利用0.53 μm的超短脉冲,研究了乙二醇液体中的瞬态SRS,测量了正向一级斯托克斯散射的阈值,转换效率。对于所获得的斯托克斯双线经摄谱定出了双线的精确频率位置,推导出瞬态受激散射的增益,并对受激散射双线和喇曼振动谱的理论分析做了比较。乙二醇分子中(CH₂)₂振动群的对称(同位相)和非对称(反位相)的振动是造成散射斯托克斯双线的原由。理论与实验结果很一致。瞬态SRS的理论计算表明,反向斯托克斯增益低于正向增益,反向增益长度受到 T_2 的限制。实验中未观察到反向斯托克斯散射,这与理论计算是一致的。

二、实验装置与结果

所用的实验装置示于图1。钕玻璃激光振荡器采用主动和被动锁模方式。被动锁模用五甲川染料^[7]溶解于二氯乙烷溶液中。染料盒与全反射镜形成一体,盒厚为1mm。主动锁模利用频率为50 MC的声光调制器。主动和被动锁模联用,增加了激光器的稳定性。腔内限孔光阑保证锁模振荡器单横模工作。半共焦腔的腔长为1.5m。输出的锁模脉冲系列

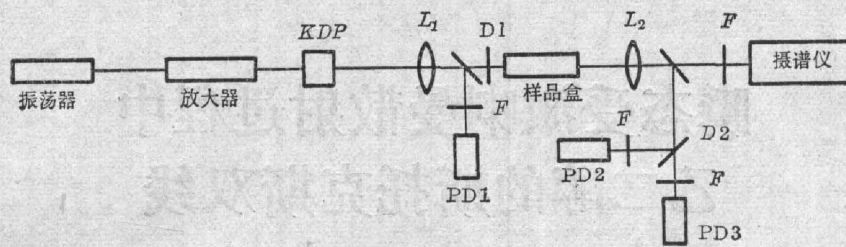


图1 瞬态 SRS 的实验装置

Fig. 1 Experimental set-up of the transient SRS

经三级放大器放大后,功率可达 10^9 W 量级,脉冲宽度为 25 ps。经 KDP 晶体倍频后, $0.53 \mu\text{m}$ 的绿光功率可达 2×10^8 W。双色片 D_1 滤掉红外光,留下 $0.53 \mu\text{m}$ 的绿光。倍频光经透镜 L_1 ($f=600$ mm) 聚焦到长 20 cm, 直径 2 cm 的乙二醇的样品盒中。透镜 L_2 ($f=600$ mm) 将激光束复原。PD1、PD2 和 PD3 可分别测出样品盒前后的红外、绿光和斯托克斯光的强度。摄谱仪拍摄斯托克斯双线、泵浦光和光谱汞灯的标定谱线。

实验中观察到很强的前向斯托克斯红光,没有观察到后向散射光。测量了受激散射的平均阈值功率为 5×10^7 W/cm², 峰功率为 10^9 W/cm² 时,能量转换效率为 22%。用两米光栅摄谱仪拍下斯托克斯光、激发光和标定用的汞灯光谱照片。光谱照片示于图 2。

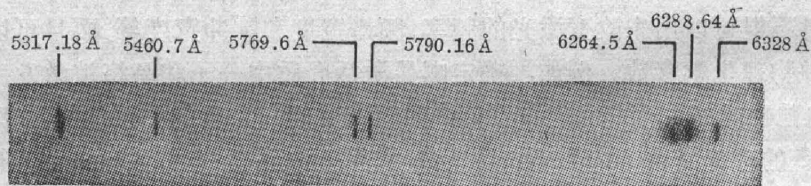


图2 泵浦脉冲 SRS 的斯托克斯双线和汞灯的光谱照片

Fig. 2 Spectral photo of pump pulse, SRS Stokes double lines and Hg-lamp

利用已知的汞灯谱线,在阿贝比长仪上定出泵浦激光 ω_L 和两条斯托克斯线的频率 ω_{s1} 和 ω_{s2} 分别为: $\omega_L=18806.9 \text{ cm}^{-1}$ (5317.18 \AA), $\omega_{s1}=15960.4 \text{ cm}^{-1}$ (6264.5 \AA), $\omega_{s2}=15901.6 \text{ cm}^{-1}$ (6288.64 \AA)。斯托克斯双线 ω_{s1} 和 ω_{s2} 相对于激发光 ω_L 的频移分别为 2846.5 cm^{-1} 和 2905.3 cm^{-1} , 从而得到斯托克斯双线的频差为: $\omega_{s2}-\omega_{s1}=58.8 \text{ cm}^{-1}$ (22.75 \AA)。

三、结果讨论

1. 产生斯托克斯双线的分析

乙二醇的分子式为 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 。在乙二醇分子中, $(\text{CH})_2$ 振动群中存在着两个 C—H 伸缩振动。它们的振动方式有两种: 一是对称振动(同位相), 另一是非对称振动(反位相), 见图 3。当与碳原子相联的两个氢原子, 同时离开或面向碳原子发生振动时, 称为对称振动。反之一个氢原子面向而另一个离开碳原子的振动, 称为非对称振动。对称的伸缩振动比非对称的伸缩振动有较低的频率。自发喇曼光谱测得 $(\text{CH})_2$ 的对称和非对称振动频率分别为 2880 cm^{-1} 和 2938 cm^{-1} 。它们之间的频率差为 58 cm^{-1} 。于是我们得出, 乙二醇液体中产

生的受激斯托克斯散射双线是由分子的振动群 $(\text{CH})_2$ 的 OH 键的伸缩振动引起的。其中 $\omega_{s1} = 2846.5 \text{ cm}^{-1}$, 对应于 $(\text{CH})_2$ 群的为对称伸缩振动频率, 而 $\omega_{s2} = 2905.3 \text{ cm}^{-1}$ 为非对称的 $(\text{CH})_2$ 伸缩振动频率。经比较我们发现 SRS 的斯托克斯双线的频率相对于自发喇曼频率 (2880 cm^{-1} 和 2938 cm^{-1}) 存在着频移。根据瞬态 SRS 理论可求出极大频移 $\Delta\tilde{\nu}_{s, \max}$ 与下列参数有关:

$$\Delta\tilde{\nu}_{s, \max} = 4 \times 10^{-13} \frac{\tilde{\nu}_s n_2 \cdot L \cdot I_L}{n_s t_s},$$

其中 $\tilde{\nu}_s$ 为用波数表示的斯托克斯频率, n_2 为非线性折射率, I_L 为泵浦激光强度, L 为激活介质长度, n_s 为介质对斯托克斯光的折射率和 t_s 斯托克斯脉冲宽度。利用上式我们可以通过测量定出 n_2 的值。关于 $\Delta\tilde{\nu}_{s, \max}$ 和 n_2 将在另文作详细讨论。

2. 未观察到反向斯托克斯散射的理论解释

所以未观察到后向散射, 这是由于采用超短脉冲泵浦和激活介质的性质决定的。为此我们需要用受激散射耦合波方程来对激光场 E_L 振幅, 斯托克斯场振幅 E_s 和物质波振幅 Q 进行描述。

$$\frac{\partial E_L}{\partial z'} = i \frac{\omega_L Q}{4nc} E_s(z, t), \quad (1a)$$

$$\frac{\partial E_s}{\partial z''} = -i \frac{\omega_s Q^*}{4nc} E_L(z, t), \quad (1b)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \left(\frac{1}{2} \Gamma + i\Delta\right) Q = \eta_1 E_L E_s^*(z, t), \quad (1c)$$

式中对于前向散射坐标为 $z' = z + ct/n$ 和 $z'' = z'$; 而对于后向散射 $z'' = -z + ct/n$ 。 n 为折射率, c 为真空中的光速。喇曼介质的线宽由 Γ 给出, $1/\Gamma$ 为介质的相干激发寿命 T_2 。 $\Delta = \omega_{Ls} - \omega_0$ 给出 $\omega_{Ls} = \omega_L - \omega_s$ 和介质激发的本征频率 ω_0 之间的失配。 N_0 为粒子数密度,

$$\eta_1 = \pi N_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)^2 \cdot \frac{1}{m\omega_0}$$

为耦合常数, 它描述光场 $E_L E_s^*$ 对介质的作用。 $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ 为振动坐标为 q 的极化率变化, m 为参预喇曼振动的质量。对于任意形状的入射脉冲, 文献[4]给出了方程(1)的解为:

$$E_s(z, t') = E_s(0, t') + (\eta_1 \eta_2 z)^{\frac{1}{2}} \cdot E_L(t') \int_{-\infty}^{t'} \frac{E_s(0, t'') E_L^*}{F(t') - F(t'')} \times \exp\left[-\left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta\right)(t' - t'')\right] I_1\{4\eta_1 \eta_2 z [F(t') - F(t'')]\}^{\frac{1}{2}} dt'', \quad (2a)$$

$$Q^*(z, t') = i\eta_2 \int_{-\infty}^{t'} \exp\left[-\left(\frac{\Gamma}{2} + i\Delta\right)(t' - t'')\right] \times \{E_L^*(t'') E_s(0, t'') I_0[4\eta_1 \eta_2 z (F(t') - F(t'')) t']^{\frac{1}{2}}\} dt''. \quad (2b)$$

在等式(2)中, 对于前向散射引入新的坐标为 $t' = t - \frac{nz}{c}$; 对于反向散射除了 $E_L(t' = t - \frac{nz}{c})$

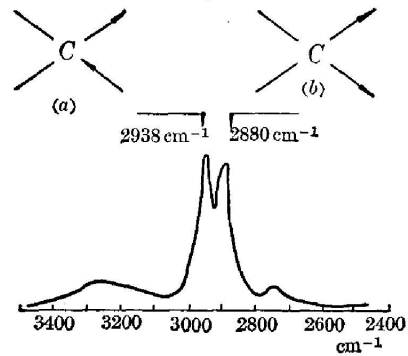


图3 乙二醇 $(\text{CH})_2$ 振动群的对称振动
Fig. 3 The symmetrical(a) and asymmetrical vibrations of $(\text{CH})_2$ -group in ethylene glycol and the Raman spectrum of ethylene glycol

和 $E_L(t')$ 外, 所有 z 都以 $l-z$ 代替, l 为样品长度。量 $F(t')$ 正比于入射脉冲的能量密度, $F(t') = \int_{-\infty}^{t'} |E_L(t'')|^2 dt''$, 其中 $\eta_2 = -i\omega_s/4nc$ 。乘积 $\eta_1\eta_2$ 正比于稳态增益系数 G_T 和线宽 Γ , 即 $\eta_1\eta_2 \sim G_T\Gamma$ 。(2) 式中 I_0 和 I_1 为虚贝塞尔函数。下面分两种情况进行讨论:

(i) 稳态情况

如果泵浦激光场 $E_L(0, t')$ 是平滑而缓慢变化的脉冲, 且脉冲持续时间 $T_P \gg T_2$, 这样等式(1)的解可以严格给出:

$$|E_s(z, t')|^2 = |E(0, t')|^2 \exp(G_T \cdot z) \quad (3)$$

在谱线中心处 ($\Delta=0$), 稳态增益系数 G_T 为:

$$G_T = 2\eta_1\eta_2 T_2 |E_L(0, t')|^2 \quad (4)$$

当取 $\frac{\partial Q^*}{\partial t} = 0$ 时, 由等式(1)可得到与 E_s 类似的 Q 的解。

(ii) 瞬态情况

当泵浦脉冲宽度 $T_P < T_2$ 时, 我们观察的情况为瞬态 SRS, 取 $e^{\Gamma t} \simeq 1$, 并利用 $\frac{\partial I_0}{\partial x} = I_0 \frac{\partial q}{\partial x}$, (2) 式可直接积分得到:

$$|E_s(z, t')|^2 = |E_s(0, t')|^2 \exp\{I_0 [4\eta_1\eta_2 t' z |E_L|^2]^{\frac{1}{2}}\}^2 \quad (5)$$

当 $\Gamma t' \ll t$, 而 $[4\eta_1\eta_2 t' z |E_L|^2]^{\frac{1}{2}}$ 很大时, (5) 式可以进一步简化为

$$|E_s(z, t')| \sim |E_s(0, t')|^2 \exp[4\eta_1\eta_2 t' z |E_L|^2]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

从(6)式看出, 瞬态 SRS 的增益 G_s 与泵浦脉冲强度和相互作用长度 z 的乘积的平方根成正比。瞬态 SRS 的增益 G_s 小于稳态 SRS 的增益 G_T , 且 G_s 与 T_2 无关。对于反向瞬态 SRS 情况, 由于斯托克斯光 E_s 的方向与泵浦光 E_L 方向相反, 反向斯托克斯光在介质中的增益长度 L_B 短于 T_2 所对应的光引走的距离 $L(T_2)$ 。从(2)式和(6)式看出, 斯托克斯光脉冲的出现滞后于泵浦脉冲。由于反向斯托克斯 SRS 的增益长度很短, 所以在乙二醇介质中不易观察到反向受激散射。

四、简短结论

在乙二醇中斯托克斯 SRS 双线是由 $(\text{CH})_2$ 振动群的对称和非对称的 C—H 键的振动引起的。斯托克斯 SRS 双线相对于自发喇曼线有一频移。因反向斯托克斯 SRS 增益长度很短, 故不易观察到瞬态反向散射。

参 考 文 献

- [1] F. Dollish, W. G. Faltley *et al.*; (John Wiley & Sons, New York, London, Sydney Toronto 1974), 50.
- [2] N. M. Kroll; *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, No. 1 (Jan), 34.
- [3] C. S. Wang; *Phys. Rev.*, 1969, **182**, No. 2 (Jun), 482.
- [4] B. L. Carman; F. Shimizu, *et al.*; *Phys. Rev. A.*, 1970, **2**, No. 1 (Jul), 60.
- [5] N. Tan-no, T. Shirahata, *et al.*; *Phys. Rev. A.*, 1975, **12**, No. 1 (Jul), 159.
- [6] M. G. Raymer, J. Mostowski, *et al.*; *Phys. Rev. A.*, 1979, **19**, No. 6 (Jun), 2304.
- [7] 邱佩华; «中国激光», 1983, **10**, No. 3 (Mar), 143.

Double Stokes-line of transient SRS in ethylene glycol

QIU PEIHUA LI QUN AND WANG WENYAO

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

(Received 15 August 1983; revised 6 December 1983)

Abstract

The transient SRS double Stokes-line in ethylene glycol by using the picosecond pulse train generated by a Nd-glass laser system with frequency doubling KDP crystal is described. The central wavelenghtes of the double Stokes lines are 6246.5 Å and 6288.64 Å respectively. The double Stokes lines are included by the symmetric and asymmetric vibrations of (OH)₂ group of ethylene glycol. SRS double lines coincide with Raman spectrum of HO·CH₂·CH₂·OH quite well.