

光栅光谱仪的偏振响应及 喇曼散射偏振谱的测量

姚振益 贾惟义

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文讨论了光栅光谱仪的透射率反常和偏振响应问题,指出了光谱仪的这些特性对光谱测量产生的影响。使用 90° 旋光器测量喇曼散射偏振谱时,信噪比有时可提高几倍,与使用扰偏器相比,可提高1倍。在退偏度测量中,所获得的结果与其它方法相近。

一、光栅光谱仪的透过率反常和偏振响应

光栅作为一种色散元件被广泛应用于光谱仪器、激光器及其它分光系统,它的一般色散行为虽已人所共知,但对其光谱响应的细节,如偏振响应和效率反常问题^[1],却常为使用者忽视。光栅的衍射效率强烈地依赖于入射光的偏振状态,光波波长,入射角,光栅材料和光

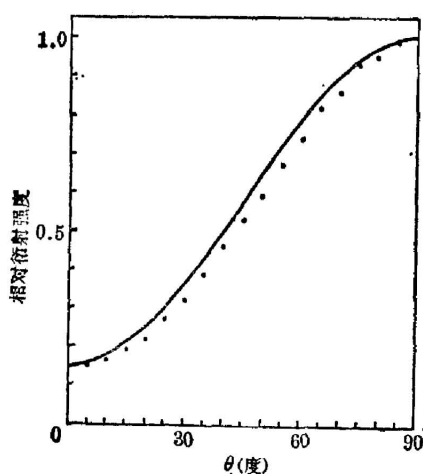


图1 Spex 1403 双光栅光谱仪的偏振响应

Fig. 1 Polarization response of Spex 1403 double grating spectrometer

栅几何结构。 p 偏振光,即入射光偏振方向与光栅刻线平行的光,其衍射效率随波长的变化较为平缓;而 s 偏振光,即入射光偏振方向在入射面内,其衍射效率随波长变化比较剧烈,常出现许多结构,称为衍射效率反常。这种反常分为两类:一类称作Wood反常,另一类称为共振反常^[2]。

光栅反常的来源直到本世纪七十年代才逐步弄清楚。某一波长沿某一角度入射的光,当其某一衍射级恰好沿光栅面掠过时,衍射能量将在各衍射级重新分布,结果使检测的衍射光强度发生突变。这是Wood反常的一种来源。共振反常与光栅结构及构成光栅的金属材料有关,受光栅表面结构上等离子体的光激发行为影响。

由光栅构成的光谱仪,相应地存在着强的透过率反常和偏振响应问题。多光栅光谱仪的这些特性,更加突出。一般光谱仪的狭缝和光栅刻线是平行的。因此, p 偏振方向平行于狭缝, s 偏振方向垂直于狭缝。由于光栅类型不同以及光谱仪器采用的结构不同。不同光谱仪的偏振响应和透过率的色散性质也各相异。

收稿日期: 1984年7月30日

图 1 画出了美国 Spex 1403 双光栅光谱仪的偏振响应。该谱仪使用全息光栅。1800 line/mm 图中实线是按下式计算出来的:

$$I = 0.85 \times \sin^2 \theta + 0.15. \quad (1)$$

实验点比较接近正弦平方关系。实验中使用低压汞灯 18312 cm^{-1} 谱线, 光源是完全退偏振的, 经起偏器进入光谱仪狭缝。在这一波长上, s 偏振光有较高的透过率, 为 p 偏振光的 6.7 倍。

在 $28000 \sim 11500 \text{ cm}^{-1}$ 光谱范围, 使用卤钨灯作光源, 测量了比透过率的色散关系(图 2)。比透过率定义为:

$$d_{ps}(f) = I_p(f)/I_s(f),$$

或者

$$d_{sp}(f) = I_s(f)/I_p(f), \quad (2)$$

这一量消除了光源的频谱不平坦性和光电倍增管的光谱响应, 表示出光谱仪本身的偏振响应特性。式中 I_p 和 I_s 分别是透过光谱仪被光电倍增管检测到的 p 波和 s 波强度。

比透过率的测量结果有点出人意料。大约在 22000 cm^{-1} (4545 \AA) 时, 比透过率为 1, 即 p 光和 s 光透过率相等。当 $f < 22000 \text{ cm}^{-1}$ 时, 即大多数采用氩离子激光器作光源的光散射实验涉及的光谱范围, s 光比 p 光透过率高。在 12600 cm^{-1} 时, d_{sp} 达极大值, s 光透过率是 p 光的 37 倍。当 $f > 22000 \text{ cm}^{-1}$ 时, $d_{ps} > 1$, 即 p 光透过率比 s 光高。在 24000 cm^{-1} 时, d_{ps} 达极大值, 为 43。在 25000 cm^{-1} 时, d_{ps} 降为 5.6, 而后又继续增大至 40 以上。

光谱仪透过率反常是一个相当复杂的问题。这一特性给光谱测量带来很大影响。由于偏振响应的色散性质, 在宽频带测量中会出现谱峰位置移动, 出现附加结构。在同一偏振谱, 谱峰的相对强度失真; 在不同偏振谱(p 和 s), 相对强度也与实际不符。要彻底消除上述虚假现象, 必须通过实验测定求出光谱仪响应函数。

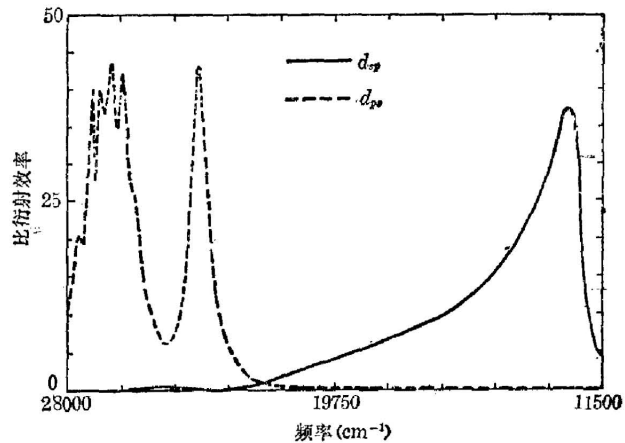


图 2 Spex 1403 双光栅光谱仪的比透过率的色散关系
Fig. 2 The dispersion of the specific transmissivity of Spex 1403 double grating spectrometer

二、 90° 旋光器在喇曼散射偏振谱测量中的应用

对于喇曼散射测量, 光谱分布范围较窄, 不会因透过率反常出现明显谱峰移位及附加结构, 但 p 态和 s 态谱的相对强度差别依然如故。为了消除这一影响, 在喇曼散射偏振谱测量时, 在光谱仪狭缝前面加扰偏器, 使 p 和 s 偏振光都变为完全退偏振。从而 p 和 s 态偏振谱的相对强度之比和实际情况相符。加入扰偏器后, 原来透过率较低的偏振光(如 p 光)其信噪比将提高。忽略扰偏器对光的反射等引起的损耗, 信号被增强的倍数为:

$$\frac{I_p}{I} = \frac{1}{2}(d_{sp} + 1) \sim \frac{1}{2} d_{sp} \quad (\text{当 } d_{sp} \gg 1), \quad (3)$$

但是, 加入扰偏器之后, 透过率高的偏振光信噪比将为原来的二分之一:

$$\frac{I_p}{I} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{d_{sp}} \right) \sim \frac{1}{2}. \quad (4)$$

这种损失是令人惋惜的。

这里, 我们提出另外一种解决偏振谱测量的办法, 在检偏器和光谱仪狭缝之间加一个

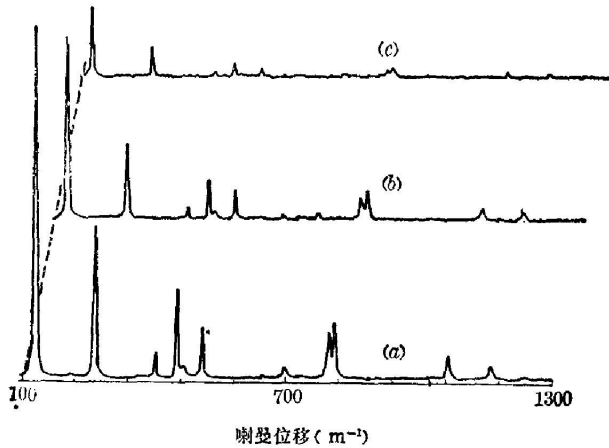


图3 $x(yx)y$ 配置下, 石英晶体的喇曼谱
Fig. 3 Raman spectra of quartz at $x(yx)y$ configuration. Laser wavelength 5145 Å

(a) Using a 90° optical rotator; (b) Using a depolarizer;
(c) Without using any 90° rotator or depolarizer

90° 旋光器, 将透过率低的偏振光(p 光) 转变为透过率高的偏振光(s 光)。此时, 信噪比将提高至 d_{sp} 倍。比加扰偏器时, 约提高 1 倍。当测量透过率高的偏振谱时, 需把 90° 旋光器去掉。

图 3 给出石英晶体例子。激光波长 5145 Å。晶体的 x 轴平行光谱仪狭缝。当加入 90° 旋光器时, $x(yx)y$ 配置下的偏振喇曼谱信号增强 5 倍多, 和加入扰偏器相比, 信号增强约 1 倍。有关石英晶体喇曼谱的对称性请参考文献[2]。

值得注意的是, 90° 旋光器对偏振喇曼谱信号强度的提高随激发波长和喇曼位移而异。表 1 列出当 $f < 22000 \text{ cm}^{-1}$ 时, 在不同激光波长下, 不同喇曼位移时

的 d_{sp} 值, 这些值相当于使用 90° 旋光器时, p 偏振谱信号强度被增强的倍数。

由表 1 看出, 当使用长波长光源时, 不同偏振态入射的透过率差别更大, 90° 旋光器

表 1 不同激光波长, 不同喇曼位移时, 90° 旋光器使 p 态偏振谱信号增强的倍数(d_{sp})(Spex 1403 双光栅光谱仪)

Table 1 The enhancement factor of signal intensity of p polarization spectrum for different Raman shifts at different laser wavelengths by using a 90° optical rotator (With Spex 1403 double grating spectrometer)

激光波长 Å (cm ⁻¹)	喇 曼 位 移 cm ⁻¹						
	0	500	1000	1500	2000	2500	3000
4880 (20492)	3.2	3.9	4.6	5.3	6.0	6.8	7.5
5145 (19436)	4.7	5.4	6.0	6.8	7.8	8.7	9.8
6328 (15803)	11.4	13.1	15.4	18.8	22.0	26.8	35

的使用更加必要。

三、退偏比的测量

在液体或分子晶体的喇曼谱测量中,为了了解分子之间相互作用对振动模的影响,常需要测定退偏比,它被定义为某振动模沿 s 或 p 态偏振分量之比。测量退偏比时,为消除光谱仪偏振响应的影响,需要加扰偏器。根据前面的分析不难看出,使用 90° 旋光器,也可以解决光谱仪偏振响应带来的困难,能够测定退偏比。

我们曾分别利用扰偏器和 90° 旋光器,测量了 CCl_4 的 218, 314 和 459 cm^{-1} 喇曼峰的退偏比,结果见表 2。两种方法所得结果与文献[3]基本一致。使用 90° 旋光器测量退偏比时,表面反射将带来百分之几的误差。

值得指出的是,在光路中加入检偏器、扰偏器和 90° 旋光器时,要对信号收集光路重新微调。因为这些器件都有一定厚度,放置不正时,散射光聚焦位置将产生微小变化,这一微小变化足以影响测试结果。

表 2 CCl_4 喇曼散射谱的退偏比(室温 23°C)

Table 2 The depolarization ratio of Raman spectrum peaks of CCl_4 (Room temperature 23°C)

喇 曼 峰 cm^{-1}	退 偏 比 实 验 结 果		
	使用 旋 光 器	使用 扰 偏 器	文 献 值 ^{[3]*}
218	0.69 ± 0.03	0.68 ± 0.03	0.75 ± 0.02
314	0.70 ± 0.03	0.69 ± 0.03	0.75 ± 0.02
459	0.005 ± 0.002	0.005 ± 0.002	0.0075 ± 0.0015

* 测试方法不同。实验中改变激光束偏振方向,而保持检偏器方向不变。

90° 旋光器是用旋光晶体做成的。最方便的是使用石英晶体,垂直于光轴切片。由于旋光性具有频散特性,对于不同波长,要获得 90° 旋转,其厚度是不同的,但与 $1/4$ 和 $1/2$ 波片相比,对其厚度的精度要求很低。 $\pm 0.01\text{ mm}$ 误差是允许的。因此,旋光器的制造成本较低。

适用于不同波长的旋光器已由我们实验室制造出来。我们相信,在偏振谱测量中,它将是十分有用的。

参 考 文 献

- [1] M. C. Hutley; *«Diffraction Grating»*, (Academic Press, London, 1982), chapt. 6.
- [2] 贾惟义,裴力伟;《物理学报》,1984, **33**, No. 8 (Aug).
- [3] W. R. Hess, H. Hacker *et al.*; *Z. Angew. Phys.*, 1969, **27**, No. 14 (Jul), 233.

Polarization response of grating spectrometers and measurement of Raman polarization spectrum

YAO ZHENYI AND JIA WEIYI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

(Received 30 July 1984)

Abstract

Transmissivity anomaly and polarization response of grating spectrometers have been discussed. It is shown that these characteristics of the spectrometers will have great influences on spectroscopic measurements. In order to diminish the influence, a 90° optical rotator was used to measure Raman polarization spectrum. For some polarization directions, signal intensity obtained could be increased by several times, and it might be one time stronger than that measured with a depolarizer. Depolarization ratio of Raman spectrum peaks of CCl_4 was measured with the result being the same as that measured by other methods.