

H₂ 的振动及转动受激喇曼散射研究

陆祖康 屠大维 宋 弘 吴碧珍 洪 治
(浙江大学光仪系, 杭州 310027)

提 要

本文研究了不同泵浦光偏振态及氢气气压时, 氢的振动及转动受激喇曼散射的竞争效应。在 5 atm 的氢喇曼池中, 以波长为 532 nm 的椭圆偏激光为泵浦源, 当椭圆的压缩系数为 $\text{tg}^2 26^\circ \sim \text{tg}^2 32^\circ$ 时, 获得了 60 多条 Q(1) 和 S(1) 混合谱线。并在低压氢及线偏或准线偏光泵浦条件下, 观察到迄今尚未见报道的受激 R(1) 喇曼谱线。
关键词: 受激喇曼散射、振动能级、转动能级。

一、引 言

可调谐相干辐射源在激光光谱学, 生物化学等领域有着十分重要的地位。自 1962 年 Woodbury 等人发现了受激喇曼散射现象以来, 以染料激光器为泵浦源的受激喇曼散射成了产生可调谐相干辐射的重要方法之一。氢的振动受激喇曼散射具有频移大的特点 ($\Delta\tilde{\nu}_v = 4155 \text{ cm}^{-1}$), 用它来产生红外可调谐相干辐射, 长期来受到人们的普遍重视^[1,2]。1963 年 Minck 等人首先发现了 H₂ 的转动受激喇曼散射^[3]。近年来, 对转动受激喇曼散射的研究着重于高转动能级上的受激喇曼散射^[5] 及各种实验条件对转动受激喇曼散射的抑制问题^[6,7]。

氢气转动受激喇曼散射的 S(1) 谱线频移较小 ($\Delta\tilde{\nu}_R = 587 \text{ cm}^{-1}$), 不仅具有较高的量子转换效率^[7], 而且可把它与 H₂ 的 Q(1) 谱线联合起来, 用较小的泵浦光调谐范围实现宽的受激散射光调谐, 这一特点最近已引起人们的重视^[8]。为此, 研究各种条件下, H₂ 气的 Q(1) 和 S(1) 两种谱线的耦合和竞争效应, 具有明显的现实意义^[4]。本文用 532 nm 的激光作泵浦光, 探讨了不同泵浦光偏振态及喇曼池中 H₂ 气气压时, 振动受激喇曼散射和转动受激喇曼散射的相互耦合和竞争导致各自谱线分布变化的问题, 以寻求实现宽调谐的最佳条件。

二、实 验 装 置

实验装置如图 1 所示。Q 开关运转的 Nd:YAG 激光振荡器, 经 Am_1 , Am_2 两级放大后输出脉宽为 15 ns, 发散角为 0.5 mrad 的线偏激光, KD*P 倍频器输出的二次谐波 ($E = 200 \text{ mJ}$) 的偏振方向与按布儒斯特入射角设计的阿贝棱镜的全内反射面的 s 分量一致。二次谐波未经退偏入射至 $\lambda/2$ 波片及 $\lambda/4$ 波片。 $\lambda/4$ 波片为非涅耳棱镜, $\lambda/2$ 波片由两块菲

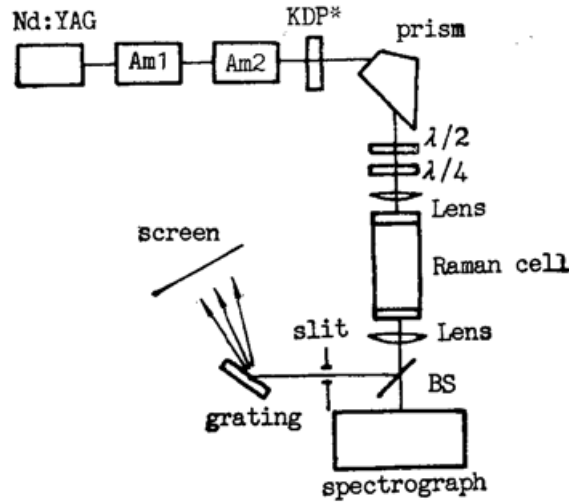


Fig. 1 Vibration-rotational SRS experimental layout

涅耳棱镜组合而成，它可绕光轴旋转，使线偏光的偏振矢量与 $\lambda/4$ 波片的快轴夹角 θ 改变，从而使进入喇曼池中的激光偏振态也随之改变。用归一化的斯托克斯矢量表示如下：

$$S = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 \\ \sin 2\theta \end{bmatrix}, \quad (1)$$

实验采用的喇曼池长 800 mm，内径 25 mm，内充纯度为 99.9% 的 H₂ 气。聚焦及准直透镜的焦距为 480 mm。摄谱仪为 1 m 平面光栅摄谱仪，光谱干板的光谱灵敏响应范围为 280 nm ~ 450 nm。

三、实验结果

实验中观察到一系列的受激喇曼散射谱线，实测表明其归属为 H₂ 分子振动受激喇曼散射的 Q(1) 谱线及转动受激喇曼散射的 S(1) 谱线。不同谱线的波数可表示为

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_P + l\Delta\tilde{\nu}_Q + m\Delta\tilde{\nu}_S, \quad (2)$$

式中 $\tilde{\nu}_P$ 为泵浦光波数； $\Delta\tilde{\nu}_Q = 4155 \text{ cm}^{-1}$ 为 H₂ 的 Q(1) 谱线频移量； $\Delta\tilde{\nu}_S = 587 \text{ cm}^{-1}$ 为 H₂ 的 S(1) 谱线频移量， $l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 分别表示 Q(1) 及 S(1) 谱线的阶数。

现将主要的几个实验结果归纳如下*：

1. 激光偏振态对 Q(1) 和 S(1) 混合谱线的影响

在 5 atm 的 H₂ 喇曼池中，采用恒定的泵浦光功率密度、但偏振态不同的绿光激励，观察其 Q(1) 和 S(1) 混合谱线。由于受到干板的响应波段限制，实验仅记录了泵浦光 (P)、一阶 Q(1) 的反斯托克斯 (AS_1) 谱线以及两者之间由 P 及 AS_1 所激发的各阶 S(1) 谱线。实验结果示于图 2，这些谱线所对应的散射光级次及泵浦光偏振态 θ 角列于表 1。其相应的波数可由 (2) 式算得。

* 所有实验都是在激光器长时间运转达到稳定后进行的。

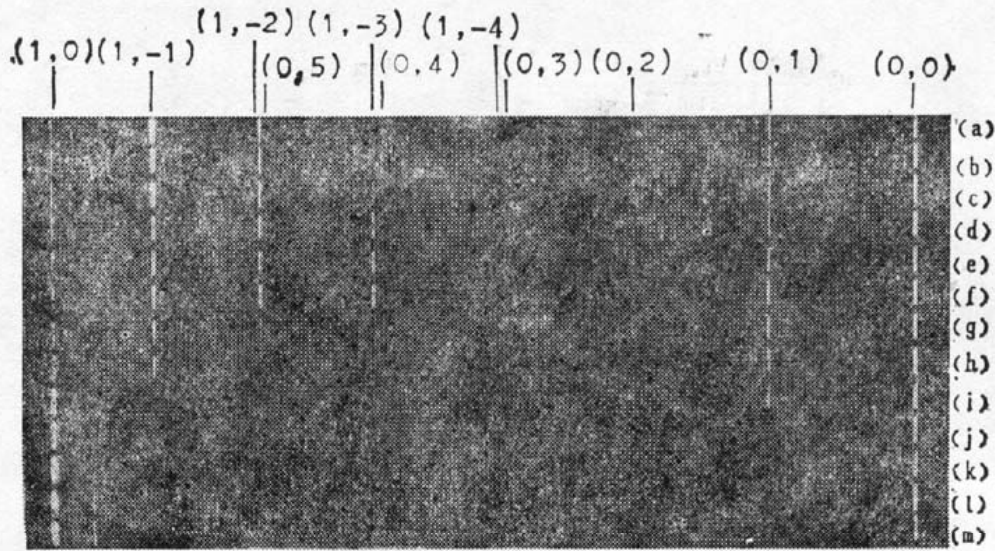


Fig. 2 The series of spectrum of vibration-rotation Raman scattering between the first order Anti-Stokes line ($l=1, m=0$) and pump laser ($l=0, m=0$), which are produced in 5 atm H_2 gas cell at various pump polarization, are recorded by 1M plane grating spectregraph. The corresponding polarization is tabled in Tab. 1. The individual wavelength can be calculated from the formula (2).

Table 1 The corresponding laser polarization in Fig. 2

Series	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
$\phi(^{\circ})$	45	40	36	32	30	28	26	24	20	16	12	6	0
$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_P + l\Delta\tilde{\nu}_v + m\Delta\tilde{\nu}_R$	l	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
	m	4	-4	5	-5	4	-4	2	-2	0	0	0	0

(1) 当泵浦光为线偏或准线偏光时(即 θ 角在 $0^{\circ} \sim 12^{\circ}$ 范围内, 所对应的谱图以 $k \sim m$ 标记), $S(1)$ 被 $Q(1)$ 完全抑制;

(2) $36^{\circ} \leq \theta \leq 45^{\circ}$ 的圆偏或准圆偏光泵浦时, 一阶 $S(1)$ 有最大的能量转换效率。这一现象可以从(a)~(c)为标记的谱图中明显观察到。此外, 还发现高阶的 $Q(1)$ 谱线能量明显减弱, 由 $l = \pm 3$ 的三阶 $Q(1)$ 激励的诸 $S(1)$ 谱线减弱的同时, $|m| \geq 3$ 的 $S(1)$ 谱线很难被激励出来。

(3) 当泵浦光为 $26^{\circ} \leq \theta \leq 32^{\circ}$ 的椭偏光时(谱图中以(d)~(g)标志), 不仅保持有较强的 $l = \pm 3$ 的 $Q(1)$ 谱线, 而且出现预期之外的现象: 高阶 $S(1)$ 的斯托克斯线及反斯托克斯线最丰富, 它比 $\theta = 45^{\circ}$ 时, 更容易激励出 $|m| \geq 3$ 的 $S(1)$ 谱线, 上述现象即使在较低的泵浦光功率密度时也同样出现。并且在整个 $l = \pm 3$ 的谱段范围内, 诸受激散射光谱能量分布比较均匀。

2. H_2 气压对 $Q(1)$ 和 $S(1)$ 混合谱线的影响

图 3 记录了以 $\theta = 30^{\circ}$ 的椭偏激光 ($E = 200$ mJ), 在不同 H_2 气压的喇曼池中产生的 $Q(1)$ 和 $S(1)$ 的混合谱线图。各谱图对应的气压列于表 2。从表 2 中可以看到: 当 H_2 气压为 20 atm 时, $S(1)$ 在与 $Q(1)$ 的竞争中被基本抑制; 随着气压降低, $S(1)$ 逐渐加强。图 3 中以(g)~(i)标记的谱图示出: 当 H_2 气压为 6~8 atm 时, 一阶 $S(1)$ 谱线的强度最大。一种值得注意的现象是当气压进一步降低至 3~5 atm 时, 出现 $|m| \geq 3$ 的高阶 $S(1)$ 谱线(见

图 3(j)~(l)。

3. R(1) 谱线的观察

图 2(i)~(m) 及图 3(m) 的谱图中都可发现除了 Q(1) 及 S(1) 谱线外, 还存在另一支谱线, 经实测, 发现该谱线的频移为 237 cm^{-1} , 它们是对应于 H₂ 分子 $v=0$ 振动态上, $J=1 \rightarrow J=2$ 跃迁的 R(1) 谱线。实验中发现 R(1) 谱线不十分强, 但其阈值功率显然与外界条件有关。在图 2 的实验中, 以 $0^\circ \leq \theta \leq 16^\circ$ 的激光入射, 可观察到 $\theta(1)$ 的二阶 R(1) 谱线; $\theta=20^\circ$ 时, 又看到一阶 R(1) 谱线, 且呈若隐若现的变化; θ 再增大, R(1) 谱线消失。这意味着, R(1) 谱线以线偏光泵浦时阈值功率较低。在图 3 的实验中, 喇曼池气压 $P \geq 2 \text{ atm}$ 时, R(1) 谱线被抑制; 当 $P=1 \text{ atm}$ 时, 可以观察到 R(1) 谱线。

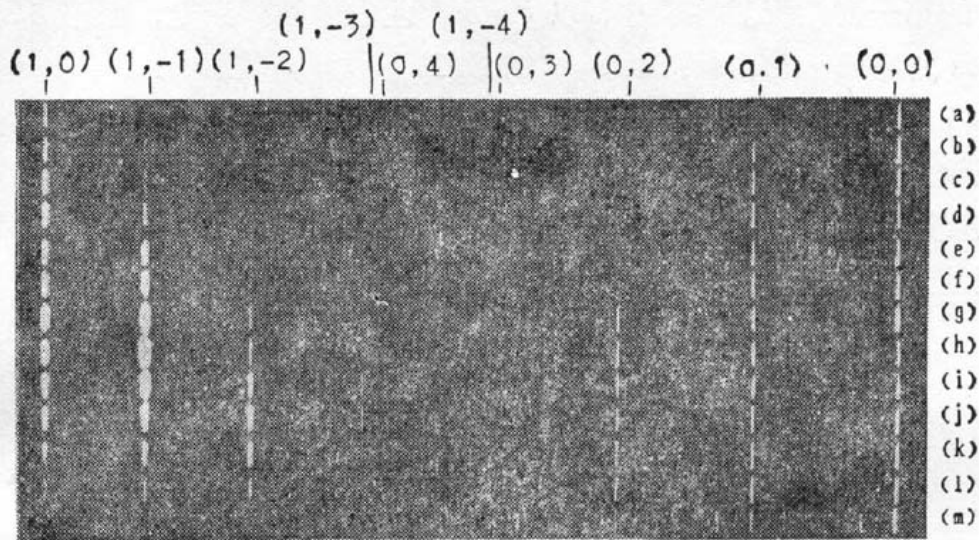


Fig. 3 The series of spectrum of vibration-rotational Raman scattering between the first order Anti-Stokes line ($l=1, m=0$) and pump laser ($l=0, m=0$), which are produced by a $\theta=30^\circ$ polarized laser in different pressure of H₂ gas cell, are recorded by a 1M plane grating spectrograph. The corresponding pressure is tabled in Tab. 2.

The individual wavelength can be calculated from formula (2).

Table 2 The corresponding gas pressure in Fig. 3

Series	a		b c		d e f			g h i			j k l			m	
P(atm)	20		15	13	11	10	9	8	7	6	5	4	3	1	
$\nu = \nu_P + l\Delta\nu_v + m\Delta\nu_R$	l	0	0	1	-1	1	-2	3	-4	4	-4	3	0		
	m	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1

四、讨 论

H₂ 气中振动受激喇曼散射和转动受激喇曼散射的耦合和竞争效应机制可用表征泵浦光光场及各阶斯托克斯光场相互作用的耦合波方程来表示。在泵浦光功率密度一定的条件下, 斯托克斯光场增益的特性仅由增益系数决定。增益系数与参与受激散射的分子截面及分子数成正比。对 H₂ 分子而言, 振动受激喇曼散射的散射截面与泵浦光偏振态基本无

关^[4], 故其增益系数仅仅取决于分子数密度(即气压)。但当气压增高到一定程度时, 由于喇曼线宽的压力展宽, 使其增益趋于饱和。H₂ 分子转动受激喇曼散射的散射截面以圆偏光泵浦为最大; 线偏光泵浦时, 散射截面为前者的 2/3^[37]。以往的研究还表明, 转动受激喇曼散射的一阶 $S(1)$ 谱线在 H₂ 气压为 8 atm 时, 有最大的增益系数^[2]。

在 H₂ 气的振动-转动受激喇曼散射中, 频率为 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_P + l\Delta\tilde{\nu}_v + m\Delta\tilde{\nu}_R$ 的 $S(1)$ 谱线, 既可以看成是以频率为 $\tilde{\nu}_P + l\Delta\tilde{\nu}_v$ 谱线为激励源的纯转动动态谱线; 也可以看成是以频率为 $\tilde{\nu}_P + (l-1)\Delta\tilde{\nu}_v + m\Delta\tilde{\nu}_R$ 谱线为激励源的振动激发过程。哪一种情况占优势, 取决于外界条件。当外界条件使得振动受激喇曼散射的增益比转动受激喇曼散射大得多时, 实际上是 $m=0$ 特例下的第二种情况占优势; 而当转动受激喇曼散射增益远大于振动受激喇曼散射时, 则对应于 $l=0$ 时的第一种情况。实验中, 以 $\theta=30^\circ$ 左右的椭偏激光, 泵浦 5 atm H₂ 气时, 发现 $m=3$ 的 $S(1)$ 谱线已经较弱, 而 $m=2$ 的 $S(1)$ 谱线相对较强, 由 $l=0, m=3$ 的谱线激发到 $l=1, m=3$ 的谱线的可能性较 $l=1, m=2$ 到 $l=1, m=3$ 的纯转动动态激发过程要小一些, 此时应该认为是纯转动喇曼散射占主要优势。由于 $\Delta\tilde{\nu}_v$ 近似为 $\Delta\tilde{\nu}_R$ 的 7 倍, 因此, 实现调谐范围内连续性的前提是应稳定地建立起三阶反斯托克斯 ($m=+3$) 的 $S(1)$ 谱线(图 4)。所以, 合理地选择参数, 适当控制 $Q(1)$ 及 $S(1)$ 各自的增益系数尤为必要。



Fig. 4 This photograph is taken by exposing the pump laser and the scattered light on a white screen after passing through a Raman cell, a slit and a grating (600/mm). The ultraviolet lines are seen as blue light, which are due to fluorescence contained in the white paper. The lines symbolized with the wavelength of 532 nm, 436 nm, 369 nm and 320 nm are pump laser, Anti-Stokes of the first, second and third order $Q(1)$ lines, respectively.

实验研究表明, 既要稳定地建立起 $\tilde{\nu}_P + l\Delta\tilde{\nu}_v + 3\Delta\tilde{\nu}_R$ 的 $S(1)$ 相干辐射, 又要获得足够大的 $Q(1)$ 谱线的有效阶次 l , 泵浦激光的偏振态以 $\theta=26^\circ \sim 32^\circ$ 最为适宜, 且 H₂ 气气压应略低于 8 atm。这可能是一种 $Q(1)$ 和 $S(1)$ 耦合及竞争的最佳状态。当然, 具体的参数选择还应取决于泵浦激光的功率密度, 受激喇曼散射的有效作用长度, 以及希望获得的受激喇曼散射的调谐范围(即 $Q(1)$ 的有效阶数 l) 等。

上述实验中, 尚不能明确解释的现象是: (1) 以圆偏光泵浦时, $m = \pm 1$ 的 $S(1)$ 谱线的增益系数最强, 但它却不能有效地转移到 m 更高的 $S(1)$ 谱线上; 而以 $26^\circ \leq \theta \leq 32^\circ$ 椭偏光泵浦时, 却能有效地产生高阶的 $S(1)$ 相干辐射; (2) 气压为 7~6 atm 处的一阶 $S(1)$ 谱线的增益系数最大, 而高阶 $S(1)$ 的增益反而较气压为 3~5 atm 处低。对上述现象的一种可能解释是以低阶 $S(1)$ 为激励源产生高阶 $S(1)$ 的过程中, 存在某种退偏效应的机制^[9]。

实验中还观察到不满足受激喇曼散射选择定则的 $R(1)$ 谱线 ($\Delta J = +1$), 这说明 H₂ 分子在一定的外电场作用下, 除了产生感生偶极子外, 还可能产生其他类型的极化。有关该谱线的详细特性还有待于作更深入的研究。

五、结 论

利用 H₂ 气的 S(1) 及 Q(1) 混合受激喇曼散射, 有可能实现具有 587 cm⁻¹ 调谐范围的泵浦光产生大致为 $2 \times |l| \times 4155 \text{ cm}^{-1}$ ($|l| \leq 3$) 宽调谐范围的受激喇曼散射相干辐射。影响 H₂ 分子振动受激喇曼散射和转动受激喇曼散射混合谱线分布的主要因素是泵浦光偏振态及喇曼池气压。在 5 atm 的氢气中, 以 $\theta = 30^\circ$ 的椭偏 YAG 倍频激光, 泵浦产生了 60 多条 Q(1) 和 S(1) 混合谱线, 波长复盖范围从 0.30 μm 到 1.5 μm 。实验发现从总体上看, 泵浦光转变成散射光的效率是很高的, 大约有 80% 以上的泵浦光能量转换成喇曼谱线, 但由于喇曼谱线有 60 余条之多, 就单独某条谱线而言, 其转换效率并不太高, 特别是对于 $l = \pm 3$ 的 Q(1) 振动谱线及 $|m| \geq 3$ 的转动谱线, 其转换效率更低。这或许是该种方法的不足之处。由于谱线太多太密, 不能一一给出每条谱线的转换效率。

参 考 文 献

- [1] D. C. Hanna *et al.*; *Opt. Commun.*, 1986, **60**, No. 1 (Oct), 107~110.
- [2] E. B. Berik *et al.*; *Soviet J. Quant. Electron.*, 1986, **16**, No. 8 (Aug), 1137~1139.
- [3] R. W. Minck *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1963, **3**, No. 10 (Nov), 181~184.
- [4] C. T. Hsieh *et al.*; *J. O. S. A.*, 1974, **61**, No. 2 (Feb), 202~205.
- [5] I. P. Angelov *et al.*; *Soviet J. Quant. Electron.*, 1984, **14**, No. 1 (Jan), 137~138.
- [6] M. D. Duncan *et al.*; *Opt. Commun.*, 1987, **61**, No. 5 (Dec), 467~473.
- [7] Yu I. Karev *et al.*; *Soviet J. Quant. Electron.*, 1979, **9**, No. 10 (Oct), 1339~1341.
- [8] T. Imasaka *et al.*; *Appl. Phys. (B)*, 1989, **49**, No. 3 (Mar), 389~392.
- [9] D. A. Long *et al.*; *Molecular Phys.*, 1972, **24**, No. 1, 57~67.

Stimulated vibrational and rotational Raman scattering in H₂

LU ZUKANG, TU DAWEI, SONG HONG, WU BIZHE AND HONG ZHI

(Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 2 January 1991; revised 19 April 1991)

Abstract

The competition effect for stimulated vibrational and rotational Raman scattering in H₂ at various polarization of pump laser and pressure of H₂ gas is investigated in this paper. With 5 atm of H₂ gas Raman cell and 532 nm elliptically polarized laser light, for which the compressibility of ellipse is between $\text{tg } 26^\circ$ and $\text{tg } 32^\circ$, more than 60 stimulated Raman lines involving Q(1) and S(1) transitions are obtained. And under low pressure of H₂ gas, SRS of R(1) transition pumped by a linear or nearly linear polarization beam, which has not been reported so far, is observed.

Key words: stimulated Raman scattering, vibrational level, rotational level.