

喇曼感生克尔效应光谱的琼斯矩阵分析*

梁瑞生 张坤明 司徒达

(华南师范大学物理系, 广州 510631)

摘 要

介绍喇曼感生克尔效应光谱(RIKES)的琼斯(Jones)矩阵分析方法. 探测光束的传输强度不仅由所经过的每一个光学器件的琼斯矩阵所决定, 而且还受到强的泵波在非线性介质样品中感生依赖于强度的二向色性和双折射(克尔效应)对琼斯矩阵的影响. 同时计及样品和光学器件由强泵波作用下感生应力和其他外部产生的线双折射对喇曼感生克尔效应光谱观察的不利影响, 导出测量系统的功率传输函数的完整表达式和喇曼感生克尔效应光谱的实现观察条件. 最后简述以甲苯(C_7H_8)液体为试样的喇曼感生克尔效应光谱实验结果分析.

关键词 相干喇曼光谱, 偏振调制光谱, 喇曼感生克尔效应光谱, 受激喇曼光谱.

强的圆偏振泵光束通过非线性介质时感生依赖于强度的二向色性和双折射, 它会改变弱检测光束的偏振性质. 当泵波与检测波频率相差一个喇曼频率时, 由于喇曼模式附加在介质中使分子和电子再取向而感生克尔效应, 在共振条件下检测可得喇曼感生克尔效应光谱. 1975年 Heiman、Hellwarth 等^[1]证实了以泵-检测束技术为基础的喇曼感生克尔效应光谱具有自动压缩非共振背景信号和无需满足严格的位相匹配条件的优点, 是真正的低背景、高散射效率的光谱学. 这些相干喇曼(Raman)技术可用于检测不同的环境; 例如火焰、爆炸及等离子体等, 其高分辨能力可能以极大的精确度来确定分子的分子常数. 微量含量的极端弱的喇曼模亦可灵敏地被检出. 喇曼感生克尔效应光谱的这些特点隐藏着极大的应用能力.

1 喇曼感生克尔效应光谱的半经典非线性理论

在相干喇曼光谱中, 受激喇曼散射(SRS)及喇曼感生克尔效应光谱的波矢量的匹配关系能自动地被满足. 它们可以按强的泵波和检测束的偏振态的性质和相互取向来区分, 如表1所列.

在两种喇曼感生克尔效应光谱方法中, 一种是入射的检测束为线偏振, 泵波是圆偏振波. 另一种是采用与检测束的偏振成 45° 角度的线偏振泵波. 检测信号出现在正交于原始检测光束偏振的方向上. 应用这种泵-检测束技术在光学克尔(Kerr)各向同性介质中, 强的泵波 $E(\omega_p)$ 与弱的检测场 $E(\omega_s)$ 之间的非线性相互作用会产生喇曼感生克尔效应而使检测束退偏振. 这种光学克尔效应是非线性四波混合过程. 在慢变波包近似下, 它可以表示为非线性方程式

收稿日期: 1992年3月10日; 收到修改稿日期: 1992年7月6日

* 国家自然科学基金资助项目。

$$\frac{\partial E_i(\omega_s, Z)}{\partial Z} = \frac{2\pi i \omega_s}{c n_s} P_i^{(3)}(\omega_s, Z), \tag{1}$$

其中 3 阶非线性极化 $P_i^{(3)}(\omega_s, Z)$ 可以表示为

$$P_i^{(3)}(\omega_s, Z) = D \{ \chi_{111}^{(3)} \cos \theta_j \cos \theta_k \cos \theta_l + \chi_{112}^{(3)} \cos \theta_j \sin \theta_k \sin \theta_l \exp[i(\phi_l - \phi_k)] + \chi_{121}^{(3)} \sin \theta_j \cos \theta_k \sin \theta_l \exp[i(\phi_j + \phi_l)] + \chi_{221}^{(3)} \sin \theta_j \sin \theta_k \cos \theta_l \exp[i(\phi_j - \phi_k)] \} \times E_j(\omega_s, Z) E_i^*(\omega_p, Z) E_l(\omega_p, Z) \exp[i(k_s - k_p + k_r)] Z \tag{2}$$

式中 D 为退化因子, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 是非线性 3 阶极化率分量, 它是一 4 秩张量. θ 为相应场的偏振角度, ϕ 为相位. c 是光速, n_s 是在光频率 ω_s 下的折射率. 受激喇曼光谱 SRS ($\omega_p > \omega_s$)、逆喇曼光谱 IRS ($\omega_s > \omega_p$) 及喇曼感生克尔效应光谱自动满足波矢量 k 的匹配条件, 其特殊取向关系如图 1 所示. 选择各场的偏振态 (θ_m, ϕ_m) 可以组成如表 1 所列出的四种不同组合, 其中第 3 和第 4 种是喇曼感生克尔效应光谱. 3 阶非线性极化 $P_i^{(3)}$ 相应于喇曼感生克尔效应光谱时的观测参数分别正比于 $[\chi_{121}^{(3)} + \chi_{221}^{(3)}]$ 及 $[\chi_{121}^{(3)} - \chi_{221}^{(3)}]$. 因为 $\chi^{(3)}$ 可以表示为共振和非共振之和,

Table 1 SRS/RIKES classification

	$E(\omega_p)$	$E(\omega_s)$	D	Observed parameters	θ_j	ϕ_j	θ_k	ϕ_k	θ_l	ϕ_l
1	↑	↑	6	$I_m \chi_{111}^{(3)}$	0	0	0	0	0	0
2	→	↑	6	$I_m \chi_{122}^{(3)}$	0	0	$\pi/2$	0	$\pi/2$	0
3	$\pi/4$	→	6	$ \chi_{121}^{(3)} + \chi_{221}^{(3)} ^2/4$	$\pi/2$	0	$\pi/4$	0	$\pi/4$	0
4	circular	→	6	$ \chi_{121}^{(3)} - \chi_{221}^{(3)} ^2/4$	$\pi/2$	0	$\pi/4$	$\pi/2$	$\pi/4$	$\pi/2$

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{NR} + \chi_{ijkl}^{(3)'} + i\chi_{ijkl}^{(3)''}. \tag{3}$$

在圆偏振泵光的喇曼感生克尔效应光谱中 $\Delta \chi^{NR} = \chi_{121}^{NR} - \chi_{221}^{NR}$ 的非共振背景残余可接近消除. 这就是喇曼感生克尔效应光谱能够压缩背景信号的原因.

对于喇曼感生克尔效应光谱, 解(1)式可得检测信号的光强为

$$I_x(\omega_s, L) = \frac{9\omega_s^2 L^2}{16n_r^2 n_s^2} \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^2 |\chi_{eff}|^2 I^2(\omega_p) I_y(\omega_s, 0), \tag{4}$$

其中 n_r 是在泵波频率 ω_p 下的折射率. $\chi_{eff} = \chi_{121}^{(3)} - \chi_{221}^{(3)}$ (在共振条件下). L 是样品的相互作用长度.

喇曼感生克尔效应光谱虽然具有自动压缩非线性背景和自动满足相位匹配条件的优点, 但强泵波也会在样品及其它光学元件中产生应力感生双折射, 造成附加的背景信号, 它妨碍喇曼感生克尔效应光谱信号的检出. 对于喇曼感生克尔效应光谱的信噪比可写为^[2]

$$S/N = P_R^2 / \{ \delta^2 P_d^2 [\epsilon_2 + 2h\omega_s \Delta\nu / q\delta P_d] \} \tag{5}$$

P_R 为信号功率, P_d 为检测束功率, $\delta = P_B/P_d$, P_B 为应力和外部感生双折射背景功率, $\Delta\nu$ 为频带宽度, q 为量子效率, ϵ_2 是经典噪音部分.

通常要采用相位和旋光的精细补偿方法和在光路上选择总的消光系数小于 10^{-7} 以上的光学器件的措施, 才有可能将这些感生双折射背景约化小于检测光强度的 10^{-6} 以下. 要实现喇曼感生克尔效应的成功观察, 其关键是两束光在共焦条件下衍射和聚焦的长度大于样品的相互作用长度, 以保证在小的交角下, 在整个相互作用区中检测束是均匀的. 同时精细补偿外

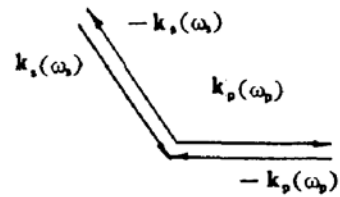


Fig. 1 Condition of automatically phase-matched for SRS, IRS and RIKES

部感生双折射效应,严格选择高光学质量的光学元件和消光系数超过 10^{-7} 的格林偏振棱镜分析器.

2 喇曼感生克尔效应光谱的琼斯矩阵方法分析

Xie 和 Simon^[3] 最近采用琼斯矩阵分析非线性皮秒圆二向色性光谱. 对样品的圆双折射效应和外部感生双折射效应对 CD 谱测量的影响作了理论分析. 下面用琼斯矩阵方法^[4]对喇曼感生克尔效应光谱进行分析讨论.

在各向同性介质样品的喇曼感生克尔效应光谱中,为了处理由强泵引起的各向异性的圆和线的二向色性及双折射等非线性效应,需要求出一个各种光学效应叠合在一起的可对易的琼斯矩阵表示. 下面采用晶体的迭层(Lamellar)表示法,将不同效应分成由多薄层构成的夹层形式. 定义 M -矩阵和 N -矩阵,它们满足

$$\frac{dE}{dZ} = NE \quad \text{及} \quad E_L = ME_0 \quad (6)$$

其中电场矢量 E 为 $\begin{bmatrix} E_x(\omega, Z) \\ E_y(\omega, Z) \end{bmatrix}$, 每一分量代表相互垂直的光场偏振态. N 及 M 为 2×2 矩阵.

$$M = 1 + \sum_i N_i Z_i + O[(\sum_i Z_i)^2] = \exp(NZ), \quad Z = L \quad (7)$$

N 矩阵可以描述八种不同和独立类型的晶体行为^[4]. 如相位延迟及消光、圆二向色性及圆双折射、平行于坐标轴的线偏振二向色性及双折射及平行于两坐标轴角等分线($\pm 45^\circ$)的线偏振二向色性及双折射. 为了简化讨论首先假设晶体没有吸收. N 有如下形式

$$N = \begin{bmatrix} n_1 & n_4 \\ n_3 & n_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -i\eta + ig_0 & -\omega + ig_{45} \\ \omega + ig_{45} & -i\eta - ig_0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

其中 $\eta = 2\pi n/\lambda$ 为传播常数或者表示位相延迟.

$g_0 = (\eta_x - \eta_y)/2$ 表示平行坐标轴的线双折射部分, η_x, η_y 分别表示沿 x, y 轴的传播常数.

$\omega = (\eta_r - \eta_l)/2$ 是相应圆双折射测量部分, η_r, η_l 分别表示右、左旋圆偏振光的传播常数.

$g_{45} = (\eta_{-45} - \eta_{45})/2$ 是平行于与坐标轴间夹角为 $\pm 45^\circ$ 的角平分线上的线偏振双折射测量部分, η_{-45}, η_{45} 分别表示沿角平分线的两主传播常数.

可求出矩阵为

$$M_s = \exp(-i\eta Z) \begin{bmatrix} \cos QZ + ig_0 \sin QZ/Q & (-\omega + ig_{45}) \sin QZ/Q \\ (\omega + ig_{45}) \sin QZ/Q & \cos QZ - ig_0 \sin QZ/Q \end{bmatrix} \quad (9)$$

式中 $Q = i(g_0^2 + \omega^2 + g_{45}^2)^{1/2}$. M_s 就是依赖于光强的非线性折射率在圆及线偏振泵光相互作用下样品的琼斯矩阵的普遍形式. 如果 $\eta, g_0, \omega, g_{45}$ 为复数, 它可以描述圆及线的二向色性和双折射, 而且包括了位相延迟和消光、增益过程. 对于光感生双折射喇曼感生克尔效应光谱情况下, 公式中的参数取如下形式:

1) 泵波感生检测束的相移及喇曼相位失配的净传播常数 η

$$\eta = \Delta k + \left\{ \sum_{i=1}^2 \frac{3\omega_i}{4n_r} \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} [\chi_{1111}^{(3)}(-\omega_r; \omega_r, -\omega_r, \omega_r)] |E(\omega_r)|^2 \right\}$$

$$\Delta k = k_j + k_s + k_i + k_r \quad (10)$$

2) SRS 参数 g_0

$$g_0 = \left\{ \sum_{i=1}^2 \frac{3\omega_i}{4n_s} \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} [\chi_{1111}^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, -\omega_s, \omega_s)] |E(\omega_s)|^2 \right\} \quad (11)$$

3) 喇曼感生克尔效应光谱参数 ω

$$\omega = \left\{ \frac{3\omega_s}{8n_s} \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} [\chi_{1212}^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, -\omega_p, \omega_p) - \chi_{1221}^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, -\omega_p, \omega_p)] |E(\omega_p)|^2 \right\} \quad (12)$$

4) 喇曼感生克尔效应光谱(//45°激发)参数 g_{45}

$$g_{45} = \left\{ \frac{3\omega_s}{8n_s} \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} [\chi_{1212}^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, -\omega_p, \omega_p) + \chi_{1221}^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, -\omega_p, \omega_p)] |E(\omega_p)|^2 \right\} \quad (13)$$

立方晶体是各向异性的,其对称性比各向同性的晶体略低一些.对于各向同性介质(无论是固体、晶体、液体或气体),在强泵场作用下产生各向异性的折射率.在光学近似下,可以视为一立方晶系. M_s 矩阵亦可以推广应用于克尔液体和气体样品中.

考虑强泵波对样品及其它光学器件会产生其它相互作用,例如对样品池、透镜及普克耳斯(Pockels)池的窗片等会产生应力双折射和旋光效应.这些外部附加效应对检测光束测量的影响,可以用一个转动角 θ 、延迟为 b 的等价转动延迟器代替.其等价琼斯矩阵为

$$M_{LB}^{rs} = \begin{pmatrix} \cos^2\theta e^{-b} + \sin^2\theta e^{-b} & i\sin 2\theta \sin b \\ i\sin 2\theta \sin b & \cos^2\theta e^{-b} + \sin^2\theta e^{-b} \end{pmatrix} \quad (14)$$

这矩阵对线偏振检测光束引起附加的退偏振而产生主轴与原线偏振方向转动 θ 角的椭圆偏振光,它又可以分解为圆偏振光和线偏振光之和.因此 M_{LB}^{rs} 的存在将对光学克尔效应测量产生不良影响.由矩阵

$$M = M_s \times M_{LB}^{rs} \quad (15)$$

可求出垂直于原始检测束偏振方向的检测信号,即喇曼感生克尔效应光谱信号为

$$I_x(Z) = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} M \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}^2 I_y(0) \quad (16)$$

相应的喇曼感生克尔效应光谱信号是 $I_x(Z)$ 功率传输函数

$$\begin{aligned} I_x(Z) = & [(\omega^2 + g_{45}^2)\sin(QZ)\sin(Q^*Z)/QQ^* + \{\cos(Q^*Z)\cos(QZ) \\ & + (g_0^2 - \omega^2 - g_{45}^2)\sin(QZ)\sin(Q^*Z)/QQ^* \\ & + ig_0[\cos(Q^*Z)\sin(QZ)/Q - \cos(QZ)\sin(Q^*Z)/Q^*]\sin^2 2\theta \sin^2 b \\ & + \{2\omega g_0 \sin(QZ)\sin(Q^*Z)/QQ^* - i\omega[\cos(QZ)\sin(Q^*Z)/Q^* - \cos(Q^*Z)\sin(QZ)/Q] \\ & + g_{45}[\cos(QZ)\sin(Q^*Z)/Q^* + \cos(Q^*Z)\sin(QZ)/Q]\sin 2\theta \sin 2b/2 \\ & + \{-2g_0 g_{45} \sin(QZ)\sin(Q^*Z)/QQ^* + \omega[\cos(QZ)\sin(Q^*Z)/Q^* + \cos(Q^*Z)\sin(QZ)/Q] \\ & + ig_{45}[\cos(QZ)\sin(Q^*Z)/Q^* - \cos(Q^*Z)\sin(QZ)/Q]\sin 4\theta \sin^2 b/2\} \times I_y(0) \end{aligned} \quad (17)$$

式中 Q^* 和 Q 的复数共轭,当 Q 值较小时(喇曼感生克尔效应光谱满足此条件,同时也保证了琼斯矩阵与迭层的次序无关的要求),上式近似为

$$\begin{aligned} I_x(L) = & L^2 [(\omega^2 + g_{45}^2) + (1 + g_0^2 - \omega^2 - g_{45}^2)\sin^2 2\theta \sin^2 b + g_{45}\sin 2\theta \sin 2b + \omega \sin 4\theta \sin^2 b] I_y(0) \\ = & (\omega^2 + g_{45}^2)L^2 I_y(0) + N(\theta, b) \quad (\text{外部双折射噪音}) \end{aligned} \quad (18)$$

如采用旋转延迟补偿器,精细地将外部延迟和旋光效应抵消,当 $Z = L$ 时,可得检测信号为

$$I_x(L)_{\text{RIKES}} = \omega^2 L^2 I_y(0) \quad (19)$$

$$I_x(L)_{\text{RIKES//45}^\circ} = g_{45}^2 L^2 I_y(0) \quad (20)$$

这正是前面半经典理论得出的喇曼感生克尔效应光谱正确公式(4).由喇曼感生克尔效应光谱的信噪比可近似得到下式

$$(S/N)_{\text{RIKES}} = (\omega^2 + g_{45}^2) / [(1 + g_0^2 - \omega^2 - g_{45}^2)\sin^2 2\theta \sin^2 b + g_{45}\sin 2\theta \sin 2b + \omega \sin 4\theta \sin^2 b] \quad (21)$$

在 $g_0^2 + \omega^2 + g_{45}^2 \ll 1$ 的条件下,由(18)式近似可以求出喇曼感生克尔效应光谱信号的湮灭条

件,即不能实现观察喇曼感生克尔效应光谱的条件为

$$\omega^2 + g_{45}^2 < \sin^2 2\theta \sin^2 b \quad (22)$$

如果将 M_{LB}^{ω} 矩阵理解为等价于附加外部感生的双折射背景信号,包括经典和量子散粒噪音信号,则(21)式与(5)式有相似的结果,即由 M_{LB}^{ω} 所引生的应力双折射背景信号起了支配作用. 要提高信噪比,用 Babinet Soleil 补偿器可以消除应力效应,但不能消除应力变化的效应. 如用压力补偿板 and 偏振分析器,经过精细调节,可以有效地使双折射背景信号约化小于原来检测束强度的 10^{-6} ,或者小于典型喇曼感生克尔效应光谱信号的 2 个数量级.

3 实验结果和讨论

图 2 是用共振喇曼感生克尔效应光谱实验装置测得的近 1000 cm^{-1} 谱处甲苯(C_7H_8)液体的喇曼感生克尔效应光谱. 有 561.5 nm 及 562.5 nm 双峰存在,对应于甲苯喇曼光谱的 975 cm^{-1} 及 1012.5 cm^{-1} 两条相邻的谱线. 实验的(C_7H_8)喇曼感生克尔效应光谱谱线与典型的喇曼谱分布符合很好. 而且信噪比十分大($S/N > 12$). 这显示出喇曼感生克尔效应光谱可以将非共振背景压缩掉. 同时也测出在最佳实验条件下,甲苯(C_7H_8)的非共振喇曼感生克尔效应光谱信号比背景强度大 5 倍以上. 同时还得到检测光束在共振失配情况下双峰频移的结果. 实验表明喇曼感生克尔效应光谱有较宽阔的频调范围,估计达到几百 cm^{-1} 以上,它比相干反斯托克斯-喇曼光谱要大 1 个数量级以上并有大的相位匹配能力.

本文介绍了喇曼感生克尔效应光谱的琼斯矩阵分析方法,它可以将非线性光谱所出现的 8 种不同和独立的非线性光学效应统一于琼斯矩阵中. 应用这种新的矩阵方法容易分析和精确计算光场偏振态的传输特性,理论较为严密和简明. 这方法不仅可以正确地推导出原来半经典非线性理论的结果,而且还揭示出偏振光分量在依赖于强度的极化介质中所出现的各种光学效应之间的耦合行为. 因此用琼斯矩阵可以较深入描述非线性光学的偏振光谱学的细致行为. 琼斯矩阵方法不仅在线性光学系统中有使用价值,而且对于各类型非线性光学和光谱学系统也是有用的理论工具.

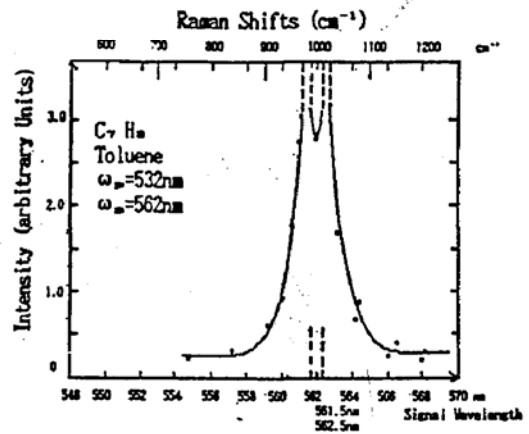


Fig. 2 RIKES of toluene (C_7H_8) solution. Two peaks occurred at 561.5 nm and 562.5 nm . Experimental results agree with the typical Raman spectra lines

参 考 文 献

- [1] D. Heiman, R. W. Hellwarth, M. D. Levenson *et al.*, Raman-induced Kerr effect. *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **36**(4): 189~192
- [2] G. L. Eesley, *Coherent Raman Spectroscopy*. Oxford: Pergamon, 1981: 66
- [3] X. Xie, J. D. Simon, Picosecond time-resolved circular dichroism spectroscopy: Experimental details and applications. *Rev. Sci. Instrum.*, 1989, **60**(8): 2614~2627
- [4] R. C. Jones, A new calculus for the treatment of optical systems. *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, **38**(8): 671~685

Jones matrix analysis for Raman induced Kerr effect spectroscopy*

LIANG Ruisheng ZHANG Kunming SITU Da

(Physics Department of South China Normal University, Guangzhou 510631)

(Received 10 March 1992; revised 6 July 1992)

Abstract

The Jones matrix method analysis of Raman induced Kerr effect spectroscopy (RIKES) is presented. The intensity of weak linear polarized monochromatic probe beam is not only dependent on the Jones matrix of each optical device in pump-probe technique, but also dependent on the Jones matrix of nonlinear medium sample, in which an intensity dependent dichromism and birefringence are induced by a strong circularly polarized pump beam. Take account of the disadvantage factors of the additional static birefringence in the sample and other optics, which will produce a background intensity in the polarized signal. The complete expression of power transfer function and the annihilation condition of RIKES are derived. The RIKES experimental results of the toluene (C_7H_8) are given briefly.

Key words coherent Raman spectroscopy, polarization modulation spectroscopy, Raman induced Kerr effect spectroscopy, stimulated Raman spectroscopy.

* The Project Supported by National Natural Science Foundation of China