

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2024.01.007

受激拉曼散射光谱中泵浦光偏振效应的研究

李涛, 李玉慧, 胡坤, 王盼归, 赵洪辉, 喻远琴*

(安徽大学物理与光电工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘要: 与常规的自发拉曼散射相比, 受激拉曼散射 (SRS) 经常使用两束光场 (泵浦光和 Stokes 光), 这为偏振操控 SRS 过程提供了一个额外的自由度。为此, 开展了泵浦光分别为圆偏振和线偏振的 SRS 对比研究。首先, 基于非线性耦合波方程, 从理论上分别推导了泵浦光为圆偏振和线偏振时 (Stokes 光始终保持线偏振) SRS 信号强度表达式。随后, 以具有球对称的甲烷分子为例, 实验测量了上述两种偏振光泵浦下甲烷分子 ν_1 和 ν_3 振动模在 $2800\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 的 SRS 光谱。实验结果与理论分析一致表明: SRS 的信号强度不仅与泵浦光的偏振态有关, 还与待测分子振动模式的对称性紧密相关。本研究结果为 SRS 的偏振应用提供了有益启示。

关键词: 非线性光学; 偏振效应; 受激拉曼散射; 泵浦光

中图分类号: O437.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-5461(2024)01-00078-09

Polarization effect of pump light in stimulated Raman scattering spectroscopy

LI Tao, LI Yuhui, HU Kun, WANG Pangui, ZHAO Honghui, YU Yuanqin*

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: Compared with conventional spontaneous Raman scattering, stimulated Raman scattering (SRS) often uses two light fields (pump light and Stokes light), which provides an additional degree of freedom for polarization manipulation of SRS processes. A comparative study of SRS with circularly polarized and linearly polarized pump light field is carried out in this work. Firstly, based on the nonlinear coupled wave equation, the expressions of SRS signal intensity are derived theoretically under the cases that the pump light is circularly polarized and linearly polarized while Stokes light always keeps linearly polarized. And then, taking methane molecule with spherically symmetry as an example, the SRS spectra of ν_1 and ν_3 vibrational modes of methane molecule in the C-H stretching region ($2800\sim 3100\text{ cm}^{-1}$) are experimentally measured under different polarizations. The experimental results are consistent with the theoretical analysis, demonstrating that the SRS signal intensity is not only closely related to the polarization state of pump light, but also to the symmetry property of molecular vibrational modes. The research provides useful insights for the polarization application of SRS.

Key words: nonlinear optics; polarization effect; stimulated Raman scattering; pump light

基金项目: 国家自然科学基金 (21873002)

作者简介: 李涛 (1994-), 湖北十堰人, 研究生, 主要从事非线性光学方面的研究。E-mail: 654081696@qq.com

导师简介: 喻远琴 (1977-), 女, 安徽安庆人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事分子光谱及非线性光学方面的研究。E-mail: yyq@ahu.edu.cn

收稿日期: 2022-03-22; 修改日期: 2022-05-10

*通信作者。

0 引言

相干拉曼散射 (CRS) 是一种基于四波混频的非线性光学过程, 其本质是光场与物质三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 之间的相互作用。与自发拉曼散射不同, 相干拉曼散射经常使用两束光场 (泵浦光 ω_p 和 Stokes 光 ω_s)。当两束光的频率差等于分子的某一具有拉曼活性的振动频率 ω_r 时, 相干拉曼散射过程发生。随着激光技术的快速发展, 特别是皮秒、飞秒激光的相继出现, 相干拉曼散射灵敏度得以极大提高。据文献报道^[8], 与自发拉曼相比, 相干拉曼散射光的灵敏度可以提高 $10^4 \sim 10^6$ 个数量级, 这使对介质的快速响应成为可能。由于高的灵敏度以及振动选择性, 相干拉曼散射在生命科学和生物医学成像领域取得长足的发展, 相关研究成果不断涌现^[1-3]。

除了高的灵敏度, 激发光的偏振态为调控相干拉曼散射过程提供了一个额外的自由度, 因为介质的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 是一个由 81 个张量元组成的四阶张量, 其张量元描述了分子对入射激光场偏振态的响应方式。通过组合泵浦光场和 Stokes 光场的偏振态, 可以选择性地激发分子的某一个或几个张量元, 从而获取分子对称性以及空间取向等信息。

基于相干拉曼散射而发展的非线性光谱技术主要包括相干反斯托克斯拉曼散射 (CARS) 和受激拉曼散射 (SRS)^[4]。尽管 CARS 和 SRS 同属相干拉曼光谱技术, 但与 CARS 相比, SRS 具有不受三阶非线性极化率中非共振项干扰的优点, 因而所得光谱的峰形与自发拉曼散射完全一致, 不存在光谱失真现象。此外, CARS 的信号强度与被测分子浓度的二次方成正比, 而 SRS 的信号强度与分子浓度的一次方成正比, 这使得 SRS 在定量分析上具有优势。基于这些优点, SRS 不断获得研究者们的青睐, 被广泛用于精密测量、材料科学以及生物工程等领域^[5-7], 特别是作为一种新兴的成像技术, SRS 显微术在无标记生物体成像领域取得了极大成功, 其中最为典型的是谢晓亮研究组和程继新研究组的工作^[2,8-12]。

SRS 技术的兴起也促进了对其偏振应用的研究^[13-16]。例如, 利用双偏振高光谱 SRS 显微镜, Shou 等^[13] 实现了在没有偏振调制的情况下同时成像三阶非线性极化率的两个不同分量。2021 年, 程继新课题组利用偏振敏感的 SRS 成像技术揭示了念珠菌膜上两性霉素 B 的空间取向^[16]。不过, 与 CARS 技术相比, SRS 的偏振效应研究还不够充分, 例如没有有关圆偏振的 SRS 报道; 而对于 CARS, 最近的研究结果表明, 圆偏振泵浦光不仅有助于消除 CARS 非共振背景, 而且还可以调控 CARS 的信号强度并对分子的对称性进行直接成像^[17,18]。

为此, 本文从理论和实验上开展了泵浦光为圆偏振的 SRS 研究 (Stokes 光仍为线偏振), 并与两束光均为线偏振时的 SRS 信号进行了对比。

1 理论背景

与 CARS 类似, SRS 也可以被视作四波混频过程, 二者的示意图如图 1 所示^[4]。在 CARS 中, 新产生了一个频率为 $2\omega_p - \omega_s$ 的信号光场; 在 SRS 中, 虽没有产生新频率的光场, 但泵浦光和 Stokes 光的强度将分别经历减弱和增强变化, 利用锁相放大器检测光强的损失或增益, 可以得到 SRS 的增益谱 (SRGS) 或 SRS 的损失谱 (SRLS)。

对于如图 1(b) 所示的 SRS 过程, 其三阶非线性极化强度 $P^{(3)}(\omega_s)$ 可以写为^[19]

$$P_i^{(3)}(\omega_s) = \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_s, \omega_s, -\omega_p, \omega_p) E_j(\omega_s) E_k^*(\omega_p) E_l(\omega_p) \quad (1)$$

式中: $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 是三阶非线性极化率的张量元, $i, j, k, l=1, 2, 3$ 表示直角坐标系中 x, y, z 分量, *代表光场 E 的复共轭, 求和包含所有光场分量的排列组合。

对各向同性介质, 三阶非线性极化 81 个张量元只有 21 个不恒为 0, 且满足如下关系^[19]

$$\chi_{iim}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)} \quad (i=1, 2, 3) \quad (2)$$

$$\chi_{ijj}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} \quad (i \neq j) \quad (3)$$

$$\chi_{ijji}^{(3)} = \chi_{1221}^{(3)} \quad (i, j=1, 2, 3, \quad i \neq j) \quad (4)$$

$$\chi_{ijij}^{(3)} = \chi_{1212}^{(3)} \quad (i, j=1, 2, 3, \quad i \neq j) \quad (5)$$

$$\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} \quad (6)$$

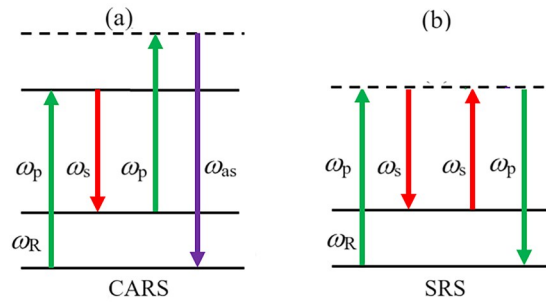


图 1 (a) CARS 能级示意图, 其中 ω_p 为泵浦光的频率, ω_s 为 Stokes 光的频率, $\omega_{as}=2\omega_p-\omega_s$ 为 anti-Stokes 频率, ω_R 为分子的振动频率; (b) SRS 能级示意图

Fig. 1 (a) Energy diagram of CARS, where ω_p is frequency of pump light, ω_s is frequency of Stokes light, ω_{as} is the anti-Stokes frequency at $2\omega_p-\omega_s$ and ω_R is molecular vibrational frequency; (b) The energy diagram of SRS

当泵浦光和 Stokes 光均为线偏振, 且偏振方向之间夹角为 θ 时, 如图 2(a) 所示, 泵浦光场和 Stokes 光场的电场矢量可以分别写为

$$\mathbf{E}(\omega_p) = E(\omega_p) \cos \theta \mathbf{e}_x + E(\omega_p) \sin \theta \mathbf{e}_y \quad (7)$$

$$\mathbf{E}(\omega_s) = E(\omega_s) \mathbf{e}_x \quad (8)$$

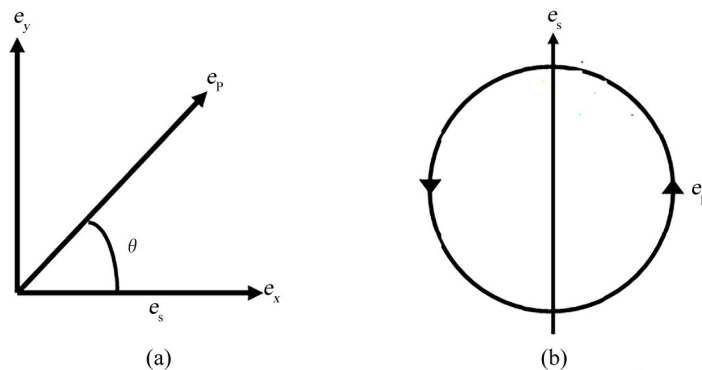


图 2 (a) 泵浦光和 Stokes 光均为线偏振时的矢量图。 \mathbf{e}_p 和 \mathbf{e}_s 分别为泵浦光与 Stokes 光的单位矢量, θ 为它们之间的夹角; (b) Stokes 光保持线偏振而泵浦光为圆偏振时的矢量图

Fig. 2 (a) Polarization figure of pump and Stokes beams for linear polarization. \mathbf{e}_p and \mathbf{e}_s are unit vector of polarization of pump and Stokes beams and θ is cross angle between them; (b) Polarization figure for linearly polarized Stokes beam and circularly polarized pump beam

将 (7) 和 (8) 式代入 (1) 式, 得到 x 方向的三阶极化强度为

$$P_x^{(3)}(\omega_s) = (\chi_{1111}^{(3)} \cos^2 \theta + \chi_{1122}^{(3)} \sin^2 \theta) E(\omega_s) [E(\omega_p)]^2 . \quad (9)$$

假定泵浦和 Stokes 光场均为沿 z 方向传播的平面波, 在慢振幅近似下, 耦合波方程为^[20]

$$\frac{dE(\omega_s)}{dz} = i \frac{\mu_0 \omega_s^2}{2k_s} P_x^{(3)}(\omega_s) , \quad (10)$$

式中: μ_0 为真空磁导率, k_s 为 Stokes 光的波矢。将 (10) 式对 z 积分, 得到传播距离为 L 处的 Stokes 光场为

$$E(\omega_s, L) = \exp \left\{ i \frac{\mu_0 \omega_s L}{2k_s} [\chi_{1111}^{(3)} \cos^2 \theta + \chi_{1122}^{(3)} \sin^2 \theta] [E(\omega_p)]^2 \right\} E(\omega_s, 0) , \quad (11)$$

式中 $E(\omega_s, 0)$ 为最初的 Stokes 光场。三阶非线性极化率包含非共振项和共振项, 而共振项又包括实部和虚部, 即

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{NR} + \chi_{ijkl}^R = \chi_{ijkl}^{NR} + \frac{N\sigma}{\omega_R - (\omega_p - \omega_s) + i\Gamma_R} , \quad (12)$$

式中: Γ_R 为振动能级 ω_R 的线宽, N 为分子的数密度, σ 为分子的拉曼散射截面。将 (12) 式代入 (11) 式, 可以得到传播距离为 L 处的 Stokes 光强为

$$I(\omega_s, L) = \exp \left\{ - \frac{\mu_0 \omega_s L}{k_s} [\text{Im}(\chi_{1111}^{(3)}) \cos^2 \theta + \text{Im}(\chi_{1122}^{(3)}) \sin^2 \theta] I(\omega_p) \right\} I(\omega_s, 0) , \quad (13)$$

式中 $\text{Im}(\chi_{1111}^{(3)})$ 和 $\text{Im}(\chi_{1122}^{(3)})$ 为三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的虚部。从 (13) 式中可以看出, SRS 过程中 Stokes 光强呈指数增长。一般地, 与 Stokes 光本身相比, SRS 增益很小。因此, 在小信号增益近似下, 可以将 (13) 式进行泰勒级数展开, 得到 SRS 的增益为

$$\Delta I(\omega_s) = I(\omega_s, L) - I(\omega_s, 0) \propto [\text{Im}(\chi_{1111}^{(3)}) \cos^2 \theta + \text{Im}(\chi_{1122}^{(3)}) \sin^2 \theta] NL\sigma I(\omega_p) I(\omega_s) \propto (\cos^2 \theta + \rho \sin^2 \theta) NL\sigma I(\omega_p) I(\omega_s) , \quad (14)$$

式中 $\rho = \chi_{1122}^R / \chi_{1111}^R$, 为分子的拉曼退偏比^[19]。可以看出, 当两束光为线偏振时, SRS 的强度与两束光偏振方向的夹角呈周期性的变化。

类似地, 当泵浦光为圆偏振而 Stokes 光仍保持线偏振时, 如图 2(b) 所示, 泵浦光的光场、三阶非线性极化强度以及 SRS 的信号增益分别为

$$E(\omega_p) = \frac{1}{\sqrt{2}} E(\omega_p) (\mathbf{e}_x + i\mathbf{e}_y) , \quad (15)$$

$$P_x(\omega_s) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_{1111}^{(3)} + \chi_{1122}^{(3)} \} E(\omega_s) [E(\omega_p)]^2 , \quad (16)$$

$$\Delta I(\omega_s) \propto \frac{1}{2} (1 + \rho) NL\sigma I(\omega_p) I(\omega_s, 0) . \quad (17)$$

由 (14) 和 (17) 式可以看出, SRS 的信号强度不仅依赖于泵浦光的偏振态, 还与分子某个特定振动模式的退偏比 ρ 有关。在拉曼光谱中, 退偏比是一个表征分子振动模式对称性的物理量, 其值范围为 0 到 3/4 之间。对于各向同性介质, 如气体和液体等, 当 $0 \leq \rho < 3/4$ 时, 称之为全对称的振动模, 或偏振模; 一般地, 由于高的对称性, 偏振模的退偏比值接近于 0。当 $\rho = 3/4$ 时, 称之为非全对称的振动模, 或退偏模。通过退偏比的值, 可以判断分子振动模式的对称性, 并据此指认所测量的拉曼光谱。对于各向异性介质, 退偏比可以大于 3/4, 甚至大于 1^[20]。

2 实验装置

如前所述, SRS 过程的发生除了导致泵浦光光强减弱和 Stokes 光光强增强外, 还将导致振动基态上的分子被激发至振动激发态, 而位于振动激发态上的分子是不稳定的, 将通过与周围其他分子碰撞的方式弛豫回到振动基态, 并将振动激发能转化为分子的平动能, 导致分子内部局部温度升高, 形成压力波, 用一个灵敏的麦克风即可以检测这种波动变化, 得到 SRS 光谱, 称这种检测方式为受激拉曼光声光谱 (PARS)。由于 PARS 探测光信号转化为声信号的灵敏度高, 因此本研究设计 PARS 实验装置来采集信号, 如图 3 所示。

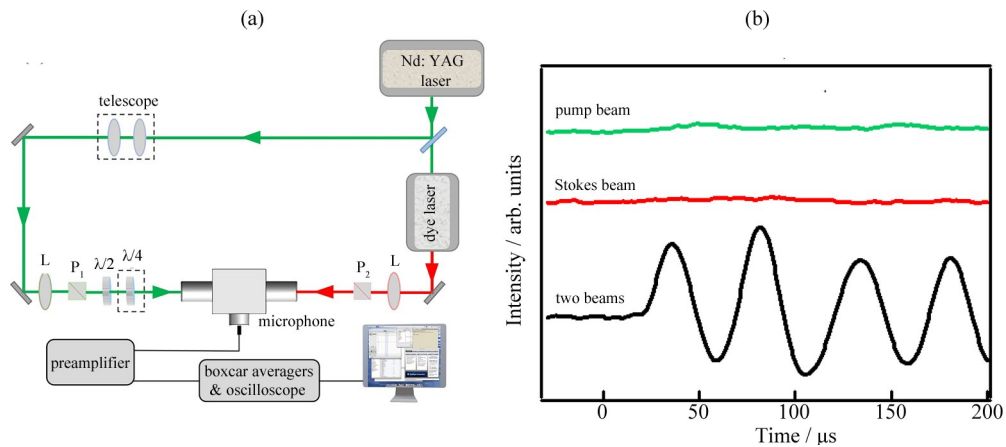


图3 (a) 偏振的 PARS 实验装置; (b) 单束泵浦光、单束 Stokes 光以及双束光共同作用下的光声信号, 图中光声信号是在两束光偏振相互平行条件下采集的

Fig. 3 (a) Experimental setup for polarized PARS; (b) Photoacoustic signal under the action of single pump beam, single Stokes beam and the two beams, in which the photoacoustic signal is obtained under the condition of parallel polarizations of the two beams

如图 3(a) 所示, PARS 实验装置包括光源系统、样品池、麦克风以及信号处理系统四部分^[21,22]。实验中光源为一台 Nd: YAG 激光器 (10 ns, 10 Hz, Pro190, Spectra Physics 公司) 及其泵浦的染料激光 (ND6000, Continuum 公司)。激光器输出的 532.1 nm 激光经分束片分为两束, 其中一束作为 SRS 的泵浦光 (约 5% 的能量), 另一束用于泵浦染料激光产生可调谐的 Stokes 光。为使泵浦光与 Stokes 光的光斑大小匹配, 使用一对望远镜调节泵浦光光斑大小。两束光经透镜聚焦后重合于样品池中心, 产生的光声信号被麦克风 (MPA231, 北京声望公司) 检测, 并经放大器放大后送入示波器记录信号强度, 或者扫描 Stokes 光的波长 (628~638 nm), 将经放大后的信号送入 Boxcar 平均器由计算机采集得到 SRS 光谱。实验中甲烷 (99.999%, 南京特种气体公司) 气压为 665 Pa。泵浦光和 Stokes 光的能量分别为 8~10 mJ/pulse 和 3~6 mJ/pulse。

如图 3(a) 所示, 在实验中, 泵浦光和 Stokes 光是以反向传播的方式重合于样品池。与同向 SRS 相比, 反向 SRS 可以避免使用双色镜片, 从而在实验操作、小拉曼位移测量以及偏振测量上带来便利。首先, 在同向 SRS 中, 当测量不同波段的 SRS 光谱时, 由于 Stokes 光波长范围不同, 需要更换不同类型的双色镜片; 特别是当测量小拉曼位移的 SRS 光谱时, 由于泵浦光和 Stokes 光波长相近, 双色镜片很难高效地把两束光结合在一起。其次, 在同向 SRS 中, 45° 放置的双色镜片对不同偏振光的反射和透射效率不同, 这给 SRS 偏振效应的研究带来不便。所以, 实验采用了两束光反向传播的方案。当然, 反向 SRS 并非没有缺点, 例如在 SRS 的显微成像方面, 同向 SRS 在光路安排上更为方便。

图 3(b) 为单束光作用下和双束光共同作用下, 示波器上采集的甲烷分子光声信号图。可以看出, 在目前的实验条件下, 单束光的强度不足以产生 SRS 信号。除第一个信号峰之外, 其他信号峰是来自光声信号波在样品池内壁间来回反射产生的驻波。实验中, SRS 光谱是采集第一个光声信号峰得到的。

需要特别说明的是, 图 3(b) 中时间的零点之所以可以认为对应于两束光相互作用的时刻, 原因如下。实验中, 示波器的触发来自光电二极管 (泵浦光的空间散光照射在光电二极管上产生的电信号)。另一方面, 激光器的脉宽为 10 ns, 光电二极管的响应时间在 10 ns 左右。所以, 在一个脉冲之内, 示波器上的时间零点与两束光相互作用时刻之间是同步的, 且二者的差值为 ns 量级, 此时间差与 SRS 产生的光声信号传播至麦克风所需时间为 μs 量级相比, 可以忽略不计。因此, 一般情况下, 认为示波器上触发时间的零点对应两束光相互作用时刻。

为测量 SRS 的偏振特性, 泵浦光和 Stokes 光首先经格兰-泰勒棱镜 P_1 和 P_2 (消光比 $< 10^{-6}$) 作用以成为高纯度的线偏振光。当测量两束光均为线偏振的 SRS 光谱时, 如图 2(a) 所示, Stokes 光线偏振方向保持在竖直方向, 而泵浦光的偏振方向通过旋转 $\lambda/2$ 波片改变, 并使之与 Stokes 光偏振方向的夹角 θ 在 $0\sim 360^\circ$ 之间变化; 若测量垂直偏振或平行偏振的 SRS 光谱时, 则将 θ 设置为 90° 或 0° 。当测量泵浦光为圆偏振的 SRS 光谱时, 如图 2(b) 所示, 把 $\lambda/2$ 波片替换成 $\lambda/4$ 波片, 并使 $\lambda/4$ 波片的光轴与泵浦光的线偏振方向呈 45° 夹角, 得到圆偏振的泵浦光。

3 实验结果与讨论

甲烷分子是一种高度对称的球陀螺分子。在 C-H 伸缩振动区域 ($2800\sim 3100\text{ cm}^{-1}$), 它有两个不同的伸缩振动频率, 全对称的 ν_1 模 (2917 cm^{-1}) 和非全对称的 ν_3 模 (3020 cm^{-1})。理论上可以严格证明 ν_1 模和 ν_3 模的退偏比 ρ 分别为 0 和 $3/4$ 。因此, 甲烷分子是一个可以用来研究泵浦光偏振态对 SRS 信号强度影响的理想模型体系。

图 4 为泵浦光和 Stokes 光均为线偏振情形下, ν_1 和 ν_3 模的 SRS 信号强度随两束光偏振方向夹角 θ 的变化情况, θ 角的变化范围为 $0\sim 360^\circ$ 。可以看出, 夹角 θ 呈周期性变化。对于 $\rho = 0$ 的 ν_1 模, 曲线呈哑铃状, 显示出高度的方向性和偏振性; 而对于 $\rho = 3/4$ 的 ν_3 模, 曲线呈椭圆型, 显示出高度的退偏性。利用 (14) 式拟合实验数据点, 可以得到 ν_1 和 ν_3 模的退偏比分别为 0.004 ± 0.002 和 0.753 ± 0.005 , 与理论值 0 和 $3/4$ 非常接近, 进一步验证了理论分析的正确性。另一方面, 线偏振的 SRS 也为精确测定分子的拉曼退偏比提供了一种方法; 而精确确定分子拉曼退偏比的意义在于: 其反映了分子振动模式的对称性。当发生相变时 (如气相、液相或固相), 分子的结构会发生变化, 相应地某个振动模式的退偏比也将发生变化。因此, 通过精确测量分子的拉曼退偏比, 可以反推分子结构的变化或扭曲。

图 5 为不同偏振情形下甲烷分子 ν_1 和 ν_3 模的 SRS 光谱, 横坐标为泵浦光光子与 Stokes 光光子的能量差, 其值对应于自发拉曼散射光谱中的拉曼位移, 也即分子的拉曼振动频率。可以看出, 对于 $\rho = 0$ 的 ν_1 模, 图 5 中 (a)、(b) 和 (c) 的 SRS 强度之比为 $0:1:0.51$; 而对于 $\rho = 0.75$ 的 ν_3 模, 三者强度之比为 $0.74:1:0.82$ 。按照 (14) 和 (17) 式, 图 5(a)、(b) 和 (c) 中相应的 ν_1 模和 ν_3 模的 SRS 强度比分别为 $0:1:0.5$ 和 $0.75:1:0.875$, 理论值与实验值基本一致。结果表明, SRS 的信号强度不仅与泵浦光的偏振态有关, 还与分子振动模式的对称性有关。通过改变泵浦光的偏振态, 可以改变不同对称性振动模式之间的相对强度。这有助于基于分子振动模式对称性来调控 SRS 信号强度, 改善 SRS 成像对照水平。

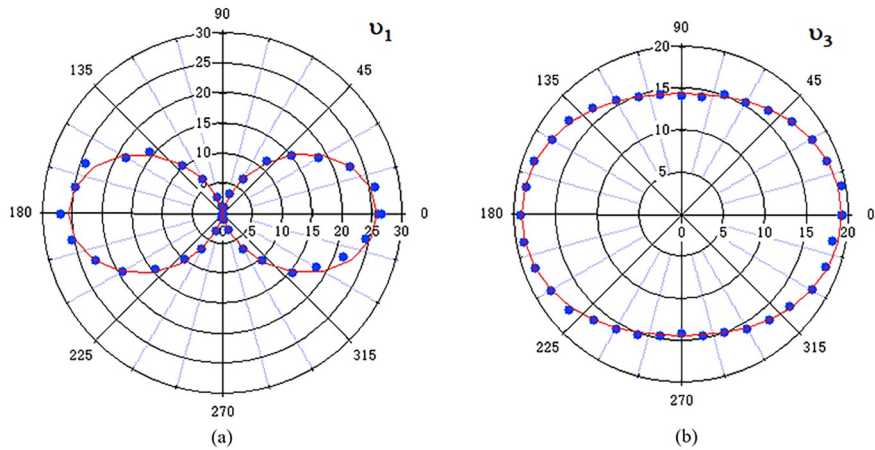


图4 甲烷分子 SRS 强度随泵浦光和 Stokes 光偏振方向夹角 θ 的变化情况。(a) ν_1 模; (b) ν_3 模

Fig. 4 Dependence of SRS intensity on the polarization cross angle θ between pump and Stokes beams for CH_4 molecule.

(a) ν_1 mode; (b) ν_3 mode

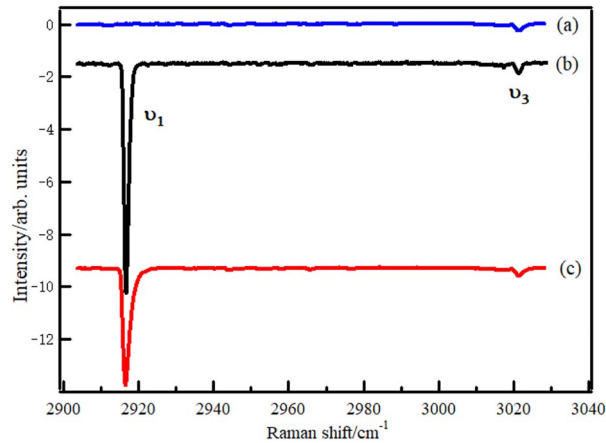


图5 不同偏振情形下甲烷分子 ν_1 和 ν_3 模的 SRS 光谱。(a) 泵浦光和 Stokes 光线偏振方向相互垂直; (b) 泵浦光和 Stokes 光线偏振方向相互平行; (c) 泵浦光为圆偏振而 Stokes 光为线偏振

Fig. 5 SRS spectra of ν_1 and ν_3 vibrational modes of CH_4 under different polarization conditions. (a) Polarizations of pump and Stokes beams are perpendicular to each other; (b) Polarizations of pump and Stokes beams are parallel to each other; (c) Circular polarization of pump beam and linear polarization of Stokes beam

需要说明的是,不同于红外光谱,一般情况下,各向同性介质中,对称振动模的拉曼光谱强度远大于反对称振动模的拉曼光谱强度,这一点可以从图5(b) 甲烷分子 ν_1 和 ν_3 模的对比中看出;而在图4中, ν_1 和 ν_3 模的拉曼光谱强度差别似乎并不大,这是因为图5(b) 中 ν_1 和 ν_3 模的 SRS 光谱是在两束光光强不变的条件下,扫描 Stokes 光波长得到;而图4中 ν_1 和 ν_3 模的 SRS 信号是两束光在不同光强条件下,在示波器上分别采集得到的。

此外,按照(14)和(17)式,圆偏振泵浦光的 SRS 与两束光均为平行线偏振的 SRS 的强度比为 $(1+\rho)/2$, 对各向同性介质, $0 \leq \rho \leq 0.75$, 因而比值在 $0.5 \sim 0.875$ 之间。如前所述,对于各向异性介质,退偏比 ρ 有可能大于 1, 因而比值 $(1+\rho)/2$ 可能大于 1, 这意味着此种情形下圆偏振泵浦光的 SRS 信号强度将大于平行线偏振的 SRS 强度。这与最近有关圆偏振 CARS 增强各向异性结构的报道定性一致,据文献[17, 18]报道,与平行线偏振相比,圆偏振 CARS 能增强来自各向异性介质的信号强度,提高各向异性介质的成像对照水平。CARS 和 SRS 同为基于三阶非线性极化率的拉曼共振型光学过程,其本质特征应该有相似之处。

与线偏振光相比,圆偏振泵浦光还具有不依赖于样品分子取向、无需找到相对于样品分子的最佳偏振耦合方向来激发样品的优点,因此圆偏振泵浦光的 SRS 适合对晶体或生物样品等各向异性样品的检测或成像。另一方面,圆偏振泵浦光的 SRS 还可能适合对手性样品分子的分析。拉曼光学活性光谱 (ROA) 是指手性分子在右旋和左旋圆偏振光激发下的自发拉曼光强度差,蕴藏丰富的分子结构信息。但通常,ROA 光谱的强度比较低,而且容易受荧光的干扰。圆偏振泵浦光和线偏振 Stokes 光组合的 SRS 有可能提高 ROA 光谱的检测灵敏度,将在未来的实验中做进一步的尝试。

4 结 论

受激拉曼散射是近年来迅猛发展的一种非线性光学技术。由于 SRS 对入射激光场的偏振态非常敏感,因此操控入射光场的偏振态为扩大 SRS 技术的应用范围提供了可能性。本研究从理论和实验两个方面对比研究了泵浦光为圆偏振和线偏振情形下的 SRS 过程 (Stokes 光始终保持线偏振)。基于非线性耦合波方程,给出了上述偏振情形下 SRS 信号强度与光场偏振态以及分子振动模式对称性之间的依赖关系;并以甲烷分子为例,实验上测量了不同偏振情形下 ν_1 和 ν_3 模的 SRS 光谱,实验结果与理论分析基本一致。结果表明, SRS 的信号强度不仅与泵浦光的偏振态有关系,还与分子振动模式的对称性紧密相关。通过改变泵浦光的偏振态,可以改变不同对称性振动模式之间的相对强度。本研究有助于依据分子振动模式对称性来调控 SRS 信号强度,改善 SRS 成像对照水平,并为 SRS 技术的偏振应用提供启示。

参考文献:

- [1] Li Y P, Shen B L, Li S W, *et al.* Review of stimulated Raman scattering microscopy techniques and applications in the biosciences [J]. *Advanced Biology*, 2021, 5(1): e2000184.
- [2] Chen W W, Lemieux G A, Camp C H, *et al.* Spectroscopic coherent Raman imaging of *Caenorhabditis elegans* reveals lipid particle diversity [J]. *Nature Chemical Biology*, 2020, 16(10): 1087-1095.
- [3] Zhang C, Cheng J X. Perspective: Coherent Raman scattering microscopy, the future is bright [J]. *APL Photonics*, 2018, 3(9): 090901.
- [4] Freudiger C W, Roeffaers M B J, Zhang X, *et al.* Optical heterodyne-detected Raman-induced Kerr effect (OHD-RIKE) microscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(18): 5574-5581.
- [5] Lu S B, Chen H H, Lu Z X, *et al.* Experimental investigation of improving robustness of atom interferometer by stimulated Raman shortcut-to-adiabatic passage [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2019, 36(4): 434-439.
鲁思滨, 陈红辉, 陆泽茜, 等. 受激拉曼绝热捷径提高原子干涉仪稳健性的实验研究 [J], 量子电子学报, 2019, 36(4): 434-439.
- [6] Cheng Q, Miao Y P, Wild J, *et al.* Emerging applications of stimulated Raman scattering microscopy in materials science [J]. *Matter*, 2021, 4(5): 1460-1483.
- [7] Wang Y, Liu X F, Ren P P, *et al.* Resonance enhanced stimulated Raman scattering of O-H stretching vibration in water molecule [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(6): 774-779.
王莹, 刘晓枫, 任盼盼, 等. 共振增强水分子 O-H 伸缩振动受激拉曼散射 [J]. 量子电子学报, 2021, 38(6): 774-779.
- [8] Freudiger C W, Min W, Saar B G, *et al.* Label-free biomedical imaging with high sensitivity by stimulated Raman scattering microscopy [J]. *Science*, 2008, 322(5909): 1857-1861.
- [9] Cheng J X, Xie X S. Vibrational spectroscopic imaging of living systems: An emerging platform for biology and medicine [J]. *Science*, 2015, 350(6264): aaa8870.

- [10] Ji M B, Arbel M, Zhang L L, *et al.* Label-free imaging of amyloid plaques in Alzheimer's disease with stimulated Raman scattering microscopy [J]. *Science Advances*, 2018, 4(11): eaat7715.
- [11] Zong C, Premasiri R, Lin H N, *et al.* Plasmon-enhanced stimulated Raman scattering microscopy with single-molecule detection sensitivity [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 5318.
- [12] Ao J P, Fang X F, Miao X C, *et al.* Switchable stimulated Raman scattering microscopy with photochromic vibrational probes [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 3089.
- [13] Shou J W, Ozeki Y. Dual-polarization hyperspectral stimulated Raman scattering microscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(3): 033701.
- [14] Hofer M, Balla N K, Brasselet S. High-speed polarization-resolved coherent Raman scattering imaging [J]. *Optica*, 2017, 4(7): 795-801.
- [15] Munhoz F, Brustlein S, Hostein R, *et al.* Polarization resolved stimulated Raman scattering: Probing depolarization ratios of liquids [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(3): 419-424.
- [16] Dong P T, Zong C, Dagher Z, *et al.* Polarization-sensitive stimulated Raman scattering imaging resolves amphotericin B orientation in *Candida* membrane [J]. *Science Advances*, 2021, 7(2): eabd5230.
- [17] Upputuri P K, Lin J, Gong L, *et al.* Circularly polarized coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(8): 1262-1264.
- [18] Cleff C, Gasecka A, Ferrand P, *et al.* Direct imaging of molecular symmetry by coherent anti-Stokes Raman scattering [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11562.
- [19] Sutherland R L. *Handbook of Nonlinear Optics* [M]. 2nd Edition. New York, USA: Marcel Dekker, 2003: 476.
- [20] Tang J L, Bao Y L, Wu J J, *et al.* Study on breast tissue cancerization by polarized micro-Raman spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(12): 2048-2054.
唐金兰, 包一麟, 吴进锦, 等. 乳腺组织癌变的偏振拉曼光谱学研究 [J]. *分析化学*, 2021, 49(12): 2048-2054.
- [21] Yu Y Q, Lin K, Zhou X G, *et al.* New C-H stretching vibrational spectral features in the Raman spectra of gaseous and liquid ethanol [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(25): 8971-8978.
- [22] Yu Y Q, Wang Y X, Hu N Y, *et al.* Overlapping spectral features and new assignment of 2-propanol in the C-H stretching region [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(3): 259-265.