

文章编号: 1005-5630(2022)04-0049-08

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.004.007

用于去除非共振背景的圆偏振 宽带 CARS 光谱研究

费金磊^{1,2}, 林 剑^{1,2}

(1. 上海理工大学 光子芯片研究院, 上海 200093;

2. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 相干反斯托克斯拉曼散射 (CARS) 是一种受激拉曼现象, 在显微成像时, 存在非共振背景, 会导致光谱产生峰位偏移和谱线变形。本文利用飞秒激光作为光源, 通过光栅滤波系统产生窄带泵浦光, 飞秒激光激发光子晶体光纤产生超连续谱作为斯托克斯光, 两束光被调制为圆偏振光后同时激发样品产生 CARS 光谱。通过模拟计算说明圆偏振光可以有效去除各向异性材料 CARS 光谱中的非共振背景, 从而使 CARS 光谱具有和自发拉曼相似的谱线形状。聚苯乙烯微球和液晶样品的 CARS 光谱实验结果与模拟计算基本相符, 说明圆偏振是一种有效去除 CARS 光谱非共振背景的方法。

关键词: 圆偏振光; 相干反斯托克斯拉曼散射; 超连续谱; 液晶

中图分类号: O 437 **文献标志码:** A

Circularly polarized broadband CARS spectroscopy for non-resonant background removal

FEI Jinlei^{1,2}, LIN Jian^{1,2}

(1. Institute of Photonic Chips, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for

Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) is a stimulated Raman process, which has the non-resonant background (NRB), leading to peak shift and spectral distortion in the spectrum. In this letter, we use a femtosecond laser as the light source and a grating filter system generating narrow-band pump light. The femtosecond laser excites photonic crystal fiber, producing a supercontinuum spectrum as Stokes light. Two beams excite the samples simultaneously after modulated to circular polarized lights to produce CARS spectrums. We illustrate that circularly polarized light can effectively remove the non-resonant background in the CARS spectrum of anisotropic materials by simulation. Thus, the CARS spectrum has a similar spectral line shape to

收稿日期: 2022-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(11874267)

作者简介: 费金磊(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为相干反斯托克斯拉曼散射。E-mail: feej12021@163.com

通信作者: 林 剑(1979—), 男, 副教授, 研究方向为受激拉曼散射成像、多光子荧光成像、光学纳米成像。

E-mail: jianlin@usst.edu.cn

that of spontaneous Raman. The experimental results of CARS spectrums of polystyrene and liquid crystal samples generally agree with the calculations, proving that circularly polarized CARS spectroscopy is an effective method to remove the NRB of CARS spectrum.

Keywords: circularly polarized light; coherent anti-Stokes Raman scattering; supercontinuum spectrum; liquid crystal

引 言

相干反斯托克斯拉曼散射 (coherent anti-Stokes Raman scattering, CARS) 过程是一种基于四波混频的三阶非线性光学过程^[1]。CARS 作为一种基于分子键振动的非标记光学显微成像方法, 广泛运用于显微学和光谱学领域。因为具有免标记、高灵敏度、选择性及三维层析能力等特点, CARS 得到了大量持续的关注和研究^[2]。CARS 信号的产生需要一束频率为 ω_p 的泵浦光和一束频率为 ω_s 的斯托克斯光, 这两束光在时间和空间必须是重合的。两束光通过高数值孔径物镜聚焦到样品上, 当样品分子振动频率等于泵浦光和斯托克斯光的频率差 $\omega_p - \omega_s$ 时, 产生频率为 $\omega_{as} = 2\omega_p - \omega_s$ 的反斯托克斯信号。但在产生 CARS 信号的同时, 也会产生非共振背景信号。这些由样品本身在四波混频过程中产生的非共振背景会淹没一些较弱的 CARS 信号, 同时使 CARS 光谱偏离自发拉曼光谱形状, 影响其化学灵敏度, 并且使定量分析变得困难。因此, 如何抑制和消除 CARS 的非共振背景已经成为一项备受关注的研究课题。目前, 人们已经研究出了多种方法来抑制 CARS 的非共振背景。Cheng 等^[3-4]对 CARS 的去背景研究做出了突出贡献, 先后发明多种去背景方法。他们在研究 Zumbusch 等的紧密聚焦共线传播中使用了反向探测 CARS 的新方法, 在小散射体中非共振信号会继续向前传播, 共振信号则会反向接收到, 具有一定的去背景能力。他们利用共振和非共振信号偏振态和出射方向创造了偏振 CARS。在偏振 CARS 的基础上, 改变光束的时间先后得到的时间分辨 CARS 能够去除非共振背景^[5], 并且通过结合新技术来不断完善时间分辨 CARS^[6]。Evans 等^[7]在偏振、时间分辨 CARS 之后又提出了干涉光谱法, 通过外差检测法能够直接分离出共振信号, 而不用

考虑非共振背景, 并最终将其确定为外差 CARS^[8]。调频法处理 CARS 信号是一种有效的新方法^[9]。频率调制具有比振幅调制更好的调制效果。在频率调制中, 共振信号和非共振信号可以区分, 达到去除非共振背景的目的。Konorov 等^[10]在飞秒 CARS 中对脉冲进行整形去除了背景, 提高了分辨率。Joffre 等^[11]提出了傅里叶变换, 对 CARS 信号进行时间解析, 轻松去除非共振背景。Tamamitsu 等^[12]在宽带激光光源中运用傅里叶 CARS 去除背景。Xie 等^[13]在相关论著中也曾提到。随着人工神经网络的快速发展, 深度学习的方法也被运用到 CARS 光谱以去除非共振背景^[14]。

圆偏振光激发的 CARS (circularly polarized-CARS, CP-CARS) 成像可以有效去除非共振背景^[15], 但其相关光谱方面的研究较少。

本文通过理论计算和实验测量, 证明圆偏振光可以有效抑制各向异性样品 CARS 光谱中的非共振背景。

1 计算仿真

不同于传统的偏振 CARS, 圆偏振 CARS 可用于检测各向异性样品, 而偏振 CARS 适用于检测各向同性样品。

从三阶非线性极化强度的一般公式出发:

$$P_i^{(3)}(\omega_{out}) = \sum_{jkl} \sum_{(abc)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_{out}; \omega_a, \omega_b, \omega_c) \times E_j(\omega_a) E_k(\omega_b) E_l(\omega_c) \quad (1)$$

式中: $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 是三阶非线性极化率分量; $\omega_a = \omega_b = \omega_{pump}$; $\omega_c = -\omega_{stokes}$; $\omega_{out} = 2\omega_{pump} - \omega_{stokes}$; i, j, k, l 为 1、2、3 或 x, y, z , 分别对应 $\omega_{out}, \omega_a, \omega_b, \omega_c$ 的偏振分量。

在 CARS 的计算中, 只考虑探测的 x, y 两

个方向上的极化率。接下来的计算, 将极化率分量的 y 分量电场转化为 x 分量电场。泵浦光 x 分量与 y 分量的相位差为 ϕ_p , 斯托克斯光 x 分量与 y 分量的相位差为 ϕ_s 。

计算 CARS 信号的一般公式为:

$$E_{py} = E_{px} e^{i\phi_p}, \quad E_{sy} = E_{sx}^* (e^{i\phi_s})^* \quad (2a)$$

$$P_x = 3E_{px}^2 E_{sx}^* \begin{bmatrix} \chi_{1222}^{(3)} e^{i\phi_p} e^{i\phi_p} (e^{i\phi_s})^* + \chi_{1111}^{(3)} + \\ \chi_{1121}^{(3)} e^{i\phi_p} + \chi_{1122}^{(3)} e^{i\phi_p} (e^{i\phi_s})^* + \\ \chi_{1211}^{(3)} e^{i\phi_p} + \chi_{1212}^{(3)} e^{i\phi_p} (e^{i\phi_s})^* + \\ \chi_{1221}^{(3)} e^{i\phi_p} e^{i\phi_p} + \chi_{1112}^{(3)} (e^{i\phi_s})^* \end{bmatrix} \quad (2b)$$

$$P_y = 3E_{px}^2 E_{sx}^* \begin{bmatrix} \chi_{2222}^{(3)} e^{i\phi_p} e^{i\phi_p} (e^{i\phi_s})^* + \chi_{2111}^{(3)} + \\ \chi_{2212}^{(3)} e^{i\phi_p} (e^{i\phi_s})^* + \chi_{2112}^{(3)} (e^{i\phi_s})^* + \\ \chi_{2122}^{(3)} e^{i\phi_p} (e^{i\phi_s})^* + \chi_{2121}^{(3)} e^{i\phi_p} + \\ \chi_{2221}^{(3)} e^{i\phi_p} e^{i\phi_p} + \chi_{2211}^{(3)} e^{i\phi_p} \end{bmatrix} \quad (2c)$$

当泵浦光与斯托克斯光为线偏振光时: $\phi_p = 0$; $\phi_s = 0$ 。所以信号公式为:

$$P_{xl} = 3(\chi_{1111}^{(3)} + \chi_{1112}^{(3)} + \chi_{1121}^{(3)} + \chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1211}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)} + \chi_{1222}^{(3)}) E_{px}^2 E_{sx}^* \quad (3a)$$

$$P_{yl} = 3(\chi_{2222}^{(3)} + \chi_{2211}^{(3)} + \chi_{2212}^{(3)} + \chi_{2112}^{(3)} + \chi_{2121}^{(3)} + \chi_{2122}^{(3)} + \chi_{2221}^{(3)} + \chi_{2111}^{(3)}) E_{px}^2 E_{sx}^* \quad (3b)$$

考虑到线偏振光和圆偏振光在相同功率下实验, 圆偏振光两个分量的计算公式在公式 (2b)、(2c) 的基础上改为:

$$P_{xc} = \frac{\sqrt{2}}{2} P_x, \quad P_{yc} = \frac{\sqrt{2}}{2} P_y$$

当泵浦光与斯托克斯光为反向圆偏振时: $\phi_p = \pi/2$; $\phi_s = -\pi/2$ 。公式变为:

$$P_{xc} = \frac{3\sqrt{2}}{2} E_{px}^2 E_{sx}^* (\chi_{1111}^{(3)} + i\chi_{1112}^{(3)} + i\chi_{1121}^{(3)} - \chi_{1122}^{(3)} + i\chi_{1212}^{(3)} - \chi_{1211}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)} - i\chi_{1222}^{(3)}) \quad (4a)$$

$$P_{yc} = \frac{3\sqrt{2}}{2} E_{px}^2 E_{sx}^* (i\chi_{2211}^{(3)} - i\chi_{2222}^{(3)} - \chi_{2212}^{(3)} + i\chi_{2112}^{(3)} - \chi_{2121}^{(3)} + i\chi_{2122}^{(3)} - \chi_{2221}^{(3)} + \chi_{2111}^{(3)}) \quad (4b)$$

当泵浦光与斯托克斯光为同向圆偏振光时: $\phi_p = \pi/2$; $\phi_s = \pi/2$ 。公式变为:

$$P_{xc} = \frac{3\sqrt{2}}{2} E_{px}^2 E_{sx}^* (\chi_{1111}^{(3)} - i\chi_{1112}^{(3)} + i\chi_{1121}^{(3)} + \chi_{1122}^{(3)} + i\chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1211}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)} + i\chi_{1222}^{(3)}) \quad (5a)$$

$$P_{yc} = \frac{3\sqrt{2}}{2} E_{px}^2 E_{sx}^* (i\chi_{2222}^{(3)} + i\chi_{2211}^{(3)} + \chi_{2212}^{(3)} - i\chi_{2112}^{(3)} + \chi_{2121}^{(3)} + i\chi_{2122}^{(3)} - \chi_{2221}^{(3)} + \chi_{2111}^{(3)}) \quad (5b)$$

对于各项同性样品, $\chi^{(3)}$ 分量奇数下标为零 (如 $\chi_{1222}^{(3)}$ 、 $\chi_{1112}^{(3)}$ 等), 所以计算线偏振、同向圆偏振和反向圆偏振的计算公式将得到简化。

其中, 当泵浦光与斯托克斯光为线偏振光时: $\phi_p = 0$; $\phi_s = 0$ 。所以公式为:

$$P_{xl} = 3(\chi_{1111}^{(3)} + \chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)}) E_{px}^2 E_{sx}^* \quad (6a)$$

$$P_{yl} = 3(\chi_{2222}^{(3)} + \chi_{2211}^{(3)} + \chi_{2112}^{(3)} + \chi_{2121}^{(3)}) E_{px}^2 E_{sx}^* \quad (6b)$$

当泵浦光与斯托克斯光为反向圆偏振光时: $\phi_p = \pi/2$; $\phi_s = -\pi/2$ 。公式变为:

$$P_{xc} = \frac{3\sqrt{2}}{2} (\chi_{1111}^{(3)} - \chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)} - \chi_{1212}^{(3)}) E_{px}^2 E_{sx}^* \quad (7a)$$

$$P_{yc} = \frac{3\sqrt{2}}{2} (\chi_{2222}^{(3)} - \chi_{2211}^{(3)} - \chi_{2112}^{(3)} - \chi_{2121}^{(3)}) E_{px}^2 E_{sx}^* \quad (7b)$$

当泵浦光与斯托克斯光为同向圆偏振光时: $\phi_p = \pi/2$; $\phi_s = \pi/2$ 。公式变为:

$$P_{xc} = \frac{3\sqrt{2}}{2} (\chi_{1111}^{(3)} + \chi_{1122}^{(3)} - \chi_{1221}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)}) E_{px}^2 E_{sx}^* \quad (8a)$$

$$P_{yc} = \frac{3\sqrt{2}}{2} i(\chi_{2222}^{(3)} + \chi_{2211}^{(3)} - \chi_{2112}^{(3)} + \chi_{2121}^{(3)}) E_{px}^2 E_{sx}^* \quad (8b)$$

各向同性样品又满足^[16]:

$$\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1221}^{(3)} = \chi_{1212}^{(3)} = \frac{1}{3} \chi_{1111}^{(3)} \quad (9a)$$

$$\chi_{2211}^{(3)} + \chi_{2112}^{(3)} + \chi_{2121}^{(3)} = \frac{1}{3} \chi_{2222}^{(3)} \quad (9b)$$

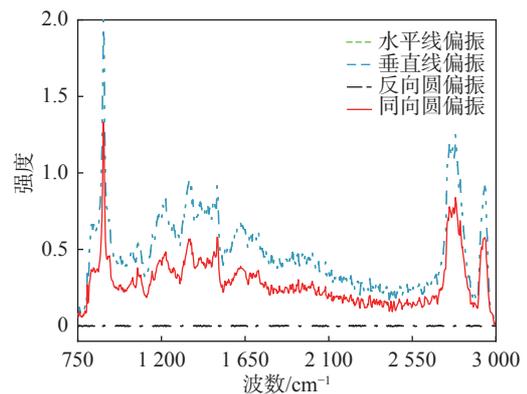
式 (2)~(5) 为 CARS 信号计算的一般公式, 适用于所有物质 (各向同性与各向异性样品)。CARS 信号由共振信号 P^R 和非共振信号 P^{NR} 构成, 相应的每个三阶非线性极化率分量

都是共振分量 $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ 和非共振分量 $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ 之和, $\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)R} + \chi_{ijkl}^{(3)NR}$ 。其中共振信号与分子的振动相关, 携带了材料中分子振动的信息; 而非共振信号与分子振动无关, 是 CARS 信号中的背景, 它的存在会降低对共振信号探测的灵敏度。非共振信号与分子振动无关, 因此相对于激发光的偏振状态具有各向同性的特征; 而共振信号根据材料中分子振动的不同模式, 分为各向同性和各向异性两类。对于各向同性样品以及非共振背景信号, 式(2)~(5)可以简化为式(6)~(8)。由式(7)和(9)可以看出, 在激发光为反向圆偏振时, CARS 信号为零。但是当激发光为线偏振或同向圆偏振时, CARS 信号不为零。而各向异性样品的共振 CARS 信号, 无论激发光为任何偏振状态, 都不为零。

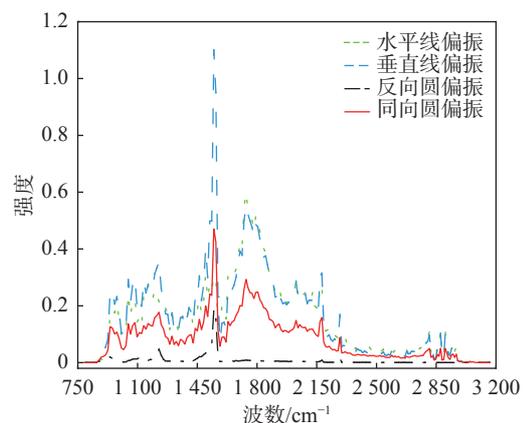
为了计算具体材料在不同激发光偏振状态下的 CARS 光谱, 首先通过实验测量了各向同性的聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 和一种向列相液晶, 4-氰基-4'-戊基联苯 (简称: 5CB) 的三阶非线性极化率。拉曼光谱的强度正比于三阶非线性极化率的共振分量^[17], 由于 PS 是各向同性的, 使用其拉曼光谱作为三阶非线性极化率的共振分量 $\chi_{1111}^{(3)}$ 和 $\chi_{2222}^{(3)}$, 其余共振分量可由公式(9)得到^[18]。由于非共振分量与材料的分子振动无关, 且玻璃在 PS 的 CARS 信号峰值附近没有共振信号, 因此可通过测量玻璃的 CARS 光谱获得 PS 的三阶非线性极化率的非共振分量。对于 5CB 极化率分量的测量, 根据式(1), 通过旋转入射光的偏振态, 可以探测到三阶非线性极化率分量^[19]。由于使用双色 CARS, 中间两个下标不同的三阶非线性极化率分量相同, 例如 $\chi_{1212}^{(3)}$ 和 $\chi_{1122}^{(3)}$, 因此使用 45°线偏振光作为泵浦光的 CARS 光谱可以获得这些三阶非线性极化率分量。5CB 样品的制备方法在实验与讨论部分有具体介绍。

将测量到的三阶非线性极化率分量带入公式(3)~(5)和式(6)~(8), 计算得到两种材料在线偏振、同向和反向圆偏振光激发时的 CARS 光谱, 结果显示在图 1 中。从图 1(a)可以看到, 使用线偏振光激发时, 偏振方向旋转 90°对于各向同性的 CARS 信号没有影响; 同向圆偏振激发的 CARS 光谱形状与线偏振光一致, 但是强

度有明显下降; 当使用反向圆偏振光激发时, CARS 信号完全消失, 说明了反向圆偏振光对各项同性 CARS 信号的抑制作用。在图 1(b)中, 由于 5CB 的各向异性, 当线偏振激发光的偏振方向平行于分子取向时, 信号明显强于偏振方向垂直与分子取向时的信号, 并且由于非共振信号的存在, 每个信号峰都呈不对称性的形状; 同向圆偏振光激发时信号强度相对于线偏振光激发信号的下降幅度与 PS 类似, 但是在反向圆偏振光激发条件下, 5CB 依然有明显的 CARS 信号, 并且信号只出现在分子振动的波数附近, 其他波数信号基本被抑制, 同时信号峰的形状趋于对称, 说明反向圆偏振激发光可以有效抑制各向异性样品 CARS 的非共振背景信号。



(a) PS 的计算光谱



(b) 5CB 的计算光谱

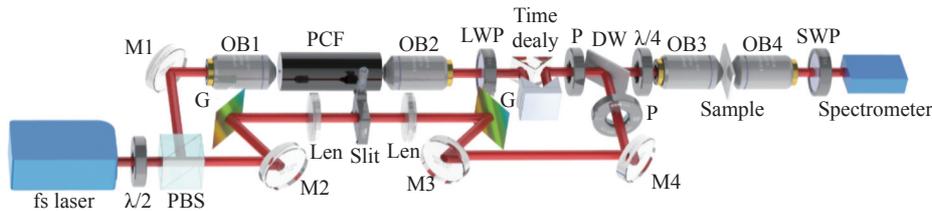
图 1 PS 和 5CB 在线偏振、反向圆偏振、同向圆偏振下的计算光谱

Fig. 1 Calculated spectra of PS and 5CB at linear polarized, homodromous circular polarized and reversed circular polarized cases

2 实验与讨论

图2是CP-CARS的实验光路图。本文利用双色CARS方案^[20]。使用的激光器是80 MHz可调飞秒激光器(Spectra-Physics InSight X3), 波长为800 nm。一个 $\lambda/2$ 波片和偏振分光棱镜(PBS)组合为分光系统, 可以将一束光分为两束光, 也可以调节两路光的光功率。其中一束光由一个40 \times 物镜(Olympus)聚焦光束进入Femto-White CARS光子晶体光纤(NKT Photonics)中, 产生的超连续光谱被另一个同样的40 \times 物镜收集作为斯托克斯光。该光纤有两个零色散波长: 775 nm和945 nm。使用这两波长之间光激发都会因为孤子分裂等非线性作用得到光谱展宽, 能够产生从650 nm到1100 nm范围的超连续光谱^[21]。使用800 nm长通滤光片, 过滤获得实验所需要的斯托克斯连续光。另一束800 nm的飞

秒激光经过两个闪耀光栅和可调狭缝的光谱滤波器, 产生窄带的光源作为泵浦光。考虑到两路光存在光程差和时间差, 在光程较短的斯托克斯光路中增加三角反射棱镜和中空屋脊反射棱镜构成时间延时线, 以保证两路光在时间和空间的重合。两束光最终由一个二向色镜重合为一束光。使用100 \times 的物镜将合束的光聚焦到样品上, 信号的收集物镜同样是40 \times 。750 nm的短通滤光片用于过滤激光器的光及其750 nm以上的杂光。最后使用光谱仪测量CARS信号。在使用圆偏振CARS的实验中, 在以上光路的基础上, 在二向色镜之前, 两束光的光路中各增加了一个偏振片。在二向色镜合束之后放置了一个宽波段 $\lambda/4$ 波片, 这样可以实现对两束光偏振状态的调节。泵浦光和斯托克斯光都是线偏振光, 并且偏振方向相同时, 它们经过 $\lambda/4$ 波片后, 变为同向的圆偏振光; 相反, 当它们偏振方向垂直时经过 $\lambda/4$ 波片变为反向圆偏振光。



注: fs laser: 飞秒激光器; M: 反射镜; PBS: 偏振分光棱镜; OB: 物镜; PCF: 光子晶体光纤; G: 闪耀光栅; LWP: 长通滤光片; Time delay: 时间延迟; Len: 透镜; Slit: 狭缝; Sample: 样品; P: 偏振片; SWP: 短通滤光片; DW: 二向色镜; Spectrometer: 光谱仪

图2 CP-CARS的光路图

Fig. 2 CP-CARS experiment setup

图3显示了PS微球在线偏振光, 反向圆偏振、同向圆偏振下的CARS光谱。可以看到, 这几种CARS光谱的相对关系与图1(a)中显示的计算结果类似, 二者光谱形状的差异可能是由于PS微球对光有汇聚作用, 而这一点在计算时没有考虑, 导致实际的焦点电场强度与计算不一致。

液晶是介于液体和晶体的物质, 它具有液体的流动性和晶体的有序性, 是很好的各向异性样品材料。5CB液晶只有一个相——液晶相, 能够在室温下处于液晶态。因此, 选取5CB液晶作为样品。制备两种分子取向的液晶样品, 分别是平行于载玻片长边和垂直于载玻片表面的方向。平行状态液晶是将配制好的聚乙烯醇溶液经过浸渍提拉法在玻璃基底上镀一层薄膜, 然后干燥箱烘干, 用特质的绒布按一定方向摩擦, 制得一层取向层, 然后在表面稀疏分散一层5 μm 聚

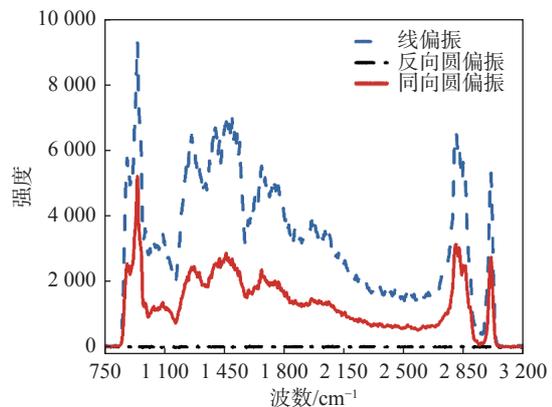
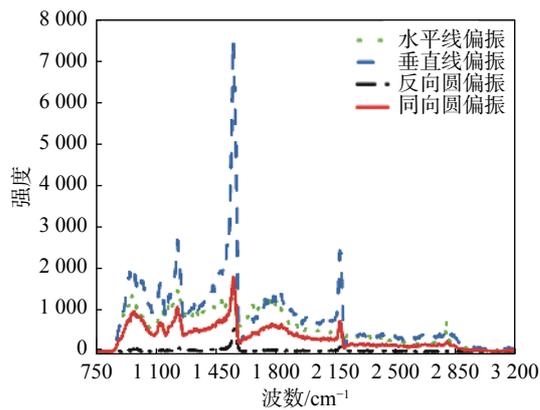


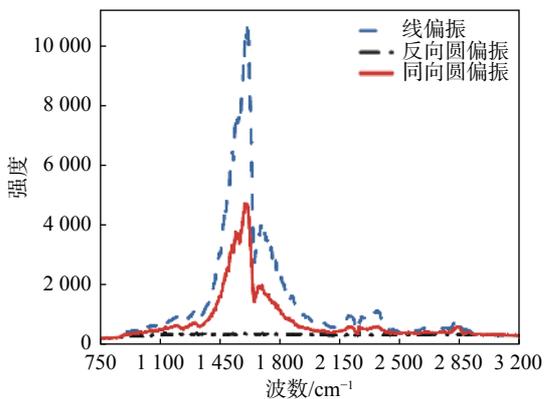
图3 PS在线偏振、反向圆偏振、同向圆偏振下的实验结果

Fig. 3 CP-CARS experiment spectra of PS at linear polarized, homodromous circular polarized and reversed circular polarized cases

苯乙烯微球用于控制厚度，上面加一层盖玻片形成液晶盒，使用毛细法灌入液晶，最后密封。垂直状态液晶是利用配置好的十六烷基三甲溴化铵溶液将玻璃烷化，即将玻璃基底浸入溶液中，然后取出并在干燥箱中烘干，用同样方法制备液晶盒，通过毛细法灌入液晶并密封。玻璃的烷化是在玻璃表面形成疏水的烷基长链，5CB 液晶因此垂直排列在这些烷基链之间，从而垂直玻璃基底。图 4(a) 显示了在液晶分子取向平行于载玻片时的 CARS 光谱。可以看到，相互垂直的线偏振光 CARS 信号反应了材料的取向特性，同向圆偏振光激发时信号强度有明显下降；在反向圆偏振光激发下，非共振背景被有效去除。实验结果与计算结果基本保持一致。图 4(b) 显示了当液晶分子取向垂直于玻璃表面时的 CARS 光谱。可以看到，液晶分子的 CARS 信号比取向



(a) 水平 5CB 液晶



(b) 垂直 5CB 液晶

图 4 水平和垂直 5CB 在线偏振、反向圆偏振、同向圆偏振下的实验结果

Fig. 4 CP-CARS experiment spectra of horizontal and vertical 5CB at linear polarized, homodromous circular polarized and reversed circular polarized cases

平行于玻璃表面时弱很多，而且在反向圆偏振激发时，光谱仪检测不到 CARS 信号。这是因为液晶分子取向平行于激发光的传播方向，在垂直于激发光的平面则具有各项同性，因此反向圆偏振的 CARS 信号被抑制。

图 5 显示了 $\lambda/4$ 波片对不同波长光的相位延迟。可以看到相位延迟在不同波长存在差异，这个差异对于宽带的斯托克斯光产生圆偏振可能会有影响。

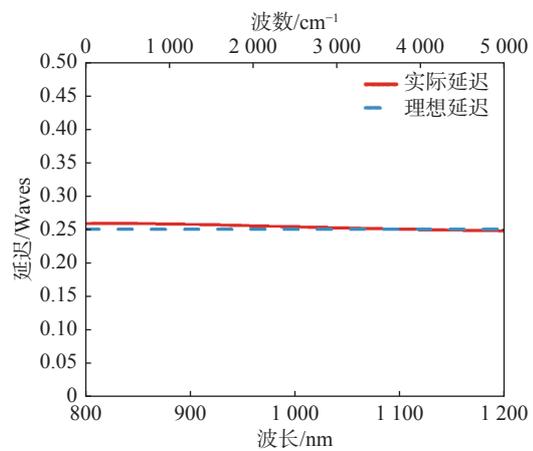


图 5 $\lambda/4$ 波片对各波长线偏振光的延迟量

Fig. 5 Retardance of the quarter-wave plate case

为了了解相位延迟差异对圆偏振 CARS 的影响，我们根据相位延迟数据，计算了 5CB 反向圆偏振的 CARS 光谱 (红线)，并与理想的反向圆偏振 CARS 光谱 (蓝线) 进行了对比，结果显示在图 6 中。可以看到，由于 $\lambda/4$ 波片对于不同波

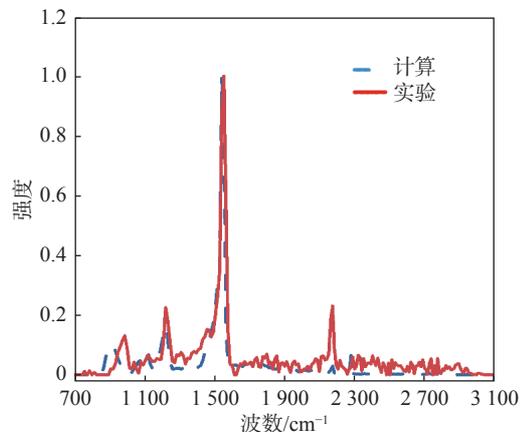


图 6 5CB 反向圆偏振的实验与计算结果的比较

Fig. 6 Comparison of experimental and calculated results of 5CB at reversed circular polarized

长相位延迟的差异并不大, 因此两个 CARS 光谱的差异很小 ($<0.4\%$)。这说明 $\lambda/4$ 波片的相位延迟差异对于我们的圆偏振 CARS 光谱的影响基本可以忽略不计。

3 结 论

对圆偏振宽带 CARS 光谱学的方法展开了深入和透彻的研究, 通过理论计算和实验的方式证明该方法能够消除所有各向同性的 CARS 信号, 因此可以用于去除各向异性样品 CARS 信号中的非共振背景, 提高 CARS 光谱的化学灵敏度, 用于材料的定量分析。 $\lambda/4$ 波片在近红外波段的色散较小, 在实验中对 CARS 光谱的影响不大, 所以 CP-CARS 是一种可行的光谱技术。CP-CARS 能够作为一种快速区分各向同性和各向异性物质的方法, 运用于分子结构分析领域。

参考文献:

- [1] CHENG J X, VOLKMER A, XIE X S. Theoretical and experimental characterization of coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2002, 19(6): 1363 – 1375.
- [2] LI S W, LI Y P, YI R X, et al. Coherent anti-stokes Raman scattering microscopy and its applications[J]. *Frontiers in Physics*, 2020, 8: 598420.
- [3] CHENG J X, VOLKMER A, BOOK L D, et al. An Epi-detected coherent anti-stokes Raman Scattering (E-CARS) microscope with high spectral resolution and high sensitivity[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(7): 1277 – 1280.
- [4] CHENG J X, BOOK L D, XIE X S. Polarization coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy[J]. *Optics Letters*, 2001, 26(17): 1341 – 1343.
- [5] VOLKMER A, BOOK L D, XIE X S. Time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: imaging based on Raman free induction decay[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(9): 1505 – 1507.
- [6] UPPUTURI P K, GONG L, WANG H F. Chirped time-resolved CARS microscopy with square-pulse excitation[J]. *Optics Express*, 2014, 22(8): 9611 – 9626.
- [7] EVANS C L, POTMA E O, XIE X S. Coherent anti-Stokes Raman scattering spectral interferometry: de-termination of the real and imaginary components of nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ for vibrational microscopy[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(24): 2923 – 2925.
- [8] POTMA E O, EVANS C L, XIE X S. Heterodyne coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) imaging[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(2): 241 – 243.
- [9] GANIKHANOV F, EVANS C L, SAAR B G, et al. High-sensitivity vibrational imaging with frequency modulation coherent anti-Stokes Raman scattering (FM CARS) microscopy[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(2): 1872 – 1874.
- [10] KONOROV S O, BLADES M W, TURNER R F B. Lorentzian amplitude and phase pulse shaping for non-resonant background suppression and enhanced spectral resolution in coherent anti-stokes Raman scattering spectroscopy and microscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(7): 767 – 774.
- [11] OGILVIE J P, BEAUREPAIRE E, ALEXANDROU A, et al. Fourier-transform coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(4): 480 – 482.
- [12] TAMAMITSU M, SAKAKI Y, NAKAMURA T, et al. Ultrafast broadband Fourier-transform CARS spectroscopy operating at 50,000 spectra/second[C]//Proceedings of SPIE 10076, High-Speed Biomedical Imaging and Spectroscopy: Toward Big Data Instrumentation and Management II. San Francisco: SPIE, 2017: 10076.
- [13] CHENG J X, XIE X S. Coherent Raman scattering microscopy[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016: 237-251.
- [14] VALENSISE C M, GIUSEPPI A, VERNUCCIO F, et al. Removing non-resonant background from CARS spectra via deep learning[J]. *APL Photonics*, 2020, 5(6): 061305.
- [15] 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.
- [16] ZHANG C, WANG J, DING B, et al. Quantitative spectral analysis of coherent anti-stokes Raman scattering signals: C-H stretching modes of the methyl group[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(27): 7647 – 7656.
- [17] KAN Y, LENSU L, HEHL G, et al. Wavelet prism decomposition analysis applied to CARS spectroscopy: a tool for accurate and quantitative extraction of resonant vibrational responses[J]. *Optics Express*, 2016, 24(11): 11905 – 11916.

- [18] HEUKE S, RIGNEAULT H. Laser scanning dark-field coherent anti-Stokes Raman scattering (DF-CARS): a numerical study[J]. *Optics Express*, 2021, 29(3): 3985 – 3995.
- [19] MUNHOZ F, BRUSTLEIN S, BRASSELET S, et al. Polarization-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy[C]//Proceedings of SPIE 7569, Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences X. San Francisco: SPIE, 2010: 75690P.
- [20] FALCONIERI M, MARROCCO M, MERLA C, et al. Characterization of supercontinuum generation in a photonic crystal fiber for uses in multiplex CARS microspectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019, 50(9): 1287 – 1295.
- [21] PORQUEZ J G, KORFANTY E P, SLEPKOV A D. Ultra-broadband coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with a dynamically power-tuned Stokes supercontinuum[C]//Proceedings of SPIE 10069, Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences XVII. San Francisco: SPIE, 2017: 10069.

(编辑: 李晓莉)