

高级受激喇曼散射的观察*

梁振斌 马莹莹 郑顺旋 黄振望 谢 沧**

(物理学系)

摘要: 本文报导了苯的高级受激喇曼实验, 分别用调 Q 及锁模红宝石激光激发苯液体, 用摄谱仪拍摄受激喇曼谱线, 观察到苯的最强喇曼线 $\Delta\nu = 992\text{cm}^{-1}$ 的五级斯托克斯线, 并观察到四级反斯托克斯线。测量了喇曼线的能量转换效率, 观察了光束花样。发现在苯的多级斯托克斯线的强度分布上存在着“级跳”现象。

引 言

一九二八年, 物理学家喇曼在实验中发现, 以一定频率的单色光入射光学介质时, 在其散射光谱中, 除了出现与原来入射光波长相同的谱线外, 在其两侧还出现了一些新的谱线。这些新的谱线相对于入射谱线的频率移动有一定规律性, 即对于某种物质就有某种频率移动, 而这种散射频移不依赖于入射光波长, 只与组成这些介质的分子结构和运动状态有关, 后来就称这种散射效应为喇曼散射效应。

自激光器问世后, 一九六一年Woodbury和吴⁽¹⁾在使用以硝基苯克尔盒做开关的 Q 突变红宝石激光器时, 发现在输出光谱中, 除了红宝石的 6943Å 谱线外, 还存在一条 7670Å 的新的激光谱线。后来很快证实了这条新的振荡谱线, 不是红宝石发出的, 而是硝基苯液体在红宝石激光作用下所产生的喇曼散射线, 并具有受激发射的性质。从此受激喇曼散射效应为散射光谱学开辟了一个新的领域。

自从受激喇曼效应被发现后, 人们先后地进行了几百种材料(液体、固体、气体)的受激喇曼实验。H·Jakuma等⁽²⁾在一九六四年进行了苯的受激喇曼实验。他们采用 Q 开关红宝石激光作为激励入射光, 发现了三级斯托克斯线和一级反斯托克斯线。一九七〇年左右, 人们开始用锁模激光器进行各种物质的受激喇曼光谱的研究。虽然各种材料的受激喇曼散射效应的工作进行了不少, 但文献上尚未见到苯的受激喇曼散射的报导。我们的工作采用 Q 开关红宝石激光和锁模红宝石激

* 本文1978年6月完稿。

** 张子骥、李海兰、刘君暖、权小菁同学参加了前期实验。

光进行苯的受激喇曼散射实验,发现了清晰的五级斯托克斯线和一级反斯托克斯线。用类似装置,我们还观察到二硫化碳的六级受激喇曼散射。同时,发现了串级受激喇曼效应。

受激喇曼效应的原理

在普通激光喇曼散射实验中,以频率为 ω_p 的激光入射时,除了在长波一边出现 $\omega_p - \omega_v$ 的斯托克斯线外,在短波的一边还可以观察到 $\omega_p + \omega_v$ 的反斯托克斯线。 ω_v 为频移。但是由于不是受激的,出现的散射谱线光强十分弱,特别是反斯托克斯线。当入射激光泵功率超过一定值时,斯托克斯线和反斯托克斯线的强度便突然增加,达到可以和入射光强相比的程度,这便是受激喇曼散射现象。喇曼散射效应物理机制可简述如下:当在入射光场作用下,介质中处于一定本征能级的分子可以吸收一个光子跃迁到一个特殊的虚能级上,这种能级在介质中实际是不存在的,而只是在有光场入射下并且把光场与分子作为一个统一的体系加以量子理论处理时才有存在意义。当分子由上述虚能级跃迁回比初始能级较高的激发能级上时,将同时发射出一个斯托克斯光子和一个光学声子,当分子跃迁回比初始能级较低的本征能级上时,便同时发射出一个反斯托克斯光子,并吸收一个光学声子,其散射是不相干的。

第一级斯托克斯线和反斯托克斯线的能量和动量守恒条件为:

$$\omega_{-1} = \omega_0 - \omega_v, \quad K_{-1} = K_0 - K_v,$$

$$\omega_1 = \omega_0 + \omega_v, \quad K_1 = K_0 + K_v,$$

其中 K_v 是分子激发态或受激声子在介质中传播的动量。 ω_{-1} 为斯托克斯光子频率, ω_0 为入射光子频率, ω_v 为受激声子频率, ω_1 为反斯托克斯光子频率, K_{-1} 、 K_1 、 K_0 分别为其对应的波矢。因此在受激喇曼散射中,上面的能量守恒方程是标志这样一个过程:即相干入射光子主要不是被热振动声子所散射,而是被受激声子所散射。最初一个入射光子与一个热振动声子碰撞,产生一个斯托克斯光子,并增添一个声子,这增添的声子便是受激声子。这增添的声子再与入射光子相碰又增添一个受激声子,并产生一个斯托克斯光子。如此继续下去,形成一个产生受激声子的雪崩过程。产生受激声子的过程,关键在于有足够多的入射光子,由于受激声子所形成的声波是相干的,而且入射波也是相干的,所以由喇曼散射给出的斯托克斯光子也是相干的。见图1。

又根据强光波在非线性质内的相互作用理论,认为受激喇曼散射谱线的产生是由入射激光,一级斯托克斯散射光和一级反斯托克斯等散射光波之间的非线性耦合作用的结果,在这种耦合作用过程的初始和终了,散射分子的本征状态并不发生改变。所以产生反斯托克斯可归结为两个阶段:第一阶段,激光与分子非弹性碰撞

产生斯托克斯辐射与受激声子，动量守恒方程为： $K_0 = K_{-1} + K_v$ (如图 2 a)，第二阶段，受激声子与激光作用产生反斯托克斯辐射： $K_0 + K_v = K_1$ (如图 2 b)。

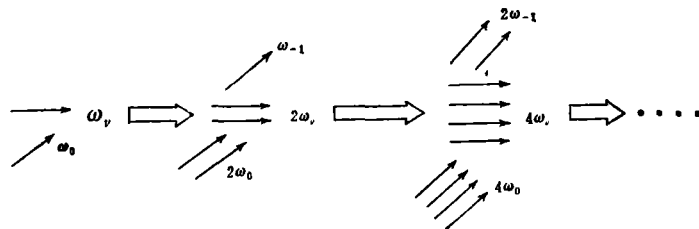
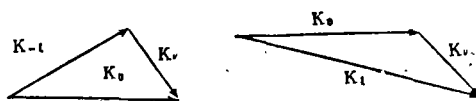


图 1



(a) 图 2 (b)

受激喇曼散射效应的特点是存在着高级受激喇曼散射光谱线，即是除了那些普通喇曼散射光谱线相对应的谱线外，还存在着一些等频率间隔的谱线，而这些谱线是彼此相关的。与普通喇曼散射不同，普通喇曼散射一个喇曼跃迁只产生一条低频的斯托克斯线 A_s 和一条高频的反斯托克斯线 A'_s ， ν_0 为激发线 (见图 3)，而受激喇曼散射，与某一分子喇曼跃迁对应，除了 A_s 线和 A'_s 线外，还在高频和低频方向出现了一些等间隔的谱线，这些谱线之间的频率差正好等于 A_s 线或 A'_s 线与 ν_c 线的频率差。如图 (4) A_{s1}, A_{s2}, \dots 称一级、二级斯托克斯线， A'_{s1}, A'_{s2}, \dots 称一级、二级反斯托克斯线。

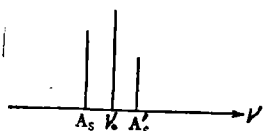


图 3

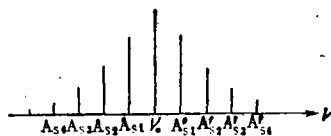


图 4

根据对散射分子的能级结构的分析，分子本身并不存在着等间隔的能级结构，因此高级受激喇曼散射效应的产生不能用散射分子在不同的能级结构上的跃迁行为来解释；如上所述，它是入射激光、一级斯托克斯散射光和一级反斯托克斯散射光波之间非线性耦合的结果。由于光子的玻色统计性质导致的竞争效应，通常受激

喇曼散射与自发喇曼散射不同,只出现一个(或两个)分子喇曼跃迁。但是,与这一喇曼跃迁相应的是一系列等频率间隔的斯托克斯线和反斯托克斯线——多级受激喇曼散射线。

实验装置

我们先用染料调Q红宝石6943 Å激光激发苯液体。其实验装置如图(5)所示。图中 M_1 为全反射镜, M_2 为半透介质膜,其透过率为50%; D 为调Q染料盒,厚3 mm,染料为隐花菁甲醇溶液,对6943 Å的透过率为48%; R 为红宝石棒,长200 mm,直径 $\phi 10$ mm; L_1 为激发光聚焦透镜,它把激发光束聚焦在喇曼管的中央,以增大激发光的功率密度,焦距为450 mm; C 为玻璃喇曼管,内盛AR纯的苯液体,长1000 mm,管的两端为二平面玻璃,并用真空涂镀涂上增透膜,两端面并不严格平行; L_2 为对喇曼光聚焦的透镜,焦距为150 mm,把喇曼光成像于狭缝; S 为摄谱仪;各元件的布置如图(5)所示。

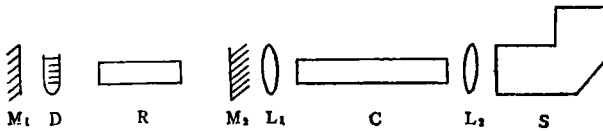


图 5

我们用示波器观察到调Q激光器为单峰输出。但由于示波器频宽所限制,脉冲宽度只能估计,以染料调Q脉宽30 ns计算,估计输出为16—30兆瓦左右。拍摄喇曼光谱用的是英国依尔福HP3底片。

后来我们改用了染料锁模红宝石激光激发喇曼液体,发现其输出功率更强,和调Q激光泵相比,效果显然不同,其装置与调Q激光器差不多,激光器部份的参数略有不同。

M_2 改为反射率60%左右的介质膜,染料为隐花菁丙酮溶液,其透过率为37%;染料盒厚为3 mm,染料盒的放置尽量靠近全反射镜,红宝石没有切成布儒斯特角,因此染料盒及红宝石放置时稍倾斜一点以减少子腔的振荡。其他条件与调Q时基本相同。拍摄喇曼激光的花样时,我们把摄谱仪改为一个具有透镜的暗箱,如图(6)所示,暗箱的透镜焦距为 $f = 550$ mm。

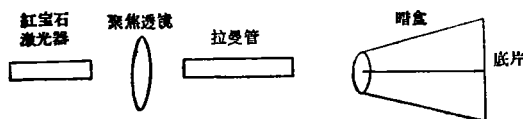


图 6

用全息干板 Agfa—8E75 拍花样, 该干板灵敏波长可达 7500 \AA , 只是光强灵敏度稍差一点。

实验结果

我们使用锁模红宝石激光器激发苯液体时, 用透镜把喇曼散射光聚焦于摄谱仪的狭缝, 用摄谱仪摄谱, 一个脉冲, 便可把苯的受激喇曼光谱拍下来, 其光谱图如图(7)所示。

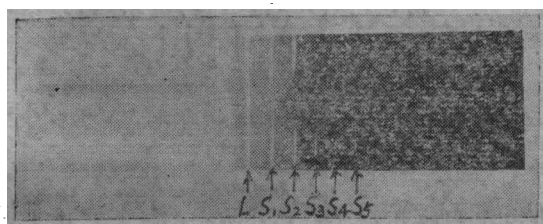


图 7

从图(7)看到, 出现了很清晰的苯的五级斯托克斯谱线, 第一、二级斯托克斯线很强, 经常把底片上一、二级斯托克斯谱线位置的乳胶打坏。喇曼散射光线是经过透镜 L_2 , 经过摄谱仪的准直透镜、稜镜及暗箱透镜才聚焦于底片上的, 光能损耗是很大的, 但仍能把底片上的乳胶打坏。用黑纸代替底片摄谱, 在黑纸上出现清晰的烧痕, 如图(8)所示。可见受激喇曼散射的光是很强的, 转换效率是很高的。按照高级斯托克斯理论, 各高级斯托克斯线是同属于分子的一个振动跃迁的, 而且往往发生在喇曼物质的普通喇曼散射光谱中最强的喇曼线位置, 对苯来说最强线是频移为 $4\nu = 992 \text{ cm}^{-1}$ 的 C—C 键 A_{1g} 振动喇曼跃迁谱线, 我们所拍得的苯的五条喇曼散射线, 其频移分别为 992 cm^{-1} , $2 \times 992 \text{ cm}^{-1}$, $3 \times 992 \text{ cm}^{-1}$, $4 \times 992 \text{ cm}^{-1}$, $5 \times 992 \text{ cm}^{-1}$; 这说明它们分别为苯的 C—C 键 A_{1g} 对称型振动喇曼跃迁的一至五阶受激喇曼斯托克斯谱线。

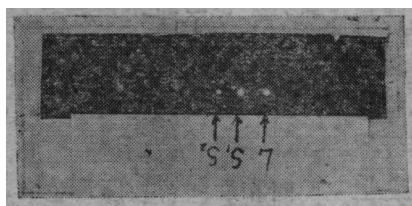


图 8 无狭缝摄谱(烧纸试验)

我们曾用各种普通光源试验了所使用的底片波长灵敏限是 6800 \AA 左右, 现在苯的一至五级斯托克斯线均为近红外线, 底片均能曝光, 进一步说明这些喇曼散射线

极强，均是受激线。

我们还观察到一级反斯托克斯线，其线是十分明锐的，与理论符合。但二级以上的反斯托克斯线则未发现。当改用100mm的喇曼池时，我们观察到苯的一至四级反斯托克斯谱线，如图(9)所示。

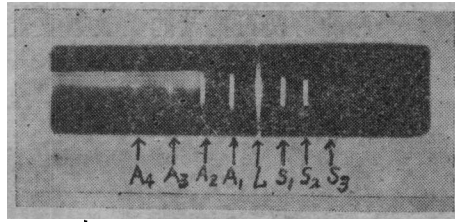


图 9

在我们改用调Q红宝石激光激发喇曼介质苯液体时，由于调Q激光器的功率比不上锁模激光器的功率高，它虽然亦能产生强受激喇曼散射，但从光谱图上看，通常只观察到2至3级的喇曼线，只有一次隐约看到四至五级斯托克斯线，而且观察不到反斯托克斯线，从这里可定性地区别激光器的锁模与调Q激光器的效果。而且谱线较宽，如图(10)所示。尽管我们的红宝石锁模不是理想的锁模。

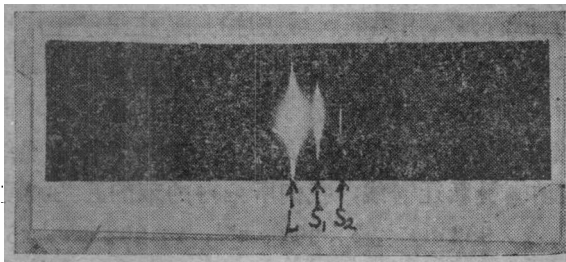


图 10



图 11

对苯受激喇曼散射的阈值性我们亦作了试验，在其他实验条件完全相同下，用未调Q、未锁模的红宝石激光激发苯液体，虽然能量较大，但结果一阶斯托克斯线也不能出现，底片上只存在激发线，多次重复实验均如此。甚至拍几个脉冲于底片同一位置上，也不能出现喇曼散射线，于是证实了确存在阈值。

受激喇曼散射主要发生在前向和后向，按照理论分析⁽³⁾，高级斯托克斯和反斯托克斯谱线散光有一定的发散角，于是我们拍了它的外场花样，拍摄装置如图(6)所介绍。其结果示于图(10)。从照片上可看出，它是同心圆，中间是一亮斑。在摄谱仪的狭缝上我们可以清晰地看到这些花样，因为喇曼线是受激线，十分强，一次脉冲便可把摄谱仪的狭缝上的金属片打上一个同心圆环。(与图11所示相同)亦比较

了无喇曼管时的红宝石激光花样,红宝石激光的远场花样只为一个点,不存在圆环。

更有趣的是在喇曼管输出端放上曝过光的发黑的照相纸,用不经聚焦的喇曼激光打上去(取消 L_2 透镜),当打了一个脉冲后,相纸上除了出现一个大斑外,在大斑中还有三个排成一行的像用锥子锥上去的小点,这三个小点直径约为 0.5mm 以下,按Shimoda^[4]所介绍的理论,很可能是激光束在液体中形成若干纤维状的高强度细光束(自聚焦和光自陷)所引起的。

我们也作了转换效率的测量,把干涉滤光片放置于摄谱仪狭缝前,滤去喇曼散射射线,测出红宝石激光的透射能量。把这剩余的激发线的能量与各级喇曼射线总能量作了比较,其能量比为1:1,也把输入喇曼管的能量与喇曼管输出的各阶喇曼散射射线的总能量作了比较,其能量转换效率大于25%,显见转换效率尚好。

讨 论

我们的工作初步的,但比较稳定,重复性很好。在实验中也发现几个现象和问题,提出来供大家讨论:

1. 级跳现象:在我们用调Q红宝石激光器拍摄受激喇曼散射谱线时,一个脉冲便可出现二级斯托克斯线,改为锁模红宝石激光激发时较易出现五级受激喇曼散射谱线。通常情况是一至五级谱线在一条谱带上同时出现,但谱线强度以第一级斯托克斯线及激发线最强,第二级斯托克斯线次之,以下依次为第五级及第四级斯托克斯谱线,第三级斯托克斯谱线。甚至多次在一个谱片上出现了一、二级斯托克斯线及五级斯托克斯线,但不出现三、四级或三级斯托克斯线。按照高级斯托克斯线理论,这现象是不可能的。底片对五级斯托克斯谱线比对三、四级斯托克斯线应更不灵敏,所以,也不能用底片的波长灵敏度不同来解释。这种“级跳现象”机制如何,有待今后探讨。

2. 高级反斯托克斯线的出现。最初不太容易出现反斯托克斯线,经过了反复实验摸出了条件以后,第一级反斯托克斯线是容易成明锐的谱线出现。但用1米喇曼池作实验,第二级反斯托克斯线至今尚未发现。按照高级受激喇曼理论,第二级斯托克斯线、激发线与介质相互作用便可产生第二级反斯托克斯线,并且反斯托克斯线不存在阈值问题,现在我们用1米长池已记录到出现五级斯托克斯线,在短波方面仅发现一级反斯托克斯线,但用10厘米时,则观察到四级反斯托克斯线。这也是值得在理论上探讨的。关于反斯托克斯线与喇曼池长关系的研究,我们将在另文中报导。

3. 锁模激光器激发喇曼激光对元件的破坏问题。对调Q激光器在多年的工作中,尚未发现对元件有何损坏。当改为锁模以后,激光器及腔外各元件一次脉冲便发现损坏。例如我们曾用干涉滤光片放置于红宝石激光器与喇曼管之间,以滤去脉

冲氩灯的杂光, 但仅一次脉冲, 干涉滤光片便损坏。聚焦透镜 L_1 也发现中心地方给烧成一个黑点, 红宝石也生成一串气泡等等, 这些都是因锁模而出现的元件破坏现象, 其机理也是非线性光学中值得重视的课题。

参 考 文 献

- [1] Woodbury, E.J. and W.K.Ng, *Proc. IRE*, 50(1962), 2367.
- [2] H.Takuma et al. *P.IEEE*. 53(1965), 2, 146-149.
- [3] Chiao, R. and B.P.Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.*, 12(1964), 290.
- [4] Shimoda, K., *Jap. J. Appl. phys.*, 5(1966), 86.

The Observation of High-order Stimulated Raman Scattering

Liang Zhenbin Ma Yingying

Zheng Shunxuan Huang Zhenwang Xie Cang

Abstract

In this paper, an experimental study of high-order stimulated Raman scattering (SRS) in benzene is described. A ruby laser with a saturable absorber has been used as an exciting source. The spectrum of SRS is recorded spectrographically. Stokes lines from 1st to 5th order and anti-Stokes lines from 1st to 4th order of the C-C bond A_{1g} symmetric vibration of benzene have been recorded. It is found that an "order-jump" phenomenon on Stokes intensities may occur in C_6H_6 .