

反向泵浦的受激喇曼光声光谱*

喻远琴, 汪华, 石勇, 李奇峰, 戴静华, 刘世林**, 马兴孝

(中国科学院选键化学重点实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 报道一种改进的受激喇曼光声光谱实验方法(Photoacoustic Raman Spectroscopy, PARS), 该方法的主要特点是将两束激光以反向传播的方式重合, 从而不仅克服了通常的实验方法(两束激光通过双色镜片重合)在测量小喇曼位移方面的限制, 也使实验的操作更加简单. 在实验中, 以 CH_4 分子为研究对象, 一束波长为 532.1 nm 的激光作为泵浦光, 另一束可调谐激光作为探测光(Stokes 光), 两束光相向作用于光声池内, 在 625 ~ 642 nm 和 573 ~ 589 nm 得到了 CH_4 分子 $_1$ 、 $_2$ 和 $_3$ 模的 PARS 光谱, 其结果与前人利用自发喇曼散射技术(ORS)一致, 其中喇曼活性较弱且喇曼位移较小的 $_2$ 模的 PARS 光谱是新得到的.

关键词: 受激喇曼光声光谱; 反向泵浦; CH_4

中图分类号: O644 文献标识码: A

Photoacoustic Raman Spectroscopy with Two Counterpropagating Laser Beams*

Yu Yuanqin, Wang Hua, Shi Yong, Li Qifeng, Dai Jinghua, Liu Shilin**, Ma Xingxiao

(Laboratory of Bond Selective Chemistry, Department of Chemical Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract An improved experiment setup for Stimulated Photoacoustic Raman Spectroscopy (PARS) was reported. The employed two laser beams, unlike general arrangement of propagating in the same direction, counterpropagated with each other. This arrangement can eliminate the limitation that the small Raman shift could not be measured with general arrangement. Therefore, this improved setup was especially useful for measuring the PARS spectrum with small Raman shift, such as the pure rotational Raman spectrum. In the experiment, taking CH_4 molecules as a research object, one laser was fixed at 532.1 nm while another tunable dye laser scanned. The PARS spectrum of CH_4 molecules for the $_1$, $_2$ and $_3$ bands was recorded in the two wavelength ranges of 625 ~ 642 nm and 573 ~ 589 nm, and the results agreed well with those obtained by Spontaneous Raman Scattering (ORS) technique, confirming the validity of the improved experimental setup.

Keywords PARS, Improved setup, CH_4

1 引言

受激喇曼光声光谱(PARS)的原理可以简述为,

分子在两束激光的共同作用下, 当两束光的频率差等于分子的某一喇曼活性的振动频率时, 就发生所谓的受激喇曼散射过程, 使分子从基态跃迁到振动

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20273063) and the China National Key Basic Research Special Foundation (G1999075304).

** Corresponding author, E-mail: slliu@ustc.edu.cn Received 26 September 2003; in final form 31 November 2003.

激发态,处于振动激发态上的分子将主要通过碰撞能量转移方式($V \rightarrow R/T$)回到基态,并释放出平动能,造成体系内局部温度的增加,产生压力波(声波),用一个灵敏的麦克风便可以检测这种压力波的信号变化. Barrett 等最早使用连续激光光源实现了该技术^[1],后改用脉冲激光源进一步提高探测灵敏度^[2]. 由于它具有很高的灵敏度,而且实验操作简单,因而在光谱测量^[3,4]、气体混合物中的痕量分析^[5]以及分子反应动力学研究^[6]中都有着重要的应用.

目前,几乎所有的 PARS 实验都是通过双色镜片将两束激光重合在一起,然后经一透镜聚焦作用于样品,产生受激喇曼过程. 由于双色片的特性的限制,这两束激光的波长必须有一定的差值,才能用双色镜片使一束光通过 45° 角反射,另一束光透射通过,从而达到两束光重合的目的. 但是这种方法对测量喇曼位移很小的实验来说是很困难的,所用激光波长愈短情况愈是如此.

为此,本工作提出了一种改进的实验方法,即将两束激光以反向的方法重合,从而不仅克服了通常方法的限制,也避免了其它非线性过程的产生,使问题单纯化.

2 实验

图 1 为我们的实验装置图,它由激光光源系统、光声池、麦克风以及信号处理系统四部分组成. 两束脉冲激光 ω_p (泵浦光)和 ω_s (探测光或者 Stokes 光)分别经透镜聚焦后相向会聚于样品池的中心,受激喇曼散射过程中产生的声波由置于池内的麦克风(MK224,中国科学院北京声学研究所)检测,其输出的信号由自制的低频放大器放大. 若记录 PARS 光谱,则将放大后的信号输入 Boxcar (SR250, Stanford 公司)平均后由计算机采集. 若记录光声信号的时间行为,则直接送入存储示波器记录.

实验中使用的光声池的设计见文献[7]. 光声池的背景真空为 1.3 Pa ,实验样品为甲烷气体(纯度 99.9%,南京特种气体公司,未经进一步纯化).

实验所用光源为一台 Nd:YAG 激光(Pro190, Spectra Physics 公司)和其泵浦的染料激光(ND6000, Continuum 公司). 泵浦光 ω_p 为 YAG 激光的 532.1 nm 输出经分束片分束后得到的,探测光 ω_s 为染料激光器的输出. 两束光经适当延迟以保证在光声池中心处的时间重合,并分别经 $f = 40 \text{ cm}$ 的透镜会聚

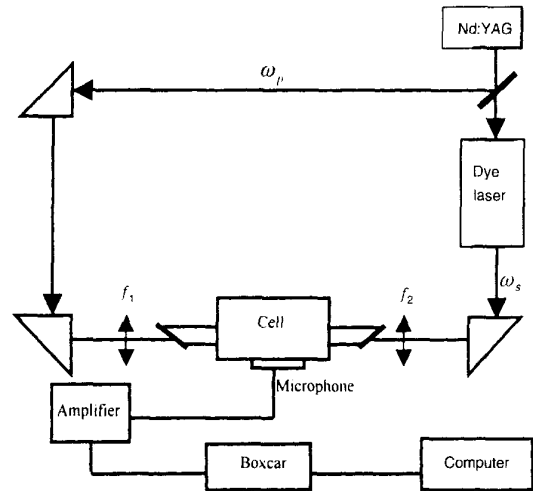


图 1 受激喇曼光声光谱(PARS)的实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup of PARS spectrum

于光声池的中心,该中心离麦克风的垂直距离约 0.7 cm . 这样,固定泵浦光 ω_p 波长、扫描探测光 ω_s ,就得到了受激喇曼光声光谱.

实验中,我们采用了两束光反向入射的方法,而不同于通常两束光同向传输的方案,这样做的好处是,对于不同波长的泵浦光和探测光以及不同喇曼位移的受激喇曼光声光谱,我们不需要更换不同波长范围的双色片,特别是对于那些喇曼位移很小的受激喇曼光声光谱,此种方案更加适用. West 等人在利用 PARS 技术研究气相 CO_2 和 NO_2 的纯转动受激喇曼光声光谱时^[8],就是采用两束同向传输的光以小角度交叉的方式入射进光声池. 虽然 PARS 技术不要求位相匹配条件,但根据我们的经验,两束光没有完全重叠,对信号的影响还是比较大的. 所以,我们对实验方案进行改进之后,既可有效地保证两束光的重叠,又简化了实验条件和要求. 又由于是相向入射,两束光波矢量相反,完全避免了同向条件下伴随着受激喇曼过程同时存在的受激反 Stokes 过程(CARS),从而使问题单纯化.

3 结果及分析

我们以 CH_4 分子为测试对象,前人对其喇曼光谱已经较为详细地研究过. 它的 ν_1 、 ν_2 和 ν_3 模的频率分别为 2916.7 、 1533.6 和 3018.9 cm^{-1} ,其中 ν_2 模的喇曼活性非常弱^[9].

3.1 受激喇曼光声信号

图 2 是我们在单束光单独作用和双束光共同作

用时的光声信号.从图中可以看出,任何一束光单独作用时,其自发喇曼散射不足以产生可以探测到的光声信号;而两束光共同作用时,可以产生很强的光声信号,这说明我们改进的实验方法是成功的.光声信号到达麦克风的时间大约为 $17 \mu\text{s}$,扫描光谱时,将 Boxcar 的门开在第一个峰附近,宽度设为 $9 \mu\text{s}$.图 2c 中光声信号的“振荡”是由于声波在麦克风和光声池壁的表面间来回反射叠加造成的.

3.2 CH_4 分子的受激喇曼光声光谱(PARS)

图 3 是 CH_4 分子在 $2780 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 的受激喇曼光声光谱,它主要是由 ν_3 模的基频跃迁的转动结构 O、P、Q、R 和 S 支组成,其中还包含了 ν_1 和 $2\nu_2$ 模的 Q 支结构,如图中箭头所示.对于三重简并的 ν_3 模,由于科里奥利相互作用,其简并被消除,每一个 O、P、Q、R 和 S 支都将进一步分裂成三个支,分别用 (+)、(0) 和 (-) 标记. Herranz 和 Hecht 等人对这个波段的自发喇曼光谱进行了详细的分析与标识^[9,10],我们得到的结果与其是一致的.我们可以对这两种技术所得到的结果进行一个比较:传统的自

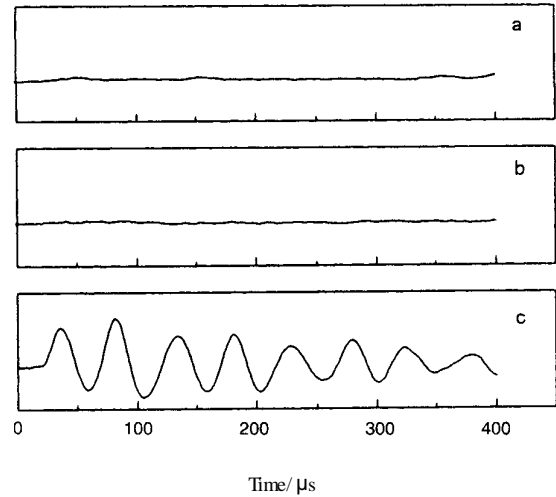


图 2 受激喇曼光声信号

a. 泵浦光 532.1 nm 单独作用, b. 探测光 629.84 nm 单独作用, c. 两束光共同作用. 其中样品的气压为 532 Pa , 泵浦光能量为 5 mJ , 探测光能量为 1 mJ .

Fig. 2 A typical profile of PARS signal
a. Only pump laser at 532.1 nm , b. Only probe laser at 629.84 nm , c. Two laser overlapped each other.
The pressure was 532 Pa , intensities of pump and probe laser were 5 and 1 mJ , respectively.

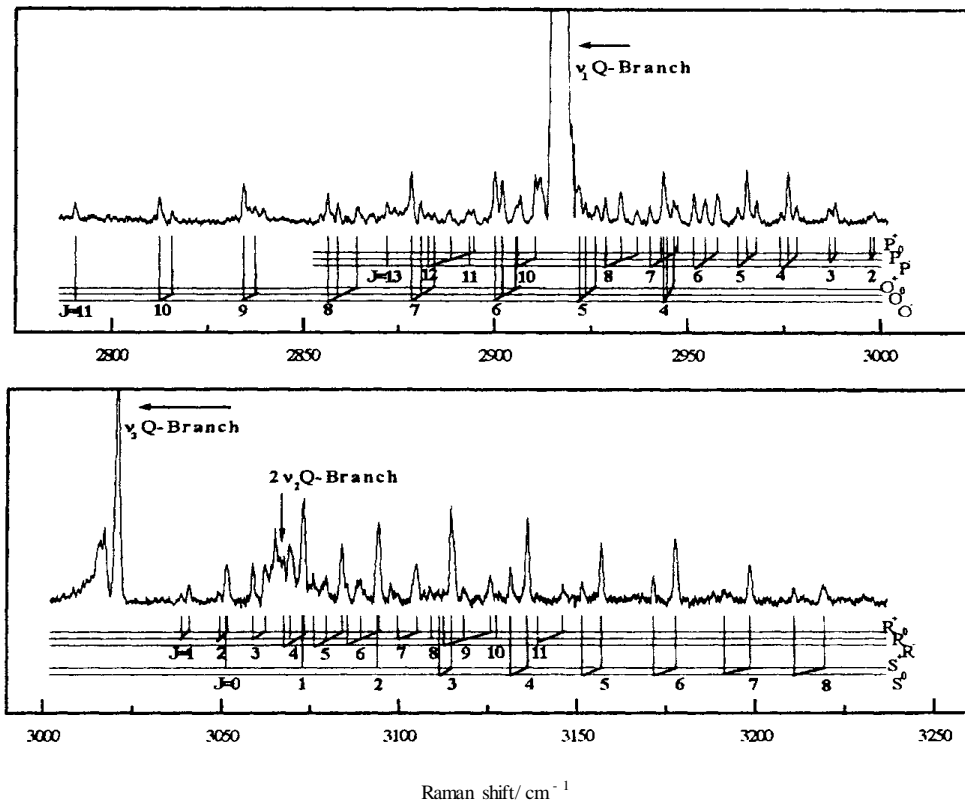


图 3 CH_4 分子 ν_1 模和 ν_3 模的受激喇曼光声光谱

实验条件: 压力为 13 kPa , 532.1 nm 泵浦光能量 7 mJ , 探测光能量 2 mJ .

Fig. 3 PARS spectrum of CH_4 for the ν_1 and ν_3 bands.

The pressure was 13 kPa , intensities of pump and probe laser were 7 and 2 mJ per pulse, respectively.

发喇曼技术通常都是在高压下进行的,而且需要样品曝光的时间特别长.例如 Herranz 等人就是在 2.1×10^5 Pa 条件下,曝光 16 h 才得到一张谱图,要保证在这么长的时间内,实验条件不发生变化是很困难的,因而实验难度大.而利用 PARS 技术,样品气压可以很低,整张谱图的获得只需要 2 h,不仅提高了探测的灵敏度和实验效率,而且由于样品气压低,有利于获得更高分辨的喇曼光谱.

但是,在我们的实验中得到的光谱分辨不够高,其主要原因是因为受激喇曼光声光谱的分辨取决于两束激光各自线宽的卷积.在我们的实验条件下,泵浦光 p 的线宽为 1 cm^{-1} ,探测光 s 的极限线宽为 0.05 cm^{-1} ,卷积之后的结果至少要大于 1 cm^{-1} .目前,大多数的染料激光器的光谱分辨均在 0.1 cm^{-1} 左右,要提高脉冲 PARS 光谱的分辨,可以采用两束高分辨的染料激光.在光谱分辨方面,连续光 PARS 方法明显优越于脉冲光 PARS 方法,尽管前者的灵

敏度远比不上后者.

事实上,West 等人很早就利用 PARS 技术研究了 CH_4 分子上述波段范围内的受激喇曼光声光谱^[2],以验证 PARS 技术的灵敏度.与他们相比,我们还利用 PARS 技术得到了 CH_4 分子 ν_2 模在 $1340 \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ 的喇曼光谱,如图 4 所示.由于 ν_2 模的喇曼活性非常弱,而且喇曼位移也比 ν_1 和 ν_3 小得多,更加适合在我们改进了的实验中进行.我们得到的结果同 Beger 利用自发喇曼得到的高分辨光谱^[11]是一致的.由于 PARS 技术的灵敏度远高于自发喇曼散射技术(ORS),所以,它应该可以用来探测那些喇曼活性弱到 ORS 技术无法探测的分子的喇曼光谱,从而获得新的光谱常数.

这些结果表明,我们改进的实验方法是成功的.该方法不受所测量的喇曼位移的限制,因而对小喇曼位移测量,该方法应是一有效的选择.

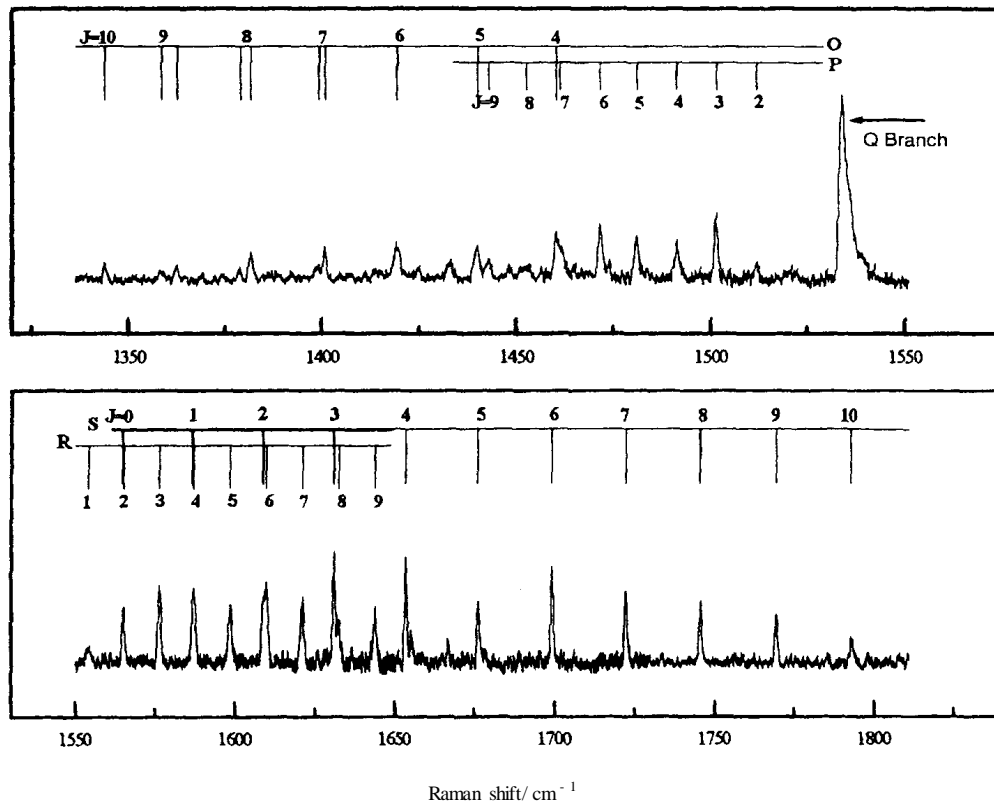


图 4 CH_4 分子 ν_2 模的受激喇曼光声光谱

实验条件: 压力为 13 kPa, 532.1 nm 泵浦光能量 10 mJ, 探测光能量 6 mJ.

Fig. 4 PARS spectrum of CH_4 for the ν_2 band

The pressure was 13 kPa, intensities of pump and probe laser was 10 and 6 mJ per pulse, respectively.

在我们的实验过程中,分子被泵浦到的上态是一个虚态.但如果这个虚态是一个实的电子排斥态,情况将完全不同.分子从基态被泵浦到排斥态之后,波包将沿着势能面迅速扩展,当它运动到势能面上不同的位置时,它与基态不同的高振动激发态的 Franck-Condon 区域重合,并向这些高振动激发态发射不同频率的喇曼光谱,探测由这些高振动激发态发出的光声信号,可以得到电子态共振的受激喇曼光声光谱.该光谱反映了分子解离时在频域中的行为,通过傅立叶变换,我们可以反演出分子在时域中的变化情况,从而直接了解分子解离时的动力学图像.

Imre 等人就利用自发共振喇曼技术探测了 CH_3I 和 O_3 分子在光解成碎片之前的中间过渡态^[12,13],从而直接了解 CH_3I 和 O_3 分子光解过程中的动力学信息.将自发共振喇曼技术改成共振的受激喇曼光声技术后,探测的灵敏度将大大加强,而且后者方法简单,易于操作.从这一点来看,受激喇曼光声光谱技术将会在分子反应动力学研究中起着重要的作用,这也是我们今后实验工作的真正兴趣所在.

参 考 文 献

[1] Barrett J J, Berry M J. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**: 144

- [2] West G A, Siebert D R, Barrett J J. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(5): 2833
- [3] Rotger M, Lavorel B, Chauv R. *J. Raman. Spectrosc.*, 1992, **3**: 303
- [4] Mslchior A, Bar I, Rosenwaks S. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 7273
- [5] Siebert D R, West G A, Barrett J J. *Appl. Opt.*, 1980, **19**: 53
- [6] Brown S S, Berghout H L, Crim F F. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**: 5805
- [7] Xu Haifeng (徐海峰), Guo Ying (郭颖), Li Qifeng (李奇峰), Liu Shilin (刘世林), Ma Xingxiao (马兴孝). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **16**: 9
- [8] West G A, Barrett J J. *Opt. Lett.*, 1979, **4**: 395
- [9] Herranz J, Stoicheff B P. *J. Mol. Spectrosc.*, 1963, **10**: 448
- [10] Hecht K T. *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **21**: 380
- [11] Champion J P, Berger H. *J. Physique.*, 1975, **36**: 135; **36**: 141
- [12] Imre D, Kinsey J L, Sinha A, Krenos J. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**: 3956
- [13] Hale M O, Galica G E, Gogover S G, Kinsey J L. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 4997