

用 CARS 技术确定拉曼退偏比的 一种数据处理新方法*

喻远琴 林珂 于锋 周晓国 刘世林† 马兴孝

(合肥微尺度物质科学国家实验室(筹),中国科学技术大学化学物理系,合肥 230026)

(2006 年 6 月 9 日收到,2006 年 8 月 12 日收到修改稿)

Yuika 等人利用偏振 CARS 技术可以准确地确定分子的拉曼退偏比.其方法是,首先对不同检偏角 ϕ_d 所对应 CARS 谱峰的频率分布进行数学模拟,然后由所得系数随检偏角 ϕ_d 的变化求得使 CARS 信号中共振项消失的偏振角 ϕ_d^0 ,最后由消失条件 $\rho = -1/(\tan\theta \tan\phi_d^0)$ 求出退偏比 ρ , θ 为产生 CARS 光的 Pump 光与 Stokes 光偏振方向的夹角.本文提出的数据处理方法,即交点法.同 Yuika 等人处理数据的方法相比,交点法毋需关于谱峰频率分布的知识,做法也更为简便.

关键词: CARS, 拉曼退偏比

PACC: 4265C, 4265M, 3270

1. 引 言

拉曼散射是研究物质结构的一种有效手段,在许多方面有着广泛的应用^[1-4].拉曼散射退偏比是拉曼散射测量中的一个重要数据,它能提供有关分子对称性方面的信息.

在自发拉曼散射过程中,Stokes 散射光可分解为两个独立的偏振状态:一个与 Pump 光偏振方向一致,其相应的拉曼散射截面和 Stokes 散射光信号强度分别记为 $\sigma_{//}$ 和 $I_{//}$;另一个与 Pump 光偏振方向正交,其相应的拉曼散射截面和 Stokes 散射光信号强度记为 σ_{\perp} 和 I_{\perp} .于是拉曼散射退偏比 ρ 可以定义为 $\rho = \sigma_{\perp}/\sigma_{//} = I_{\perp}/I_{//}$.根据 ρ 值的大小,可以判断分子不同振动模式的对称性及其在不同环境中对称性发生的变化.

当前,退偏比的数据主要是利用自发拉曼散射技术得到的,这种测量方法虽然简单,容易实现,但其测量结果不易精确^[5,6];而 Yuika 等人提出的偏振的 CARS(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)方法可以准确地确定分子的退偏比^[7],不过其实验操作及数据处理都要复杂得多.本文在文献 [7] 工作的

基础上,提出另一种更为简单的处理 CARS 实验数据获取退偏比 ρ 的新方法.

2. CARS 方法测量退偏比的原理及文献 [7] 的数据处理

CARS 的原理可以简述为 Pump 光(ω_p)和 Stokes 光(ω_s)通过与物质发生三阶非线性极化作用,产生频率为 $\omega = 2\omega_p - \omega_s$ 的激光,记为 CARS 信号光;当两束光的频率差 $\omega_p - \omega_s$ 调谐到等于分子的某一拉曼活性的振动频率 ω_R 时,CARS 信号光因拉曼共振而增强^[8].在以 Pump 光的偏振方向 e_p 为轴建立的直角坐标系中,Pump 光,Stokes 光同 CARS 信号光,三束光的偏振方向如图 1 所示,其中 e_p , e_s 和 e_{CARS} 分别表示 Pump 光,Stokes 光以及 CARS 信号光偏振方向的单位矢量, θ 为 e_p 与 e_s 之间的夹角.

在 Pump 光光强变化忽略不计以及慢振幅变化的条件下,CARS 信号光的电场强度^[9]

$$E_{\text{CARS}} \propto P_{\text{CARS}} \\ = |E_p|^2 E_s [\chi_{111}^{(3)} \cos\theta e_p + \chi_{121}^{(3)} \sin\theta e_{p\perp}] \quad (1)$$

式中 P_{CARS} 为 CARS 信号光的极化强度, E_p 和 E_s 分

* 国家自然科学基金(20533070)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: sliliu@ustc.edu.cn

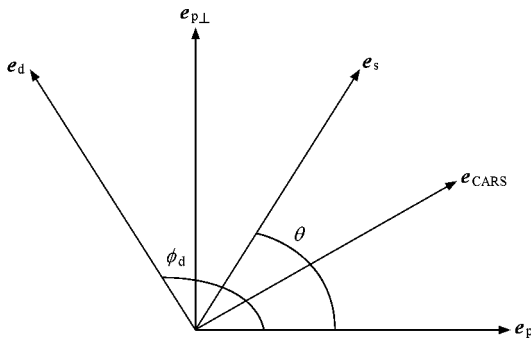


图 1 Pump 光和 Stokes 光以及 CARS 信号光偏振方向的矢量图 (e_d 为探测 CARS 信号光检偏器的偏振方向, θ 为 Pump 光偏振方向 e_p 与 Stokes 光偏振方向 e_s 之间的夹角, ϕ_d 为检偏器的偏振方向 e_d 相对于 e_p 的夹角)

别为 Pump 光与 Stokes 光的电场强度, $\chi_{1111}^{(3)}$ 和 $\chi_{1212}^{(3)}$ 为三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的两个张量元.

三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 由非共振项 χ^{NR} 和共振项 χ^R 两部分组成^[10], 其中非共振项 χ^{NR} 可以认为是常数, 而共振项 χ^R 与分子的拉曼跃迁频率紧密相关, 且有如下的关系式存在:

$$\chi_{1111}^R \propto \frac{\sigma_{//}}{(\omega_R - \omega) - i\Gamma}, \quad (2)$$

$$\chi_{1212}^R \propto \frac{\sigma_{\perp}}{(\omega_R - \omega) - i\Gamma}, \quad (3)$$

式中 ω_R 为分子的拉曼振动或转动频率, Γ 对应于拉曼能级的线宽, 而 $\omega = \omega_p - \omega_s$ 则为 Pump 光与 Stokes 光的频率差, 也就是拉曼位移. 可以看出, 退偏比 ρ 也可以表达为

$$\rho = \sigma_{\perp} / \sigma_{//} = \chi_{1212}^R / \chi_{1111}^R. \quad (4)$$

因此, 只要确定共振项 $\chi_{1212}^R / \chi_{1111}^R$ 之比就可以得到分子的退偏比 ρ .

由于三阶非线性极化率由非共振项 χ^{NR} 和共振项 χ^R 两部分组成, 故(1)式可以写成

$$E_{CARS} \propto [\chi_{1111}^{NR} \cos\theta e_p + \chi_{1212}^{NR} \sin\theta e_{p\perp}] + [\chi_{1111}^R \cos\theta e_p + \chi_{1212}^R \sin\theta e_{p\perp}]. \quad (5)$$

设图 1 中 e_d 为探测 CARS 信号光检偏器的偏振方向, ϕ_d 为 e_d 相对于 Pump 光偏振方向 e_p 的夹角(检偏角)则

$$e_d = \cos\phi_d e_p + \sin\phi_d e_{p\perp}. \quad (6)$$

因此, 在 e_d 偏振方向上探测到的 CARS 信号光的光强为

$$I_{CARS} \propto |E_{CARS} \cdot e_d|^2 \propto |\chi_{1111}^{NR}(\cos\theta \cos\phi_d + \rho^{NR} \sin\theta \sin\phi_d) + \chi_{1111}^R(\cos\theta \cos\phi_d + \rho \sin\theta \sin\phi_d)|^2, \quad (7)$$

式中 $\rho = \chi_{1212}^R / \chi_{1111}^R$, $\rho^{NR} = \chi_{1212}^{NR} / \chi_{1111}^{NR} = 1/3$ ^[11]. 通过调节检偏器的偏振方向 e_d , 可以找到一个使共振项消失的角度 ϕ_d^0 , 即

$$\cos\theta \cos\phi_d^0 + \rho \sin\theta \sin\phi_d^0 = 0, \quad (8)$$

也就是

$$\rho = -1(\tan\theta \tan\phi_d^0). \quad (9)$$

这样一来, 只要找到使共振项消失时的检偏角 ϕ_d^0 , 就可以由(9)式求得退偏比 ρ , 这便是文献[7]中测量退偏比的理论依据.

在实验中, 角度 θ 是可以预先设定的(如 $\theta = 60^\circ$), 而角度 ϕ_d^0 的确定相对较麻烦, 文献[7]中的做法如下.

1) 调节检偏器的偏振方向 e_d , 测量一系列检偏角 ϕ_d 所对应的 CARS 谱, 如图 2 所示.

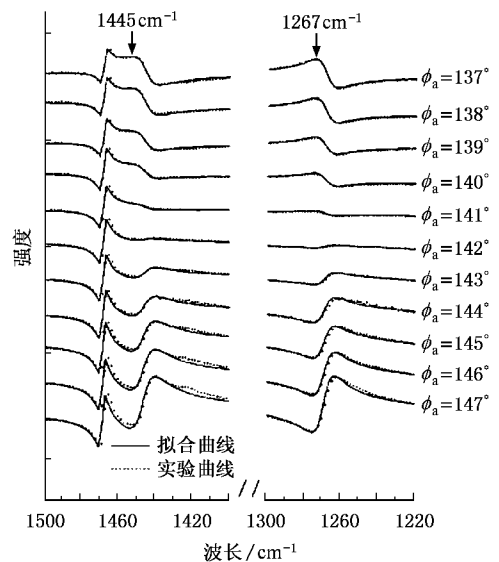


图 2 不同探测 ϕ_d (图中 ϕ_a) 所对应的 CARS 谱^[7]

2) 结合(2)式和(7)式, 利用公式

$$I_{CARS} = \left| A^{NR}(\phi_d) + \sum_R \frac{H_R(\phi_d) \Gamma_R}{(\omega_R - \omega) - i\Gamma_R} \right|^2 \quad (10)$$

对图 2 中的 CARS 谱拟合, 得到各个角度 ϕ_d 下共振项的振幅 $H_R(\phi_d)$, 式中 $A^{NR}(\phi_d)$ 为非共振项的振幅, 求和号表示对不同的拉曼振动频率 ω_R 求和, 值得注意的是, 此处 Γ_R 表示整个拉曼谱带的带宽, 而非(2)式中拉曼能级的线宽 Γ , 换句话说, 作者已将整个拉曼谱带的频率分布按 Lorentz 分布处理.

3) 做 $H_R - \phi_d$ 图, 并用直线拟合, 拟合得到的直线与另一条直线 $H_R = 0$ 的交点即对应于角度 ϕ_d^0 的

位置 如图 3 所示。

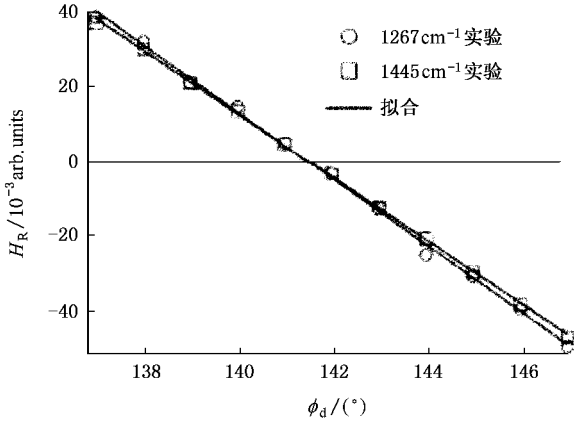


图 3 拟合得到的 H_R 随 ϕ_d 的变化^[7]

可以看出,为了得到角度 ϕ_d^0 ,要经过两步拟合手续;另一方面,当整个谱带不能视为 Lorentz 型,或者谱带出现转动结构时,直接利用(10)式拟合 CARS 谱会遇到困难,这时需要知道拉曼光谱的详细信息,增加了光谱拟合的难度,而我们将要介绍的交点法就可以完全避免以上的问题。

3. 一种数据处理的新方法——交点法

3.1. 交点法的依据及操作

不失一般性,将(7)式改写为

$$\begin{aligned} I_{\text{CARS}}(\omega, \phi_d) &= |a' f_{\rho}^{\text{NR}} + \alpha(\omega) f_{\rho}|^2 \\ &= a'^2 f_{\rho}^{\text{NR}2} + 2a' \text{Re} \alpha(\omega) f_{\rho}^{\text{NR}} f_{\rho} \\ &\quad + (\alpha(\omega))^2 f_{\rho}^2, \end{aligned} \quad (11)$$

式中 $\rho^{\text{NR}} = \chi_{1212}^{\text{NR}} / \chi_{1111}^{\text{NR}}$, $\rho = \chi_{1212}^{\text{R}} / \chi_{1111}^{\text{R}}$, $a' = C \chi_{1111}^{\text{NR}}$, $\alpha(\omega) = C \chi_{1111}^{\text{R}}(\omega)$, C 为常数, $\text{Re} \alpha(\omega)$ 表示 $\alpha(\omega)$ 的实部,

$$\begin{aligned} f_{\rho}^{\text{NR}} &= f_{\rho}^{\text{NR}}(\theta, \phi_d) \\ &= \cos \theta \cos \phi_d + \rho^{\text{NR}} \sin \theta \sin \phi_d, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} f_{\rho} &= f_{\rho}(\theta, \phi_d) \\ &= \cos \theta \cos \phi_d + \rho \sin \theta \sin \phi_d. \end{aligned} \quad (13)$$

当 $\phi_d = \phi_d^0$ 时,按(8)式,有 $f_{\rho}(\theta, \phi_d^0) = 0$,因而(11)式右端后两项消失,成为

$$I_{\text{CARS}}(\theta, \phi_d^0) = a'^2 f_{\rho}^{\text{NR}2}. \quad (14)$$

需要注意的是(14)式右端的量与频率 ω (ω 为 Pump 光与 Stokes 光的频率差)无关,即

$$I_{\text{CARS}}(\omega_1, \phi_d^0)$$

$$\begin{aligned} &= I_{\text{CARS}}(\omega_2, \phi_d^0) \\ &= a'^2 f_{\rho}^{\text{NR}2} \\ &= \text{const}. \end{aligned}$$

也就是说,频率 ω 不相同的 $I-\phi_d$ 曲线在 $\phi_d = \phi_d^0$ 处均应交于一点,反之, $I-\phi_d$ 曲线簇的共同交点所对应的检偏角 ϕ_d 便正好是使共振项消失的检偏角 ϕ_d^0 . 由此,交点法的数据处理步骤可概括为

- 1) 对于若干选定的频率 ω ,测定相应的 $I(\omega, \phi_d)-\phi_d$ 曲线。
- 2) 由不同频率 ω 的 $I(\omega, \phi_d)-\phi_d$ 曲线簇的共同交点确定角度 ϕ_d^0 。
- 3) 由角度 ϕ_d^0 按(9)式求得退偏比 ρ 。

由以上的论证可以看出,交点法与原作者方法的主要区别在于确定 ϕ_d^0 的方法不同.同文献[7]相比,交点法不需要谱峰频率分布的拟合公式和详细的光谱知识。

3.2. 例证

这里让我们通过具体的数值计算来演示交点法的成效.由(2)式,在(11)式中令

$$\frac{\alpha(\omega)}{a'} = \frac{\Gamma \beta}{(\omega_R - \omega) - i\Gamma} = \frac{\beta}{\Omega - i}, \quad (15)$$

式中 $\Omega = (\omega_R - \omega) / \Gamma$, β 表示共振项 χ_{1111}^{R} 峰值与非共振项 χ_{1111}^{NR} 大小之比,因此

$$\text{Re} \frac{\alpha(\omega)}{a'} = \frac{\Omega \beta}{\Omega^2 + 1}, \quad (16)$$

$$\frac{|\alpha(\omega)|^2}{a'^2} = \frac{\beta^2}{\Omega^2 + 1}. \quad (17)$$

将(15)(16)(17)式代入(11)式中,并取 $\beta = 100$, θ

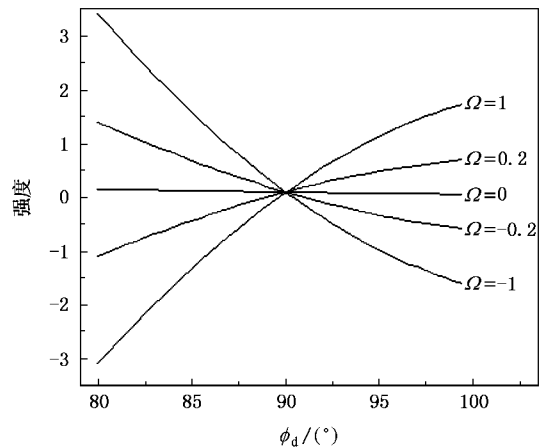


图 4 不同频率 $\alpha(\Omega = (\omega_R - \omega) / \Gamma)$ 下信号强度 I_{CARS} 随探测偏振角 ϕ_d 变化曲线,各曲线公共交点处 $\phi_d^0 = 90^\circ$,计算中退偏比 $\rho = 0$

$= 60^\circ$ ($\rho^{\text{NR}} = 1/3$), 分别对 $\rho = 0$ 和 $\rho = 3/4$ 进行两组计算, 结果分别如图 4 和图 5 所示. 从图 4 和图 5 可以看出, 不同频率 ω (即 Ω 不同) 的诸 $I(\omega, \phi_d) - \phi_d$ 曲线的确有一公共交点. 对于 $\rho = 0$ 的图 4, 交点处 $\phi_d^0 = 90^\circ$, 与按 (9) 式计算得到的角度 ϕ_d^0 完全一致. 而在 $\rho = 3/4$ 的图 5 中, 交点处 $\phi_d^0 = 142.41^\circ$, 也与计算值一致. 需要说明的是为方便起见, 在计算中我们采用了 $\frac{a(\omega)}{a'} = \frac{\beta}{\Omega - i}$, 亦即假定谱峰遵从 Lorentz 分布, 但这并不是必要的, 因为我们在前面论证交点法的依据时并未用到任何频率依赖关系的具体形式.

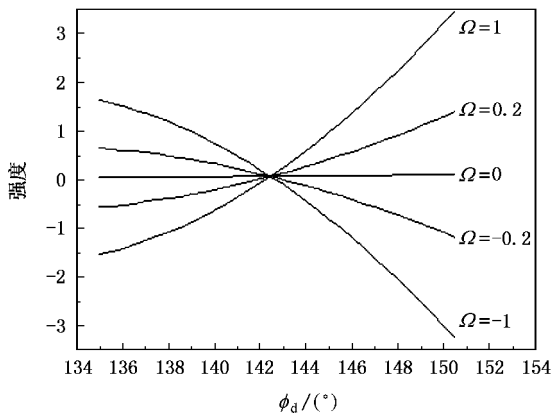


图 5 不同频率 ω ($\Omega = (\omega_R - \omega)/\Gamma$) 下信号强度 I_{CARS} 随探测偏振角 ϕ_d 变化曲线, 各曲线公共交点处 $\phi_d^0 = 142.41^\circ$, 计算中退偏比 $\rho = 3/4$

3.3. 求共同交点较精确的方法

考虑到实验是逐点进行的, 因此如何将 (I, ϕ_d) 数据点作成 $I - \phi_d$ 曲线是个值得讨论的问题. 因为有时在 ϕ_d^0 附近没有数据或没有可靠的数据, 这时需要一种较可靠的内插(或外推)的方法. 不难证明 (7) 式可以变换另一种形式, 即

$$I_{\text{CARS}}(\omega, \phi_d) = A_\omega + B_\omega \cos(2\phi_d) + C_\omega \sin(2\phi_d). \quad (18)$$

用此式对频率 ω 时的所有 (I, ϕ_d) 数据点进行最佳拟合, 得出与 ω 相关的参数 A_ω, B_ω 和 C_ω , 然后便可以用 (18) 式计算出任何 ϕ_d 所对应的 $I_{\text{CARS}}(\omega, \phi_d)$, 从而便于对曲线簇共同交点的确认.

最后需要说明的是, 当两个谱带完全重叠而它们的退偏比 ρ 又不同时, 由 (7) 式可以看出此时不存在公共交点, 也就没有所谓的交点法. 所以交点法只适合处理单个谱带或者两个谱带发生部分重叠时的情形.

4. 结 论

将交点法与文献 [7] 中处理实验数据的方法做一比较, 我们可以清楚地看出交点法的确更加直接、简单, 而且不管谱带的频率分布如何, 其处理的方法都是一样的.

- [1] Qin X J, Shao G J, Liu R P, Wang W Q, Yao Y S, Meng H M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3760 (in Chinese) [秦秀娟、邵光杰、刘日平、王文魁、姚玉书、孟惠民 2006 物理学报 **55** 3760]
- [2] Zhou Z H, Liu L, Wang G Y, Xu Z Z 2006 *Chinese Physics* **15** 126
- [3] Du C L, Zhang S T, Lu M H, Gu Z B, Cheng G X, Wang J, Chen Y F 2006 *Chinese Physics* **15** 854
- [4] Ding S, Liu J Q, Liu Y L 2004 *Chinese Physics* **13** 1854
- [5] Michl J, Thulstrup E W 1995 *Spectroscopy with Polarized Light* (VCH: London)
- [6] Weber A 1979 *Raman Spectroscopy of Gases and Liquid* (Verlag: Berlin, Heidelberg, New York)
- [7] Yuika S, Taka-aki I, Hiro-o H 2000 *J. Raman Spectrosc.* **31** 725
- [8] Yuan J H, Xiao F R, Wang G Y, Xu Z Z 2005 *Chinese Physics* **14** 935
- [9] Yu Y Q, Zhou X G, Lin K, Dai J H, Liu S L, Ma X X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2740 (in Chinese) [喻远琴、周晓国、林珂、戴静华、刘世林、马兴孝 2006 物理学报 **55** 2740]
- [10] Fei H S, Zhang Y, Han L, Zhao F, Wei Z Q 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 2054 (in China) [费浩生、张云、韩力、赵峰、魏振乾 1989 物理学报 **38** 2054]
- [11] Eesley G L 1981 *Coherent Raman Spectroscopy* (Oxford: Programon Press)

New treatment of CARS spectrum to determine the Raman depolarization ratio ^{*}

Yu Yuan-Qin Lin Ke Yu Feng Zhou Xiao-Guo Liu Shi-Lin[†] Ma Xing-Xiao

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale , Department of Chemical Physics ,
University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Received 9 June 2006 ; revised manuscript received 12 August 2006)

Abstract

The Raman depolarization ratio ρ can be determined accurately by polarization-resolved coherent anti-stokes scattering (CARS) technique (*J. Raman Spectrosc.* , 2000 , 31 : 725). The polarized CARS spectra are recorded at a series of polarization angles ϕ_d , and simulated by a Lorentz bandshape to obtain signal amplitude H_R of the resonant part. From the dependence of H_R on polarization angle ϕ_d , the angle ϕ_d^0 corresponding to $H_R = 0$ can be determined. So the Raman depolarization ratio can be obtained from the relationship $\rho = -1(\tan\theta\tan\phi_d^0)$, where θ is the polarization angle between Pump beam and Stokes beam. In this report , we introduce another method to process the data from polarized CARS spectrum , namely the method of intersecting point. Compared with the original method , our method needs not any knowledge of frequency distribution of the CARS spectrum , and is simpler.

Keywords : CARS , Raman depolarization ratio

PACC : 4265C , 4265M , 3270

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20533070).

[†] Corresponding author , E-mail : slliu@ustc.edu.cn.