

# 探测气体平衡及非平衡态的相干反斯托克斯喇曼散射技术

中国科学院力学研究所 解伯民 刘达伟

## 一、引言

这篇综述的目的在于介绍最近发展起来的相干反斯托克斯喇曼散射 (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS)) 方法在诊断平衡及非平衡态气体中的应用, 包括实验及理论两部分. 文内还扼要介绍了我们正在筹备的测试系统的方案.

在气体中, 特别在稀薄气体非平衡流动中, 探测粒子数密度分布; 混合含气中各组分, 各能态的分布; 平动、振动、转动温度; 粒子的激发和弛豫过程, 都是比较困难的, 而这些参数的诊断对于发展高能气体激光、燃烧、激波管、电弧风洞技术、等离子体、大气污染监测等都是很重要的. 为此, 发展了以下几种方法:

(1) 探针和微波技术. 可用于探测电子密度和温度. 这种方法简单, 但分析有不少困难, 而且探针干扰待测介质. 微波只能做宏观平均测量.

(2) 激发技术. 在许多情况, 由于气体密度或静温太低, 幅射很弱, 难于直接用来诊断. 近年来, 应用电子束激发, 在 0.5 兆  $N_2$  流动情况下, 得到了较好的测量结果<sup>[1]</sup>. 另一种激发技术是共振荧光, 利用强光把分子泵至电子跃迁, 但这类方法对于实验结果的诠释有些困难.

(3) 吸收技术. 吸收方法在理论上是比较完善的, 但在许多实际情况并不方便, 例如在低气压或者在缺少适当吸收分子的情况. 对于  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  等许多人感兴趣的同核分子也没有振动吸收谱.

(4) 光散射. 单色光聚焦作用到气体分子上, 可产生与入射光频率相同的散射光, 称为 Rayleigh 散射, 可以用于测量气体密度. Thomson 散射是由等离子体中带电粒子引起的, 可以测定带电粒子数密度和分布. Raman 在 1928 年发现的以他名字命名的散射 (在苏联又称并合散射) 是当用单色光照射试样时, 散射光谱中除了与入射光频率相同的 Rayleigh 散射射线外, 还在其两侧对称分布着若干条弱的谱线. 向低频方向移动的称为 Stokes 谱线. 向高频方向移动的称为反 Stokes 谱线. 图 1 为原理图,  $\omega_0$  为入射光频率,  $E_1$ ,  $E_2$  为散射分子上、下能级. 近年来, 在 Raman 散射的基础上, 发展了一种新的诊断技术——相干 Raman 散射 (CRS) 特

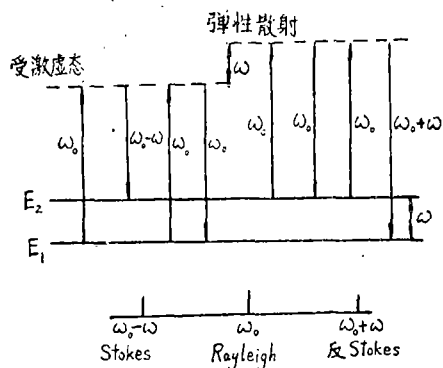


图 1 Raman 散射

别是相干反 Stokes Raman 散射 (CARS), 已经在物理、化学、生物学等多方面得到应用, 其原理图见图 2. 用两束强相干光  $\omega_1, \omega_2$  激励气体分子, 其中  $\omega_2$  是频率可调的激光. 当调节  $\omega_2$  使  $(\omega_1 - \omega_2)$  接近气体分子的振动频率  $\omega$  时, 散射强度将大大增加, 而且与普通 Raman 散射不同的是此时散射光是相干的, 这将在下节中详加论述.

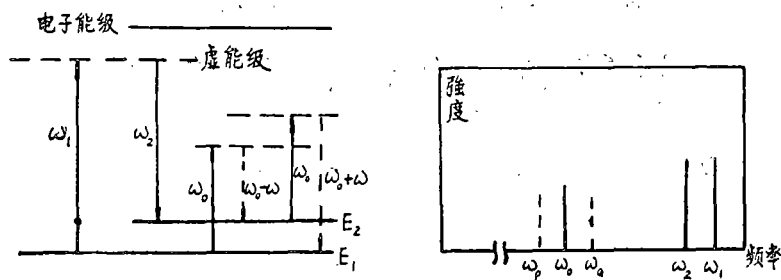


图 2 CARS 原理图

为了简化实验, 一般取  $\omega_1$  与  $\omega_2$  同轴入射, 此时 CARS 光沿入射光束方向传播, 谱线频率为

$$\omega_c = 2\omega_1 - \omega_2$$

因此可以很方便地在高频方向区分出来. 调谐  $\omega_2$  并分析 CARS 所对应的振转跃迁, 就可以获得气体组分和不同能级粒子数分布以及温度的信息. 如果再加上时间过程, 就可以得到激发和弛豫的信息.

CARS 方法比普通 Raman 散射的优点是它有高得多的转换效率, 约可达  $1\%$ <sup>[21]</sup>, 比 Raman 散射的  $10^{-7}$  高许多量级. 加之, CARS 信号是相干的, 可以用滤光片简单地全部收集到, 而普通 Raman 散射则在空间呈各向分布, 实验时只能在一个有限的立体角内收集. 因此前者的信噪比也高得多. CARS 光谱技术的高转换效率, 可调谐, 以及强的抗荧光干扰能力, 使其得到愈来愈多的应用<sup>[3-10]</sup>. 这种方法的缺点是设备比较复杂, 数据分析处理有时比较复杂. 另外, 当应用于气体介质时, 泵浦光功率要求较高, 光学元件易受损伤.

## 二、CARS 理论

CARS 的理论基础和非线性光学中倍频, 混频等一样, 是利用介质介电系数的非线性效应. CARS 利用的是三阶非线性效应. 为了明了起见, 我们先叙述非线性光学的基本方程, 然后分析 CARS 所利用的三阶非线性效应.

### 1. 非线性光学基本方程

宏观电磁运动的基本方程是 Maxwell 方程组<sup>[11]</sup>:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho \quad (1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \quad (1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1d)$$

以及

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi(\mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL}) = \epsilon\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}_{NL} \quad (2)$$

本文所涉及的介质对象是气体,因此可设磁化率  $\mu=1$ , 因而  $\mathbf{B}=\mathbf{H}$ . 所有这里引用的符号都是平常通用的, 需说明者为  $\varepsilon$  代表线性介电系数,  $\mathbf{P}_L$  与  $\mathbf{P}_{NL}$  代表极化率的线性及非线性部分. 对于气体这种各向同性的介质, 可设  $\varepsilon$  是标量(在一般各向异性情形是张量), 但有色散性质.  $\varepsilon$  是电磁场频率  $\omega$  的函数, 即  $\varepsilon=\varepsilon(\omega)$ . 极化率的非线性部分可表示如下<sup>[12]</sup>: 设外加电场为  $\mathbf{E}=\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ , 分解为各次谐波得

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)=\mathbf{E}_c(\mathbf{r})+\sum\frac{1}{2}\{\mathbf{E}_i(\omega_i, \mathbf{r})e^{-i\omega_i t}+(\mathbf{E}_i^*(\omega_i, \mathbf{r})e^{i\omega_i t})\} \quad (3)$$

由于  $\mathbf{E}$  为实函数, 因此  $\mathbf{E}_i^*(\omega_i, \mathbf{r})=\mathbf{E}_i(-\omega_i, \mathbf{r})$ . 极化向量可表示为

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)=\mathbf{P}_0(\mathbf{r})+\sum\frac{1}{2}\{\mathbf{P}_i(\omega_i, \mathbf{r})e^{-i\omega_i t}+\mathbf{P}_i^*(\omega_i, \mathbf{r})e^{i\omega_i t}\} \quad (4)$$

同理有  $\mathbf{P}_i^*(\omega_i, \mathbf{r})=\mathbf{P}_i(-\omega_i, \mathbf{r})$ . 各阶非线性介电张量  $\chi$  定义为

$$\mathbf{P}_\sigma(\omega_\sigma, \mathbf{r})=\chi(-\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2, \dots)\mathbf{E}_1(\omega_1, \mathbf{r})\mathbf{E}_2(\omega_2, \mathbf{r})\dots \quad (5)$$

而频率关系为

$$\omega_\sigma=\omega_1+\omega_2+\dots$$

所有非线性介电张量原则上都可由量子力学的微扰理论计算: 对于各向同性介质, 利用对称性质不难看出二阶介电张量  $\chi^{(2)}$  等于零. 对于一般二阶的  $\chi^{(2)}$  也已有成熟的测定方法<sup>[13]</sup>. 设所有  $\mathbf{E}_i$  都是在同一方向  $x$  线性偏振的(显然, 这是产生非线性效应最有效的情况)并设极化向量也在同一  $x$  方向, 这样所有  $\chi$  都成为标量.

取电流向量  $\mathbf{j}=0$ , 由(1d), (1c)得

$$\nabla\times\nabla\times\mathbf{E}=-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{D}}{\partial t^2}=-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\varepsilon\mathbf{E}+4\pi\mathbf{P}_{NL}) \quad (7)$$

另外,

$$\nabla\cdot\mathbf{D}=\nabla\cdot(\varepsilon\mathbf{E}+4\pi\mathbf{P}_{NL})=\varepsilon\nabla\cdot\mathbf{E}+(\nabla\varepsilon)\cdot\mathbf{E}+4\pi\nabla\cdot\mathbf{P}_{NL} \quad (8)$$

因在波长  $\lambda$  范围内,  $\varepsilon\approx\text{const}$ , 即  $|\lambda\nabla\varepsilon|/\varepsilon\approx 0$ , 显然, 式(8)右端后两项可以忽略, 因此

$$\nabla\cdot\mathbf{D}\approx\varepsilon\nabla\cdot\mathbf{E}$$

于是在自由电荷  $\rho=0$  的情形, (1b)可写为

$$\nabla\cdot\mathbf{E}=0 \quad (9)$$

再利用关系

$$\nabla\times\nabla\times\mathbf{E}=\nabla(\nabla\cdot\mathbf{E})-\nabla^2\mathbf{E}$$

可将式(7)写成

$$\nabla^2\mathbf{E}-\frac{\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2}=\frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (10)$$

方程(10)是非线性光学的基本方程. 从微扰理论的观点来看, 由于非线性电介系数, 外加电场引起非线性极化场, 再由它诱发新的电磁场. 因此从式(5)及(10)不难理解,  $\chi^{(2)}$  产生倍

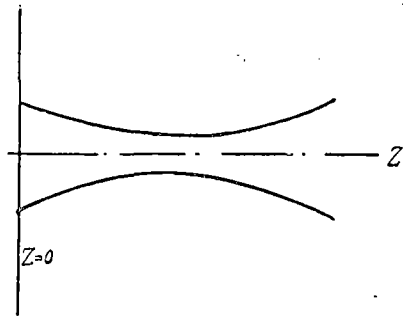


图 3

频, 和频及差频效应,  $\chi^{(3)}$  产生三次谐波, 四波混频(包括 CARS 效应) 等. 一般地, 这些效应随着阶数增高而急剧减小. 但在 CARS 的情况, 由于利用频差  $(\omega_1 - \omega_2)$  与分子振转跃迁的共振效应,  $\chi^{(3)}$  会急剧增大而使得这个三阶效应大为加强.

## 2. CARS 探测的理论分析

参考一般的四波混频理论<sup>[14]</sup>, 设入射的是频率为  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , 偏振在同一方向( $x$  或  $y$ ) 的两束激光, 传播方向为  $z$ . 非线性介质充满  $z \geq 0$  的半空间, 如图 3 所示. 外加电场可表为:

$$E(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{E_1(\omega_1, \mathbf{r})e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2, \mathbf{r})e^{-i\omega_2 t}\} \quad (11)$$

由式(5)可知, 由于三阶非线性介电系数所引起的极化率  $P_{NL}$  中包含频率为  $3\omega_1, 3\omega_2, (2\omega_1 \pm \omega_2), (\omega_1 \pm 2\omega_2)$  等的诸项. 与 CARS 对应的是频率为  $(2\omega_1 - \omega_2)$  的项, 即

$$P_{NL} = N\chi(-\omega_c; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)E_1^2 E_2^* e^{-i\omega_c t} \quad (12)$$

$$\omega_c = 2\omega_1 - \omega_2 \quad (13)$$

其中  $N$  是粒子数密度. 由基本方程(10)得

$$\nabla^2 E_c - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E_c}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} N E_1^2 E_2^* \omega_c^2 e^{-i\omega_c t} \quad (14)$$

显然由此引起的相干辐射频率也是  $\omega_c$ . 令

$E_c = E(\mathbf{r})e^{-i\omega_c t}$ , 代入式(14)并令  $\epsilon(\omega_c)\omega_c^2/c^2 = k_c^2$ ;  $\omega_c^2/c^2 = k_0^2$ . 得

$$\nabla^2 E + k_c^2 E = -4\pi N k_0^2 \chi E_1^2(\mathbf{r})E_2^*(\mathbf{r}) \quad (15)$$

我们假设两束入射激光都是 Gauss 光束<sup>[15]</sup>.

$$E_n(\mathbf{r}) = E_{n0} \frac{\exp(ik_n z)}{(1+i\mathcal{E})} \exp\left\{\frac{-k_n(x^2+y^2)}{d(1+i\mathcal{E})}\right\} \quad (n=1,2) \quad (16)$$

$$\mathcal{E} = 2(z-f)/b \quad (17)$$

$f$  是束腰所在的  $z$  坐标, 又  $b/k_n$  代表腰半径的平方. 注意为了以后的数学处理方便起见, 这里假定两光束的  $b$  相同, 而腰半径有差别. 于是

$$E_1^2 E_2^* = E_{10}^2 E_{20}^* \frac{\exp(ik' z)}{(1+i\mathcal{E})^2(1-i\mathcal{E})} \exp\left\{\frac{(-k''+i\mathcal{E}k)(x^2+y^2)}{b(1+\mathcal{E}^2)}\right\} B(z) \quad (18)$$

其中  $k_1 = \sqrt{\epsilon(\omega_1)}\omega_1/c$ ,  $k_2 = \sqrt{\epsilon(\omega_2)}\omega_2/c$ , 而

$$k' = 2k_1 - k_2, \quad k'' = 2k_1 + k_2 \quad (19)$$

$$B(z) = \begin{cases} 1, & z > 0 \\ 0, & z < 0 \end{cases} \quad (20)$$

再设在入射界面  $z=0$  处, 边界条件为

$$E(\mathbf{r})|_{z=0} = 0 \quad (21)$$

于是问题成为求方程(15)在条件(18)及(21)下的解. 我们注意到由于式(18)是类似于 Gauss 光束的“源”, 可以设想由它诱发的相干辐射  $E$  也具有类似的特征, 即如果设

$$E(\mathbf{r}) = F(x, y, z)e^{ik_c z} \quad (22)$$

那末,  $F$  应是  $z$  的缓变函数. 象处理 Gauss 光束一样, 将式 (22) 代入式 (15) 并略去  $\partial^2 F / \partial z^2$ . 得

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + 2ik_c \frac{\partial F}{\partial z} = -4\pi N \chi k_0^2 E_1^2 E_2^* e^{-ik_c z} \quad (23)$$

边界条件(21)化为

$$F|_{z=0} = 0 \quad (24)$$

为了求解式(23),(24), 可将式(23)右端展开为 Fourier 分量, 对每个分量求解, 然后将所有结果再叠加起来. 设式(18)的 Fourier 分量为  $P(\mathbf{K})$ , 即

$$P(\mathbf{K}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint E_1^2(\mathbf{r}) E_2^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (25)$$

于是在式(23)中, 对应的  $F_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$  应满足

$$\frac{\partial^2 F_{\mathbf{K}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F_{\mathbf{K}}}{\partial y^2} + 2ik_c \frac{\partial F_{\mathbf{K}}}{\partial z} = -4\pi N \chi k_0^2 P(\mathbf{K}) e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - k_c z)} \quad (26)$$

方程(26)在边界条件  $F_{\mathbf{K}}|_{z=0} = 0$  下的解容易求得是

$$F_{\mathbf{K}} = 4\pi k_0^2 \chi \frac{NP(\mathbf{K}) e^{i(K_x x + K_y y)}}{\{K_x^2 + K_y^2 + 2k_c(K_x - k_c)\}} \times \{e^{i(K_x - k_c)z} - e^{-i(K_x^2 + K_y^2)z/(2k_c)}\} \quad (27)$$

于是

$$F = \iiint F_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{K} \quad (28)$$

再由式(22)即可得  $E(\mathbf{r})$ . 设  $\Delta k \equiv k_c - k'$  为频率匹配差, 在条件  $|\Delta k| \ll k_c, k'$  下, 可求得最后结果为<sup>[14]</sup>

$$E(\mathbf{r}) = i\pi \frac{k_0^2}{k_c} N \chi b E_{10}^2 E_{20} e^{-k' z} \times \int_{-\xi}^{\xi} \frac{\exp\left[-\frac{ib}{2} \Delta k (\mathcal{E}' - \mathcal{E})\right]}{(k'' - ik' \mathcal{E}') H} \exp\left\{-\frac{(x^2 + y^2)}{bH}\right\} d\mathcal{E}' \quad (29)$$

其中

$$\xi = \frac{2f}{b}, \quad H = \frac{(1 + \mathcal{E}'^2)}{(k'' - ik' \mathcal{E}')} - i \frac{(\mathcal{E}' - \mathcal{E})}{k}$$

由式(29)可以看出, CARS 辐射的功率

$$P_c \propto N^2 \chi^2 P_1^2 P_2$$

下节将证明, 式(30)中的  $N$  应是与 CARS 信号相应的上下能级的粒子数的差值.

### 3. 非线性极化率的表式

本节的目的是通过量子力学的微扰理论<sup>[16]</sup> 给出三阶非线性极化率, 并从而看出 CARS 工作的基本原理在于利用激光束的频差  $(\Omega_1 - \Omega_2)$  与分子振转跃迁的共振. 这里的推导比一些文献<sup>[17-18]</sup> 上就一般情况给的更简单明瞭.

设入射激光束的频率为  $\Omega_1, \Omega_2$ , 在通常应的用偶极矩近似下, 分子的 Schrödinger 方程是

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_0 \psi + \varepsilon \frac{M}{2} \sum_{n=1}^2 (E_n e^{-i\Omega_n t} + E_n^* e^{i\Omega_n t}) \psi \quad (31)$$

其中  $E_n, E_n^*$  是共轭常数, 代表电场振幅,  $\varepsilon$  是故意引进的小参数, 在最后结果中, 应令  $\varepsilon=1$ . 由于假设  $E_n$  都是在  $x$  方向线性偏振的, 因此偶极矩简化为

$$M = \sum_j e_j x_j \quad (32)$$

其中  $j$  应是对分子内所有质点求和,  $e_j$  为相应的粒子电荷. 式(31)中的其余符号是平常通用的. 设无电磁场时的本征态函数为  $e^{-i\omega_k t} \psi_k(\mathbf{r}) (k=0, 1, 2, \dots)$  而初始态为  $e^{-i\omega_i t} \psi_i(\mathbf{r})$ . 不失普遍性, 我们可设所有  $\psi_k$  都是实函数. 为了解方程(31), 令

$$\psi = e^{-i\omega_i t} \left[ \psi_i + \sum_{m=1}^{\infty} \varepsilon^m F_m(\mathbf{r}, t) \right] \quad (33)$$

将式(33)代入式(31)并比较  $\varepsilon$  各次幂, 得

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{L}F_1 &\equiv i\hbar \frac{\partial F_1}{\partial t} + (\hbar\omega_i - H_0)F_1 \\ &= \frac{M}{2} \sum_{n=1}^2 \{E_n e^{-i\Omega_n t} + E_n^* e^{i\Omega_n t}\} \psi_i(\mathbf{r}) \\ \mathcal{L}F_2 &= \frac{M}{2} \sum_{n=1}^2 \{E_n e^{-i\Omega_n t} + E_n^* e^{i\Omega_n t}\} F_1 \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

式(34)可以逐次求解. 为了简明起见, 我们下面只求与 CARS 有关的项. 当波函数为  $\psi$  时, 偶极矩的期望值是

$$\bar{M} = \int \psi^* M \psi d\mathbf{r} \quad (35)$$

以式(33)代入式(35), 可知三阶偶极矩是

$$\bar{M}^{(3)} = \int \{ \psi_i M F_3^* + F_1 M F_2^* + \text{c.c.} \} d\mathbf{r} \quad (36)$$

其中  $\text{c.c.}$  是复数共轭. 在  $\bar{M}^{(3)}$  各项中, 与 CARS 对应的是含有时间因子  $e^{-i(2\Omega_1 - \Omega_2)t}$  的项, 因此我们只求能在  $\bar{M}^{(3)}$  中组成这个时间因子的  $F_1, F_2, F_3$ . 其余的项自然代表背景噪声. 为了求  $F_1$ , 令

$$F_1(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^2 \{ u_n^{(1)}(\mathbf{r}) e^{i\Omega_n t} + v_n^{(1)}(\mathbf{r}) e^{-i\Omega_n t} \} \quad (37)$$

代入式(34)第一方程得

$$\left. \begin{aligned} \hbar(\omega_i - \Omega_n) u_n^{(1)} - H_0 u_n^{(1)} &= \frac{M}{2} E_n^* \psi_i \\ \hbar(\omega_i + \Omega_n) v_n^{(1)} - H_0 v_n^{(1)} &= \frac{M}{2} E_n \psi_i \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

将  $u_n^{(1)}, v_n^{(1)}$  按本征函数展开, 可得

$$u_n^{(1)} = \left( \frac{-1}{2\hbar} \right) \sum_j \frac{E_n^* M_{ij} \psi_j}{(\omega_{ji} + \Omega_n)}, \quad v_n^{(1)} = \left( \frac{-1}{2\hbar} \right) \sum_j \frac{E_n M_{ij} \psi_j}{(\omega_{ji} - \Omega_n)} \quad (39)$$

其中

$$\omega_{ji} = \omega_j - \omega_i, \quad M_{ij} = \int \psi_j^* M \psi_i d\mathbf{r},$$

由于已设所有  $\psi_i$  为实函数,  $M_{ji} = M_{ij}$ , 于是

$$F_1(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{-1}{2\hbar}\right)^2 \sum_{n=1}^2 \sum_j \left\{ \frac{E_n^* M_{ij} e^{i\Omega_n t}}{(\omega_{ji} + \Omega_n)} + \frac{E_n M_{ij} e^{-i\Omega_n t}}{(\omega_{ji} - \Omega_n)} \right\} \psi_j \quad (40)$$

完全类似地可由式(34)第二, 第三方程求解  $F_2, F_3$ .  $F_2, F_3$  及其 c·c 中能在  $\bar{M}^{(3)}$  中构成因子  $e^{-i(2\Omega_1 - \Omega_2)t}$  的有关项是

$$\begin{aligned} (F_2)_{\text{CARS}} &= \left(\frac{-1}{2\hbar}\right)^2 \sum_j \sum_k M_{ij} M_{jk} \left\{ \left[ \frac{1}{\omega_{ji} - \Omega_1} + \frac{1}{\omega_{ji} + \Omega_2} \right] \right. \\ &\quad \times \frac{E_1 E_2^* e^{-i(\Omega_1 - \Omega_2)t}}{[\omega_{ki} - (\Omega_1 - \Omega_2)]} + \frac{E_1^2 e^{-i2\Omega_1 t}}{(\omega_{ji} - \Omega_1)(\omega_{ki} - 2\Omega_1)} \\ &\quad \left. + \left[ \frac{1}{\omega_{ji} - \Omega_2} + \frac{1}{\omega_{ji} + \Omega_1} \right] \frac{E_1^* E_2 e^{i(\Omega_1 - \Omega_2)t}}{[\omega_{ki} + (\Omega_1 - \Omega_2)]} + \frac{E_1^{*2} e^{i2\Omega_1 t}}{(\omega_{ji} + \Omega_1)(\omega_{ki} + 2\Omega_1)} \right\} \psi_k \\ (F_3)_{\text{CARS}} &= \left(\frac{-1}{2\hbar}\right)^3 \sum_j \sum_k \sum_l M_{ij} M_{jk} M_{kl} \left\{ \frac{1}{(\omega_{ji} - \Omega_1)(\omega_{ki} - (\Omega_1 - \Omega_2))} \right. \\ &\quad + \frac{1}{(\omega_{ji} + \Omega_2)(\omega_{ki} - (\Omega_1 - \Omega_2))} + \frac{1}{(\omega_{ji} - \Omega_1)(\omega_{ki} - 2\Omega_1)} \\ &\quad \times \frac{E_1^2 E_2^* e^{-i(2\Omega_1 - \Omega_2)t}}{[\omega_{li} - (2\Omega_1 - \Omega_2)]} + \left[ \frac{1}{(\omega_{ji} - \Omega_2)(\omega_{ki} + (\Omega_1 - \Omega_2))} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(\omega_{ji} + \Omega_1)(\omega_{ki} + (\Omega_1 - \Omega_2))} + \frac{1}{(\omega_{ji} + \Omega_1)(\omega_{ki} + 2\Omega_1)} \right] \\ &\quad \left. \times \frac{E_1^* E_2 e^{i(2\Omega_1 - \Omega_2)t}}{[\omega_{li} + 2\Omega_1 - \Omega_2]} \right\} \psi_l \quad (42) \end{aligned}$$

CARS 利用的是与特定跃迁( $i \rightarrow k$ )共振的含有因子  $[\omega_{ki} - (\Omega_1 - \Omega_2)]^{-1}$  的项。其他非共振项, 例如含有因子  $(\omega_{ji} - \Omega_1)^{-1}$ ,  $(\omega_{ki} - 2\Omega_1)^{-1}$  的项, 如果不引起电子跃迁, 那末只构成背景噪声(反之, 如果它们会引起电子跃迁, 那末将干扰 CARS 信号), 于是由式(36)可得(时间因子已略去)

$$\begin{aligned} \bar{M}_{\text{CARS}}^{(3)}(i \rightarrow k) &= \bar{M}_{NR}^{(3)} + \left(\frac{-1}{2\hbar}\right)^3 \frac{E_1^2 E_2^*}{[\omega_{ki} - (\Omega_1 - \Omega_2)]} \left\{ \sum_j M_{ij} M_{jk} \left( \frac{1}{\omega_{ji} - \Omega_1} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\omega_{ji} + \Omega_2} \right) \right\} \cdot \left\{ \sum_l M_{il} M_{lk} \left( \frac{1}{\omega_{li} - 2\Omega_1 + \Omega_2} + \frac{1}{\omega_{li} + \Omega_1} \right) \right\} \quad (43) \end{aligned}$$

其中  $\bar{M}_{NR}^{(3)}$  代表所有非共振项之和。式(43)是当初态为  $\psi_i(\mathbf{r})$  因频率共振关系  $(\omega_k - \omega_i) \approx (\Omega_1 - \Omega_2)$  而产生的  $\bar{M}_{\text{CARS}}^{(3)}$ 。类似地可得当初态为  $\psi_k(\mathbf{r})$  因满足同样共振关系而产生的  $\bar{M}_{\text{CARS}}^{(3)}$  为

$$\begin{aligned} \bar{M}_{\text{CARS}}^{(3)}(k \rightarrow i) &= \bar{M}_{NR}^{(3)} - \left(\frac{-1}{2\hbar}\right)^3 \frac{E_1^2 E_2^*}{[\omega_{ki} - (\Omega_1 - \Omega_2)]} \left\{ \sum_j M_{kj} M_{ji} \left( \frac{1}{\omega_{jk} - \Omega_2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\omega_{jk} + \Omega_1} \right) \right\} \cdot \left\{ \sum_l M_{kl} M_{li} \left( \frac{1}{\omega_{lk} + 2\Omega_1 - \Omega_2} + \frac{1}{\omega_{lk} - \Omega_1} \right) \right\} \quad (44) \end{aligned}$$

当  $\Omega_1, \Omega_2 \gg \omega_{ki}$  时(实际实验情况多如此), 式(43), (44)右端共振项的数值相近, 但符号相反, 因此设在态  $i, k$  的粒子数密度分别为  $N_i, N_k$ , 那末单位体积内的非线性 CARS 极化率为

$$\begin{aligned} \chi_{\text{CARS}}(i \rightarrow k) &= \frac{(N_i - N_k) \overline{M}_{\text{CARS}}^{(3)}(i \rightarrow k)}{E_1^2 E_2^*} \\ &\approx \left(\frac{-1}{2\hbar}\right)^3 \frac{(N_i - N_k)}{[\omega_{ki} - (\Omega_1 - \Omega_2) + i\Gamma_{ik}]} \cdot \left\{ \sum_j M_{ij} M_{jk} \left( \frac{1}{\omega_{ji} - \Omega_1} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\omega_{ji} + \Omega_2} \right) \right\} \cdot \left\{ \sum_l M_{il} M_{lk} \left( \frac{1}{\omega_{li} - 2\Omega_1 + \Omega_2} + \frac{1}{\omega_{li} + \Omega_1} \right) \right\} \quad (45) \end{aligned}$$

其中  $\Gamma_{ik}$  是故意引进的表示线宽的参数. 在实际应用中, 常需要知道式(45)的值, 直接计算当然是很困难的. 为此常利用  $\chi_{\text{CARS}}^{(3)}$  与 Raman 散射截面的近似等价关系. 按照 Raman 散射理论<sup>[16]</sup>, 单个分子在单位时间内作 Raman 散射的能量是

$$\frac{dE'}{dt} = \frac{4\Omega_2^4}{3c^3} \left(\frac{1}{2\hbar}\right)^2 E_1^2 \left\{ \sum_j M_{ij} M_{jk} \left( \frac{1}{\omega_{ji} - \Omega_1} + \frac{1}{\omega_{jk} + \Omega_1} \right) \right\}^2 \quad (46)$$

此时入射激光能流密度是  $I_1 = cE_1^2/(4\pi)$ , 又此时  $\omega_{jk} \approx \omega_{ji} + (\Omega_1 - \Omega_2)$ , 因此式(46)可写为

$$\frac{dE'}{dt} = \frac{4\pi\Omega_2^4 I_1}{3c^4 \hbar^2} \left\{ \sum_j M_{ij} M_{jk} \left( \frac{1}{\omega_{ji} - \Omega_1} + \frac{1}{\omega_{ji} + 2\Omega_1 - \Omega_2} \right) \right\}^2 \quad (47)$$

我们可以把式(45)中的  $(\sum_j \sum_l)$  和式(47)中的  $(\sum_j)^2$  近似看作相等, 于是可得

$$\chi_{\text{CARS}}(i \rightarrow k) = - \frac{3c^4 (N_i - N_k)}{8\hbar\Omega_2^4 [\omega_{ki} - (\Omega_1 - \Omega_2) + i\Gamma_{ik}]} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R \quad (48)$$

其中

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R \equiv \frac{1}{4\pi I_1} \frac{dE'}{dt} \quad (49)$$

是 Raman 散射平均的微分截面, 对于许多气体介质, 已有实验数据, 因此式(48)应用起来很方便. 利用  $\Omega_2$  可调, 测得对应于不同振转跃迁( $i \rightarrow k$ )的 CARS 信号, 然后利用前述理论或再加上标定信号的方法, 即可测定平衡或非平衡态气流内的粒子数密度, 振动, 转动温度或能级分布.

### 三、实 验

由于 CARS 信号强度与分子数密度平方成正比, 与泵浦光功率成三次方关系, 对于低密度的气相 CARS 探测, 只是在有了强的调频激光器以后才逐步得到实际应用. 有的报道了在火焰和燃烧中的诊断结果<sup>[3-5,19]</sup>, 有的探测了超声速分子束的 CARS 光谱<sup>[7]</sup>, 还有的给出了气体放电的非平衡态等离子体中的测量结果<sup>[8,9]</sup>最近还报道了用 CARS 方法测量聚度靶丸中氩气压力的结果<sup>[10]</sup>. 图 4 是在 10 千 N<sub>2</sub> 直流放电中测得的  $v=0-8$  振动能级的 CARS 光谱图<sup>[21]</sup>, 图 5 是天然气火焰中 H<sub>2</sub> 浓度分布的测量结果<sup>[22]</sup>. 图 6 是 CARS 实验装置原理方框图. 由泵浦激光器和探测激光器产生的  $\omega_1, \omega_2$  光束通过光路匹配系统同步地射在样品上, 产生的 CARS 信号通过分光系统记录下来. 图 7 是我们正筹备的一种 CARS 探测装置. 脉冲 Nd:YAG 振荡-放大器产生的 1.06  $\mu$  光通过 KDP\* I 倍频晶体, 产生 5320 Å



泵光. 通过分光镜  $S_1$ , 透射光  $\omega_i$  作为 CARS 泵浦光. 反射光束  $\omega'_1$  则通过透镜  $L_1, L_2$ , 转向稜镜  $P', P''$  分别近轴向泵浦流动染料盒  $D_1, D_2$ , 稜镜  $P_I, P_{II}$  组成双稜镜一维扩束器.

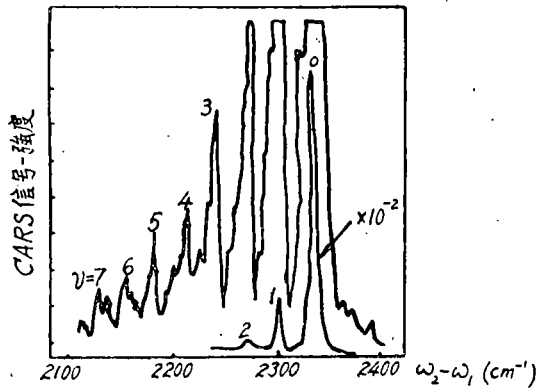


图 4

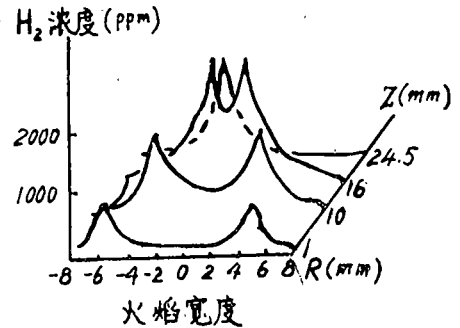


图 5

光栅  $G$  与半透镜  $T$  构成染料振荡器光腔. 调节光栅  $G$  的转角, 就可以连续调节染料激光输出频率  $\omega_2$ . 腔内 F-P 标准具可进一步压缩线宽. 经放大的染料激光束通过 2X 扩束望远镜与  $\omega_1$  光束匹配. 稜镜  $P'''$  及全反镜  $M_1$  构成光程延迟. CARS 泵浦光  $\omega_1$  和探测光  $\omega_2$  通过聚焦镜  $L_3$  同时射在样品盒  $D_3$  上, 产生的 CARS 信号  $\omega_0$  及  $\omega_1, \omega_2$  经过

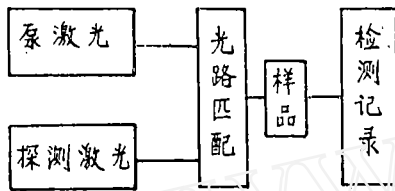


图 6

双色片  $B_2, B_3$  分光.  $\omega_0$  经过滤光片  $F_1$ , 光电倍增管 PMD 进入平均取样积分器 (BOXCAR) 而由 X-Y 记录仪记录; 另一路用以监测  $\omega_2$  功率变化的光由光电二极管 PD 接收, 通过 BOXCAR 也由 X-Y 记录仪记录. 分析得到的 CARS 光谱, 就可以得到气体样品的信息.

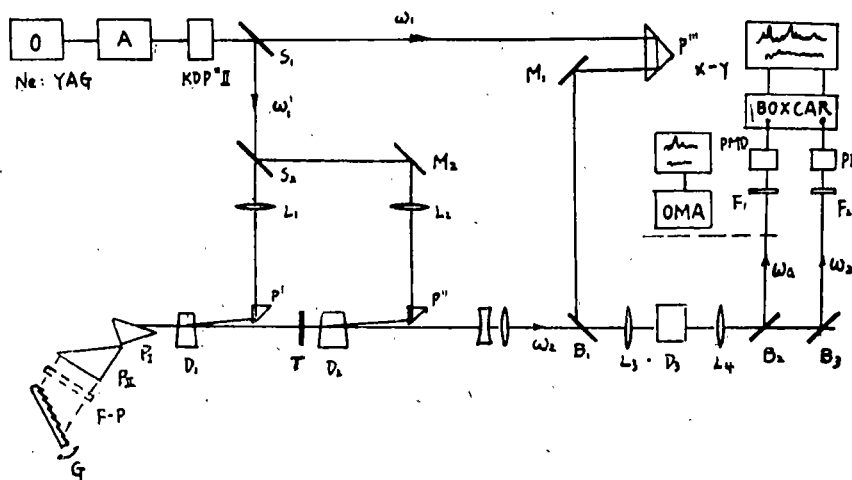


图 7

上述系统对于探测低气压特别有用, 但由于 Stokes 光  $\omega_2$  需要扫描, 因此难以测出快速过程. 为了解决这个问题, Stokes 光可采用宽频带染料激光器(一般线宽几十到几百埃)

以单脉冲方式打在样品上,由此产生的 CARS 信号  $\omega_a$  则由光学多通道分析器(OMA)一次得到整个样品的 CARS 光谱<sup>[23]</sup>,有人用这种系统测定了湍流中的“瞬时”温度与粒子数密度.如果采用微微秒脉冲技术,就可以把快速的粒子激发和弛豫过程记录下来,但是这种装置的灵敏度不如前一类.

实用中,依不同条件和不同探测对象,CARS 系统有不少变化.例如为调节方便,可采用两套染料激光器分别作为泵浦光  $\omega_1$  和探测光  $\omega_2$ ;为了得到样品精细结构性质,采用线宽更窄的调谐染料激光器等,在此就不一一叙述了.

### 参 考 文 献

- [1] AD 740568.
- [2] Letukhov, V. S. (1978), *Laser Spectroscopy*, 10 3: 129.
- [3] Eckbreth, A. C., CARS spectroscopy applied to combustion and gas phase diagnostics, UTRC: 79-88.
- [4] Eckbreth, A. C., CARS thermometry in practical combustors, UTRC: 79-82.
- [5] Schreiber, P. W. (1978), Application of laser to combustion diagnostics, Proc. Soc. Photo-Optical Instrumentation Engineers, 158.
- [6] Guthals, D. M. (1979), Resonant CARS spectra of  $\text{NO}_2$ , *J. Chem. Phys.*, 70: 2393.
- [7] Huber, F., et al (1979), CARS spectra of supersonic molecular beams, *Chem. Phys. Lett.*, 67: 233.
- [8] Shaub, W. M. (1977), Direct determination of non-Boltzmann vibrational level populations in electric discharge by CARS, *J. Chem. Phys.*, 67: 1883.
- [9] Nibler, J. W. (1976), CARS measurement of vibrational temperatures in electric discharges, *Opt. Commun.*, 18: 371.
- [10] Deuterium pressure in fusion target measured with CARS at Stanford, *Laser Focus*, 16: (1980)38-40.
- [11] Born. M and Wolf. E., Principles of optics.
- [12] Wood, J. F and New, G. C. (1969), Optical third harmonic generation in gases by a focused laser beam, *Phys. Rev.*, 185: 57.
- [13] 李荫远、杨顺华(1974), 非线性光学, 科学出版社.
- [14] Bjorklund, G. C. (1975), Effects of focusing on third order non-linear processes in isotropic media, *IEEE. QE*, QE-11: 287.
- [15] Maitland, A. and Dunn, M. H. (1969), *Laser Physics*, Ch. 7, North-Holland publishing Co.
- [16] Блохинев, Д. И. (1961), Основы Квантовой Механики: 304-313.

(下转第 254 页)

- [14] Oberparbeiter, W. Schiity, W. (1981), Fatigue tests on welded Y-joints under random loading in seawater, SMS TS8. 3.
- [15] De Back, J. (1981), Strength of tubular joints, SMS PS7.
- [16] Heagensen, P. J. (1981), Improvement of fatigue life, SMS PS6.
- [17] Schiity, W. (1981), Procedures for the prediction of fatigue life of tubular joints under random loading, SMS PS.5.
- [18] Dover, W. D., Holdbrook, S. J., Fatigue crack growth in tubular welded connections, BOSS' 79, Paper 40.
- [19] Sawada, Y., Idogaki, S., Sekita, K. (1979), Static and fatigue tests on T-joints stiffened by an internal ring, OTC 3422.
- [20] Iwasaki, T., Kawahara, M., Asano, K. (1979), Fatigue crack growth behavior in welded tubular joints in T, TY and K, OTC 3423.
- [21] Ohba, H., Susei, S. Sakai, Y., Atsuta, T., Ohkuma, Y., Ohminami, R., Tamura, A. (1979), The development of casting leg nodes for a jack-up rig, OTC 3246.
- [22] Walker, E. F., Webster, S. E., Wood, A. M. (1980), The attraction of cast steel nodes for offshore structures, OTC 3894.

~~~~~

(上接第 254 页)

- [17] Nibler, J. W. and Knighten, G. V. (1979), Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy, in "Topics in Current Physics", 11, Springer-Verleg.
- [18] Anderson, H. C. and Hudson, B. S. (1978), Coherent Anti-Stokes Raman Scattering, in "Molecular Spectroscopy", 5,
- [19] Eckbreth, A. C., et al (1977), Laser Raman and fluorescence techniques for practical combustion diagnostics, *Appl. Spectr. Rev.*, 13: 15.
- [20] Harvey, A. B. and Nibber, J. W. (1978), Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy of gases, *Appl. Spectr. Rev.*, 14: 101.
- [21] Nibber, J. W., et al (1977), Coherent Anti-Stokes Raman spectroscopy, in "Vibrational Spectra and Structure", ed. by Durig, J.R., 6, Chap 3.
- [22] Regnier, P. and Taran, J.-P.E. (1973), *Applied Phys. Lett.*, 23: 240.
- [23] Roh, W. B. (1976), Single pulse Coherent Anti-Stokes Raman scattering, *Appl. Phys. Lett.*, 29: 3.