



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102735674 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 17

(21) 申请号 201210080841. 9

(22) 申请日 2012. 03. 23

(30) 优先权数据

2011-079473 2011. 03. 31 JP

(71) 申请人 索尼公司

地址 日本东京

(72) 发明人 玉田作哉

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

G01N 21/65(2006. 01)

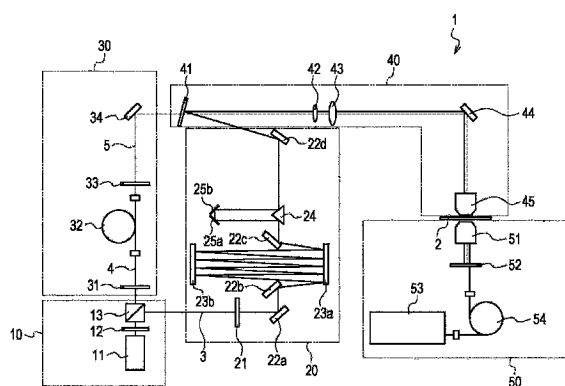
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 10 页

(54) 发明名称

非线性拉曼光谱仪器、非线性拉曼光谱系统及其方法

(57) 摘要

本发明公开了一种非线性拉曼光谱仪器、非线性拉曼光谱系统及其方法。该非线性拉曼光谱仪器包括光源单元和单模光纤，光源单元发射的脉冲光束具有 0. 2ns 到 10ns 的脉冲宽度、50W 到 5000W 的脉冲峰值功率以及 500nm 到 1200nm 的波长，经由单模光纤从脉冲光束中产生连续白光。用脉冲光束所形成的泵浦光束兼探测光束以及连续白光所形成的斯托克斯光束照射待测的试样，以获得拉曼光谱。



1. 一种非线性拉曼光谱仪器,包括:

光源单元,发射脉冲宽度为 0.2ns 至 10ns、脉冲峰值功率为 50W 至 5000W 并且波长为 500nm 到 1200nm 的脉冲光束;以及

单模光纤,经由所述单模光纤从所述脉冲光束中产生连续白光;其中,

利用由所述脉冲光束形成的泵浦光束兼探测光束以及由所述连续白光形成的斯托克斯光束照射待测的试样,从而获得拉曼光谱。

2. 根据权利要求 1 所述的非线性拉曼光谱仪器,其中,所述单模光纤是保偏单模光纤。

3. 根据权利要求 2 所述的非线性拉曼光谱仪器,进一步包括:

半波板,旋转从所述光源单元引入的所述脉冲光束的偏振面;其中

偏振面被所述半波板旋转为与所述单模光纤的快轴或慢轴平行的所述脉冲光束进入所述单模光纤。

4. 根据权利要求 2 所述的非线性拉曼光谱仪器,进一步包括:半波板,将所述泵浦光束兼探测光束的偏振面的方向与所述斯托克斯光束的偏振面的方向一致。

5. 根据权利要求 1 所述的非线性拉曼光谱仪器,其中,所述单模光纤的纤维长度为 1m 到 20m。

6. 根据权利要求 1 所述的非线性拉曼光谱仪器,进一步包括:光学纤维,通过所述光学纤维调整所述泵浦光束兼探测光束的光路长度,使得利用所述泵浦光束兼探测光束以及所述斯托克斯光束同时照射所述试样。

7. 根据权利要求 6 所述的非线性拉曼光谱仪器,其中,所述光学纤维为纤芯径等于或大于 $8\mu\text{m}$ 的保偏单模光纤、芯径等于或小于 $100\mu\text{m}$ 的多模光纤、或大模场光纤或光子晶体大模场光纤。

8. 根据权利要求 1 所述的非线性拉曼光谱仪器,进一步包括:

长通滤波片,设置在所述单模光纤的出射侧。

9. 一种非线性拉曼光谱系统,包括:

根据权利要求 1 所述的非线性拉曼光谱仪器;以及

计算装置,将所述非线性拉曼光谱仪器中所测量的拉曼分光光谱归一化。

10. 根据权利要求 9 所述的非线性拉曼光谱系统,其中,在所述计算装置中,当 ω 和 ω' 均表示波数 (cm^{-1}) 时,根据下面的表达式 (A) 从所述泵浦光束的功率 P_p 和所述斯托克斯光束的强度光谱分布 $S_s(\omega)$ 计算归一化因子 $R_N(\omega)$,并且根据下面的表达式 (B),使用所述归一化因子 $R_N(\omega)$ 将测量光谱 $S_c(\omega)$ 归一化,以得出归一化的光谱 $S_N(\omega)$,

$$R_N(\omega) = \left(\frac{P_p}{2} \right)^2 S_s(\omega) + P_p \int S_s(\omega') S_s(\omega + \omega') d\omega' \quad \dots \quad (\text{A})$$

$$S_N(\omega) = \frac{S_c(\omega)}{R_N(\omega)} \quad \dots \quad (\text{B})$$

11. 根据权利要求 10 所述的非线性拉曼光谱系统,其中,在所述单模光纤的出射侧设置有当所述泵浦光束的波长为 $\lambda_p(\text{nm})$ 并且测量最大波数为 $\omega_m(\text{cm}^{-1})$ 时在短波长侧的边缘波长 $\lambda_e(\text{nm})$ 在下面的表达式 (C) 所表示的范围内的长通滤光片或带通滤光片,

$$\lambda_p \leq \lambda_e \leq \frac{2\lambda_p \lambda_f}{\lambda_p + \lambda_f} \quad \dots \quad (C)$$

$$\text{此处, } \lambda_f = \frac{1 \times 10^7 \cdot \lambda_p}{1 \times 10^7 - \omega_m \cdot \lambda_p}。$$

12. 一种非线性拉曼光谱方法,包括:

从光源单元发射脉冲宽度为 0.2ns 至 10ns、脉冲峰值功率为 50W 至 5000W 并且波长为 500nm 至 1200nm 的脉冲光束;

经由单模光纤从所述脉冲光束中产生连续白光;以及

利用由所述脉冲光束形成的泵浦光束兼探测光束以及由所述连续白光形成的斯托克斯光束照射待测量的试样,从而获得拉曼光谱。

非线性拉曼光谱仪器、非线性拉曼光谱系统及其方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非线性拉曼光谱仪器以及使用该仪器的非线性拉曼光谱系统和非线性拉曼光谱方法。更详细地,本发明涉及对于使用宽带光源作为斯托克斯光束的多路相干反斯托克斯拉曼光谱的仪器、系统和方法。

背景技术

[0002] 激光拉曼光谱是使用具有单一波长的激光作为泵浦光束来照射试样并获得该试样的散射光光谱的分析方法。观察斯托克斯光束或反斯托克斯光束(即上述散射光)的波数相对于泵浦光束的波数的位移量作为特定物质光谱,该光谱对应于试样物质独特的分子振动模式。因此,连同红外线光谱,拉曼光谱已经广泛用作分子指纹领域的光谱,从而分析和评估物质,执行医学诊断并且研发诸如新药物和食物的有机物。

[0003] 非线性拉曼光谱与上述激光拉曼光谱的相似之处在于测量拉曼散射光,而不同之处在于使用三阶非线性光学处理(third-order non-linear optical process)。三阶非线性光学处理要检测作为激发光束的三种入射光(即,泵浦光束、探测光束以及斯托克斯光束)中的散射光。实例包括 CARS(相干反斯托克斯拉曼散射)、CSRS(相干斯托克斯拉曼散射)、受激拉曼损失光谱以及受激拉曼增益光谱。

[0004] 在 CARS 光谱中,通常由泵浦光束以及波长比泵浦光束的波长更长的斯托克斯光束照射试样,从波长短于试样散射的泵浦光束的波长的非线性拉曼散射光中获得光谱(例如,参见日本未审查专利申请公开第 5-288681 号,日本未审查专利申请公开第 2006-276667 号以及日本未审查专利申请公开第 2010-2256 号)。同样,过去已经建议了使用白光作为光源用于生成斯托克斯光束的非线性拉曼光谱方法(参见日本未审查专利申请公开第 2004-61411 号(日本专利第 3691813 号))。

[0005] 另一方面,在上述的 CARS 光谱中,数十飞秒到数十皮秒的超短脉冲光用作激光,用于生成泵浦光束和斯托克斯光束。在这种情况下,存在的问题是,用于 CARS 中的仪器昂贵且复杂。为了避免该问题,已经建议利用光子晶体光纤(PCF)使用由脉冲宽度为 0.1ns 到 10ns 的短脉冲所激发的超连续谱光的方法(参见日本未审查专利申请公开第 2009-222531 号)。

[0006] 与过去的拉曼光谱相比,上述以 CARS 光谱作为代表的非线性拉曼光谱可避免荧光背景的影响,并且进一步提高检测灵敏度。为此,已经将非线性拉曼光谱尤其作为生物系统的分子成像技术进行积极研发。

发明内容

[0007] 然而,在上述非线性拉曼光谱中,尤其是多路 CARS 光谱中,利用 PCF、高度非线性光纤(HNLF)等生成宽带白光,因此导致较大的光学损耗(尤其是靠近入射端面的光学损耗),从而限制最大的入射功率。

[0008] 通常,当使用 PCF 或 HNLF 时,优点在于可确保其光谱的宽阔性。然而,在 CARS 光

谱中,过度的宽阔性造成每单位波长的光功率密度下降。

[0009] 同样,PCF 的问题在于要进行特殊的端面处理。

[0010] 而且,从 PCF 产生的超连续谱光(光束)的光束剖面通常不是理想的高斯光束剖面。具有该光束剖面的激光不是优选的,原因在于其可能造成显微光谱技术或显微光谱成像所获得的图像劣化。

[0011] 因此,主要是期望提供高效、非常稳定并且小型的非线性拉曼光谱仪器、非线性拉曼光谱系统以及非线性拉曼光谱方法。

[0012] 为了解决上述问题,通过不断的实验和研究,发明人得出下面的结果。尤其地,用于生物系统时,重要的是在称为分子指纹区域的 300cm^{-1} 到 3600cm^{-1} 的分子振动光谱区域内获得光谱。为此,在通过非线性拉曼光谱技术的显微光谱成像中,为了提高代表输入激光束质量的非线性光学效应,需要高峰值功率、高斯光束以及线性偏振状态。

[0013] 另一方面,如果发射光的波长接近或长于单模光纤(SMF)的截止波长,那么从 SMF 中发射的光的空间强度分布为理想的高斯光束。因此,发明人已经研究使用廉价且容易得到的 SMF 来代替 PCF 或 HNLF,用于生成针对斯托克斯光束的宽带白光。结果,发明人已发现使用 SMF 也可获得理想的高斯光束。

[0014] 而且,在非线性拉曼光谱中,泵浦光束、探测光束以及斯托克斯光束的三个脉冲的偏振面(电场矢量的方向)彼此理想地匹配。关于这一点,发明人已发现使用特定的 SMF,尤其是保偏单模光纤(PF-SMF),可获得优越的线性偏振斯托克斯光束,从而实现本发明的实施方式。

[0015] 即,根据本发明的实施方式的非线性拉曼光谱仪器,包括:光源单元,发射的脉冲光束具有 0.2ns 到 10ns 的脉冲宽度、50W 到 5000W 的脉冲峰值功率以及 500nm 到 1200nm 的波长;以及单模光纤,从脉冲光束产生的连续白光通过该单模光纤,并且利用由脉冲光束所形成的泵浦光束兼探测光束(pump-cum-probe beam)以及由连续白光所形成的斯托克斯光束照射待测的试样,从而获得拉曼光谱。

[0016] 在该仪器中,例如,保偏单模光纤可用作单模光纤。

[0017] 在这种情况下,可设置半波板,该半波板旋转从光源单元引入的脉冲光束的偏振面,并且偏振面被半波板旋转为与单模光纤的快轴或慢轴平行的脉冲光束进入单模光纤。

[0018] 同样,可设置将泵浦光束兼探测光束的偏振面的方向与斯托克斯光束的偏振面一致的半波板。

[0019] 另一方面,单模光纤的纤维长度(例如)可以是 1m 到 20m。

[0020] 而且,可进一步设置光学纤维,通过该光学纤维调整泵浦光束兼探测光束的光路长度,从而用泵浦光束兼探测光束以及斯托克斯光束同时照射试样。

[0021] 在这种情况下,当通过光纤输入等于或低于数 mW 的低激励功率时,可使用单模光纤或保偏单模光纤作为光学纤维。当输入的激励功率等于或大于数 mW 时,酌情增大纤芯,并且可使用纤径等于或大于 $8\mu\text{m}$ 的保偏单模光纤、芯径等于或小于 $100\mu\text{m}$ 的多模光纤、大模场光纤或光子晶体大模场光纤。

[0022] 根据本申请的另一实施方式的非线性拉曼光谱系统包括上述非线性拉曼光谱仪器以及将非线性拉曼光谱仪器中测量到的拉曼分光光谱归一化的计算单元。

[0023] 在该系统中,在计算单元中,当 ω 和 ω' 均表示波数(cm^{-1})时,根据下面的表达

式 1, 从泵浦光束的功率 P_p 和斯托克斯光束的强度光谱分布 $S_s(\omega)$ 中可计算归一化因子 $R_N(\omega)$, 并且根据下面的表达式 2, 使用归一化因子 $R_N(\omega)$ 来归一化测量光谱 $S_c(\omega)$, 以得出归一化光谱 $S_N(\omega)$ 。

[0024] 表达式 1

$$[0025] \quad R_N(\omega) = \left(\frac{P_p}{2} \right)^2 S_s(\omega) + P_p \int S_s(\omega') S_s(\omega + \omega') d\omega'$$

[0026] 表达式 2

$$[0027] \quad S_N(\omega) = \frac{S_c(\omega)}{R_N(\omega)}$$

[0028] 在这种情况下, 在非线性拉曼光谱仪器中, 在所述单模光纤的出射侧设置有当所述泵浦光束的波长为 λ_p (nm) 并且测量最大波数为 ω_m (cm^{-1}) 时在短波长侧所具有的边缘波长 λ_e (nm) 在下面的表达式 3 所表示的范围内的长通滤光片或带通滤光片。注意, 在下面的表达式 3 中, λ_p 为泵浦光束的波长 (nm), λ_f 为下面的表达式 4 中得出的值。同样, 在表达式 4 中, ω_m 为测量最大波数 (cm^{-1})。

[0029] 表达式 3

$$[0030] \quad \lambda_p \leq \lambda_e \leq \frac{2\lambda_p \lambda_f}{\lambda_p + \lambda_f}$$

[0031] 表达式 4

$$[0032] \quad \lambda_f = \frac{1 \times 10^7 \cdot \lambda_p}{1 \times 10^7 - \omega_m \cdot \lambda_p}$$

[0033] 根据本申请的又一实施方式的非线性拉曼光谱方法包括从光源单元发射脉冲光束, 该脉冲光束所具有的脉冲宽度为 0.2ns 到 10ns、脉冲峰值功率为 50W 到 5000W 以及波长为 500nm 到 1200nm, 经由单模光纤从脉冲光束中产生连续的白光, 以及用脉冲光束所形成的泵浦光束兼探测光束以及连续的白光所形成的斯托克斯光束照射待测的试样, 以便获得拉曼光谱。

[0034] 根据本申请的实施方式, 利用单模光纤产生连续的白光所形成的斯托克斯光束。因此, 可提供高效、非常稳定并且小型的非线性拉曼光谱仪器以及非线性拉曼光谱方法。

附图说明

[0035] 图 1 为根据本申请的一个实施方式的非线性拉曼光谱仪器的结构的示意图;

[0036] 图 2 是示出了通过使用长度为 6m 的单模光纤产生的斯托克斯光束的光谱的曲线图, 其中, 水平轴表示波长, 垂直轴表示强度;

[0037] 图 3 是示出了当入射激发光束的偏振面与保偏单模光纤的快轴或慢轴匹配时, 从单模光纤中发射的光的波长分布的曲线图, 其中水平轴表示波长, 垂直轴表示强度;

[0038] 图 4 是示出了通过使用长度为 6m 的单模光纤产生的斯托克斯光束和泵浦光束的光谱的曲线图, 其中水平轴表示波长, 垂直轴表示强度;

[0039] 图 5 是厚度为 2mm 的聚甲基丙烯酸甲酯板的 CARS 光谱的曲线图, 其中水平轴表示波长, 垂直轴表示强度;

- [0040] 图 6 是根据本申请的另一实施方式的非线性拉曼光谱仪器的结构的示意图；
- [0041] 图 7 是根据本申请的又一实施方式的非线性拉曼光谱系统的结构的概念图；
- [0042] 图 8 是示出了斯托克斯光束强度分布的自相关函数的曲线图，其中，水平轴表示波长，垂直轴表示强度；
- [0043] 图 9 是示出了斯托克斯光束强度分布的曲线图，其中，水平轴表示波长，垂直轴表示强度；
- [0044] 图 10 是示出了根据表达式 10 通过将厚度为 1mm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯板的 CARS 光谱归一化而获得的结果的曲线图；
- [0045] 图 11 是示出了得出由表达式 11 所表示的条件表达式的方法的曲线图；
- [0046] 图 12 是示出了短波长分量由 LPF 切割的斯托克斯光束的强度分布的曲线图，其中，水平轴表示波长，垂直轴表示强度；
- [0047] 图 13 是示出了基于图 12 中所示的斯托克斯光束的强度分布所测量的厚度为 1mm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯板的 CARS 光谱的曲线图；以及
- [0048] 图 14 是示出了基于图 12 中所示的斯托克斯光束的强度分布所测量的厚度为 1mm 的聚苯乙烯板的 CARS 光谱的曲线图。

具体实施方式

[0049] 下面参看附图具体描述本申请的实施方式。注意，本申请并不旨在限于下面所示的各个实施方式。按照下列顺序进行描述。

[0050] 1. 实施方式

[0051] （使用单模光纤用于产生斯托克斯光束的仪器的实例）

[0052] 2. 另一实施方式

[0053] （光纤放置在泵浦光束兼探测光束的光路上的仪器的实例）

[0054] 3. 又一实施方式

[0055] （包括将所测量的光谱归一化的计算单元的系统的实例）

[0056] 1. 实施方式

[0057] 仪器的整体结构

[0058] 首先，描述根据本申请的实施方式的非线性拉曼光谱仪器。图 1 是该实施方式的非线性拉曼光谱仪器的结构的示意图。该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 为 CARS 光谱仪器，并且如图 1 所示，设置有光源单元 10、泵浦光束兼探测光束发生单元 20、斯托克斯光束发生单元 30、光束照射单元 40 以及测量单元 50。

[0059] 光源单元 10

[0060] 光源单元 10 至少包括发射脉冲光束的激光器 11 以及偏振光束分离器 13，该分离器将脉冲光束划分至泵浦光束兼探测光束发生单元 20 以及斯托克斯光束发生单元 30。光源单元 10 朝着泵浦光束兼探测光束发生单元 20 以及斯托克斯光束发生单元 30 发射预定的脉冲光束。

[0061] 此处，只要可生成脉冲宽度为 0.2ns 到 10ns、脉冲峰值功率为 50W 到 5kW 以及波长为 500nm 到 1200nm 的脉冲光束，激光器 11 可为任何激光器。例如，可使用便宜且小型的 Nd:YAG 激光器，该激光器生成在 1064nm 处振荡的调 Q 的亚纳秒重复脉冲。除了调 Q 型，例

如还可使用锁模类型的 Nd:YAG, Nd:YVO₄ 或 Nd:YLF 皮秒激光器以及 Yb 基掺杂光纤皮秒激光器。

[0062] 而且,当具有短波长的光束用于测量时,使用来自上述的各个激光器的光束作为激发光束,二次谐波发生 (SHG) 光学晶体 (诸如 KTP 或 LBO) 可用于生成 SHG 光束。在这种情况下,激发光束的波长为 1064nm 时,在二次谐波发生引起波长转换之后的波长为 532nm。同样,在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 中,可适当地使用发射波长为 532nm 或 1064nm 光束的部件。

[0063] 注意,从光源单元 10 中发射的脉冲光束的波长并非受限于这些。例如,在 Nd:YAG 激光器的情况下,除了波长为 1064nm 的光束,还可振荡波长为 1319nm,1122nm 或 946nm 的光束。同样,在 Nd:YVO₄ 激光器的情况下,除了波长为 1064nm 的光束,还可振荡波长为 1342nm 或 914nm 的光束。而且,在 Nd:YLF 激光器的情况下,可振荡波长为 1053nm 或 1047nm 的光束。在 Yb:YAG 激光器的情况下,可振荡波长为 1030nm 的光束。

[0064] 在使用这些波长作为基波而产生二次谐波时,可获得波长除了为 532nm,还可以是 660nm,561nm,473nm,671nm,457nm,527nm,523nm 以及 515nm 的 SHG 光束。

[0065] 然而,如果脉冲宽度短于 0.2ns,那么激光器机构复杂且昂贵。另一方面,如果脉冲宽度超过 10ns,那么每次出射的脉冲能量过大。具体而言,激光光束的脉冲能量等于或大于 5 μJ,可能对光纤端面造成损害,并且使得斯托克斯光束的特性不稳定。同样,操作激光器时的功率消耗必然增大。注意,从激光器 11 中发射的脉冲光束的脉冲宽度优选地为 0.4ns 到 5ns。

[0066] 为了获得三阶非线性光学效应,以便在长度较短的光纤中获得连续白光,脉冲光束的峰值功率优选为高。因此,在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 中,为了增大脉冲能量,而增加峰值功率,但是相应地减小脉冲宽度,从而减少每次出射的脉冲能量,以便防止平均功率随着重复率而增大。例如,如果脉冲宽度在上述范围内,并且重复率为 10kHz 到 50kHz,那么平均功率被设定为等于或小于 250mW。

[0067] 由于光源单元 10 满足上述规格,所以 (例如) 可考虑的结构为,设置有二次谐波发生 KTP 晶体 SHG 单元的无源调 Q 型 Nd:YAG 固体激光器 (由 ALPHALAS GmbH 生产的 PLUSELAS P-1064-300)。在该结构中,可发射 (例如) 波长为 532nm、平均功率为 100mW、脉冲宽度为 600ps、以及重复率为 30kHz 的光束。

[0068] 同样,在光源单元 10 中,半波板 12 可位于激光器 11 和偏振光束分离器 13 之间。半波板 12 为偏振元件,其旋转从激光器 11 中发射的光束的偏振面。当半波板 12 的光轴旋转了 θ 时,激光束的偏振面在通过后旋转了 2θ 。据此,将从激光器 11 中发射的光束分为垂直偏振和水平偏振。因此,在偏振光束分离器 13 内可适当地分为激励脉冲光束 4 以及泵浦光束兼探测光束 (后文中简称为泵浦光束) 3。

[0069] 泵浦光束兼探测光束发生单元 20

[0070] 泵浦光束兼探测光束发生单元 20 设置有光路长度调整机构,以便使用从光源单元 10 中进入的脉冲光束 (泵浦光束 3) 以及斯托克斯光束 5 (下面会进一步描述)。具体地说,通过从多个镜 22a 到 22d、23a、23b、24、25a 以及 25b 反射泵浦光束 3,调整泵浦光束的光路长度,从而适时地与斯托克斯光束 5 匹配。

[0071] 注意,光路长度调整机构并非受限于图 1 中所示的结构。例如,如果利用镜 22a 至

22d、23a 以及 23b 的光学布置就可以将泵浦光束 3 的光路长度与斯托克斯光束 5 的光路长度匹配,那么可除去镜 24、25a 以及 25b。

[0072] 同样,当下面进一步描述的保偏单模光纤用作单模光纤 32 时,半波板 21 放置在第一镜 22a 之前,以便将泵浦光束 3 的偏振面的方向与斯托克斯光束 5 的偏振面的方向匹配。注意,当使用普通的单模光纤时,可不使用半波板 21。

[0073] 斯托克斯光束发生单元 30

[0074] 斯托克斯光束发生单元 30 在从光源单元 10 中进入的脉冲光束 4 中生成斯托克斯光束 5 (即,连续白光),并且至少包括单模光纤 32。此处,斯托克斯光束 5 的波长范围是对应于分子指纹区域 (拉曼位移量为 300cm^{-1} 到 3600cm^{-1}) 的斯托克斯光束的波长范围,并且由下面的表达式 5 表示。注意,在下面的表达式 5 中, λ 表示斯托克斯光束的波长 (nm), λ_p 表示泵浦光束的波长 (nm),波数 ω (cm^{-1}) 和波长 λ (nm) 之间的关系可由下面的表达式 6 表示。

[0075] 表达式 5

$$[0076] \quad \frac{1 \times 10^7}{\frac{1 \times 10^7}{\lambda_p} - 300} \leq \lambda \leq \frac{1 \times 10^7}{\frac{1 \times 10^7}{\lambda_p} - 3600}$$

[0077] 表达式 6

$$[0078] \quad \omega \cdot \lambda = 1 \times 10^7$$

[0079] 当泵浦光束 3 的波长 λ_p 为 532nm 时,斯托克斯光束发生单元 30 中所产生的斯托克斯光束 5 的波长 λ 为 540nm 到 660nm,当泵浦光束 3 的波长 λ_p 为 1064nm 时,斯托克斯光束的波长为 1100nm 到 1725nm。

[0080] 斯托克斯光束发生单元 30 中所设置的单模光纤 32 可为任何光纤,只要光纤长度为 1m 到 20m 即可。如果单模光纤 32 的长度短于 1m,那么在某些情况下不能获得平坦的连续白光。如果光纤长度超过 20m,那么整个光谱的发生效率降低,并且在测量目标外的波段中的光束增大。注意,单模光纤 32 的长度优选地为 3m 到 10m,这使得稳定且高效地产生在测量波段内的连续白光。

[0081] 而且,期望将单模光纤 32 的截止波长选择为约等于激励脉冲波束 4 的波长。如果截止波长比激励脉冲波束 4 的波长短,那么耦合到光纤的输入效率降低,从而可能降低发生效率和斯托克斯光束 5 的带宽。如果截止波长比激励脉冲波束 4 的波长要长,那么斯托克斯光束 5 的光束模式不是 TEM00,而是与更高阶模混合,从而阻碍获得单一高斯光束。注意,可用于该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 中的单模光纤 32 的实例包括 Nufern 生产的 460HP 和 630HP。

[0082] 而且,期望使用具有上述特性的保偏单模光纤作为单模光纤 32。据此,可获得线性偏振的斯托克斯光束 5,该光束的偏振面通常与泵浦光束 3 的偏振面匹配,用作线性偏振光束,从而允许 CARS 信号增大将近一倍。注意,可用于该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 的保偏单模光纤的实例包括 Nufern 生产的 PM-460-HP 和 PM-630-HP 以及 Fibercore Ltd 生产的 HB8600。

[0083] 注意,在将激励脉冲光束 4 引入单模光纤 32 时,期望使用数值孔径 NA 在 0.1 到 0.25 的范围内的物镜,以便孔径系数与光纤的光接收 NA 匹配。另一方面,在单模光纤 32 的出射侧,期望使用数值孔径 NA 在 0.2 到 0.6 的物镜,以便斯托克斯光束 5 的光束直径与泵浦光束 3 的光束直径匹配。

[0084] 当保偏单模光纤用作单模光纤 32 时,使用半波板 31,以便激励脉冲光束 4 的偏振面的方向与保偏单模光纤的光轴(快轴或慢轴)匹配。注意,当使用普通的单模光纤时,省略半波板 31。

[0085] 同样,在该斯托克斯光束发生单元 30 中,长通滤光片 33 位于单模光纤 32 的出射侧。长通滤光片 33 反射单模光纤 32 中产生的、在短波长侧的白光光束,并且仅通过在长波长侧的光束。据此,可从产生的斯托克斯光束 5 中去除不需要的波段光束。市场上可买到光学密度为 6 到 7 的、具有选择比的高性能长通滤光片。例如,在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 中,可使用 Semrock, Inc. 生产的 LP03-532RU-25。

[0086] 而且,在斯托克斯光束发生单元 30 中,用于将光束引入光束照射单元 40 的镜 34 可设置在斯托克斯光束 5 的光路中。

[0087] 光束照射单元 40

[0088] 光束照射单元 40 使用彼此同轴叠置的、从泵浦光束兼探测光束发生单元 20 中发射的泵浦光束 3 以及从斯托克斯光束发生单元 30 中发射的斯托克斯光束 5 照射试样 2。该光束照射单元 40 的结构没有特别的限制,而是可以由(例如)陷波滤光片 41、光束扩展器 42 和 43、镜 44、物镜 45 等构成。

[0089] 此处,光束扩展器 42 和 43 使得光束直径与物镜 45 的入瞳直径相匹配。例如,当光束直径大约为 2mm 时,允许光束穿过三重光束扩展器,以便进入物镜 45 时具有大约 6mm 的光束直径。同样,作为陷波滤光片 41,例如可使用 Semrock, Inc. 生产的 NF-532U-25。

[0090] 测量单元 50

[0091] 测量单元 50 测量试样 2 中发射的 CARS 光束,并且设置有(例如)物镜 51、短通滤光片 52、分光镜 53 等。短通滤光片 52 拦截泵浦光束 3 和斯托克斯光束 5,并且仅允许 CARS 光束通过。同时,由于试样处发生的荧光的波长比泵浦光束 3 的波长更长,所以同泵浦光束 3 和斯托克斯光束 5 一样,荧光被有效地拦截。

[0092] 市场上可买到光学密度为 6 到 7 的、具有选择比的高性能短通滤光片。例如,在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 中,可使用 Semrock, Inc. 生产的 SP01-532RU-25。

[0093] 作为分光镜 53,例如可使用多色器、单色器、或其上安装有 CCD(电荷耦合器件图像传感器)或包括冷却功能以便减少热噪音的 CMOS(互补金属氧化物半导体)阵列检测器的 PMT(光电倍增管)。作为多色器,例如可使用 Andor Technology plc. 生产的 Shamrock SR-303i。在这种情况下,使用每毫米 1200 衍射光栅。同样,作为 CCD 检测器,可使用 Andor Technology plc. 生产的 Newton DU970N BV。

[0094] 此处,由于 CARS 光束为微弱的光束,所以期望尽量抑制损耗。同样,期望将测量单元 50 配置为充分地遮挡外部周围的光。而且,通过使用透镜系统可将 CARS 光束引入分光镜 53 的入射缝隙。可替换地,如图 1 中所示,通过使用多模光纤 54 引入 CARS 光束。

[0095] 非线性拉曼光谱仪器 1 的操作

[0096] 接下来,描述本实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 的操作,即,使用非线性拉曼光

谱仪器 1 测量试样 2 的 CARS 光谱的方法。在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 中,首先,在光源单元 10 处,从激光器 11 发射的脉冲光束被偏振光束分离器 13 分成两部分,然后将这两部分引入泵浦光束兼探测光束发生单元 20 和斯托克斯光束发生单元 30。

[0097] 此处,在从激光器 11 中发射的脉冲光束的偏振面被半波板 12 旋转之后,脉冲光束可由偏振光束分离器 13 分割。然后,调整分配比。

[0098] 然后,进入斯托克斯光束发生单元 30 的脉冲光束 4 进入单模光纤 32,在此处将脉冲光束 4 转换成斯托克斯光束 5(该光束为连续白光)。图 2 是示出了使用长度为 6m 的单模光纤产生的斯托克斯光束的光谱的曲线图,其中水平轴表示波长,垂直轴表示强度。注意,图 2 中所示的光谱为波长为 532nm 以及入射功率为 40mW 的脉冲光束 4 中所产生的连续白光的光谱。

[0099] 此处,当保偏单模光纤用作单模光纤 32 时,允许从光源单元 10 中引入的脉冲光束 4 经由半波板 31 进入单模光纤 32。具体而言,脉冲光束 4 的偏振面被半波板 31 旋转为使得该偏振面与单模光纤 32 的快轴或慢轴平行。然后,确保在保偏单模光纤中的偏振保持。

[0100] 图 3 是示出了当入射激发光束的偏振面与保偏单模光纤的快轴或慢轴匹配时,从单模光纤中发射的光的波长分布的曲线图,其中,水平轴表示波长,垂直轴表示强度。如图 3 中所示,分析器的定向与快轴或慢轴匹配以便测量发射光束的光谱强度分布时,几乎所有波长中的任一个被消光,然后可产生具有单一线性偏振特性的斯托克斯光束 5。注意,关于图 3 中所示的表示快轴或慢轴的分布线,未作详细说明。

[0101] 同样,在引入光束照射单元 40 之前,允许从单模光纤 32 中发射的斯托克斯光束 5 通过长通滤光片 33,以便去除短波长侧的分量。具体而言,例如,当激励脉冲光束 4 为 532nm 时,去除波长短于 540nm 的分量,以便包括该激励脉冲光束 4。然后,拦截包含在从单模光纤 32 中发射的光束中的不需要的短波长分量,并且可提高待测的 CARS 光谱的信噪(背景)比。

[0102] 另一方面,进入泵浦光束兼探测光束发生单元 20 的脉冲光束(泵浦光束 3)的光路长度由多个镜 22a 到 22d、23a、23b、24、25a 以及 25b 调整,所以将脉冲光束和斯托克斯光束 5 同时引入光束照射单元 40。此处,使用半波板 21,泵浦光束 3 的偏振面的方向与斯托克斯光束 5 的偏振面的方向匹配。据此,可以高效的方式使用三阶非线性光学处理,从而提高 CARS 光谱的信噪(背景)比。

[0103] 关于引入光束照射单元 40 中的泵浦光束 3 和斯托克斯光束 5,由陷波滤光片 41 反射泵浦光束 3,并且斯托克斯光束 5 通过该滤波片。注意,可使用长通滤光片代替陷波滤光片 41。然后,泵浦光束 3 和斯托克斯光束 5 在光束扩展器 42 和 43 处扩大其光束直径以便与物镜 45 的入瞳直径匹配之后,经由物镜 45 利用这些光束照射试样 2。图 4 是示出了使用长度为 6m 的单模光纤产生的斯托克斯光束和泵浦光束的光谱的曲线图,其中,水平轴表示波长,垂直轴表示强度。

[0104] 然后,在测量单元 50 中,检测从试样 2 中发射的 CARS 光束,以便获得拉曼光谱。具体地说,从试样 2 中发射的 CARS 光束由物镜 51 汇聚,该光束中不需要的光束(诸如泵浦光束 3 和斯托克斯光束 5)被短通滤光片 52 拦截,然后由分光镜 53 检测。

[0105] 图 5 是厚度为 2mm 的聚甲基丙烯酸甲酯板的 CARS 光谱的曲线图,其中,水平轴表示波长,垂直轴表示强度。注意,使用 NA 为 0.45 的物镜 45 和 NA 为 0.3 的物镜 51 测量图 5

中所示的光谱,其中,激光器 11 的波长为 532nm,重复率为 30kHz,脉冲宽度约为 600ps。同样,从物镜 45 中发射的泵浦光束 3 的入射平均功率为 4mW,斯托克斯光束 5 的平均功率为 6mW,并且 CCD 检测器的曝光时间为 500ms。

[0106] 如图 5 中所示,根据该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1,在涵盖 500cm^{-1} 到 3000cm^{-1} 的分子指纹区域的大范围内获得卓越的 CARS 光谱。在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 中,不需要调节时间延迟等操作,并且在该频带内可共同获得光谱。

[0107] 如上具体所述,在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 中,使用单模光纤 32 生成斯托克斯光束 5。因此,可简化结构,并且可减小仪器的尺寸和成本。同样,由于单模光纤 32 的输出为高斯光束,更少损坏其入射端面。因此,通过简单的耦合方法和对准可获得高度稳定的斯托克斯光束 5。

[0108] 注意,尽管过去已经建议在级联受激拉曼散射中使用普通 SMF 作为连续的白光源的实例,但尚未有报道将其应用于非线性拉曼光谱。原因在于,可认为在 SMF 级联受激拉曼散射中出现多个峰值。

[0109] 同样,在日本未审查专利申请公开第 2009-222531 号中所描述的非线性光谱测量系统中,尽管未特别描述超连续谱光(光束)的偏振状态,以便有效使用相干三阶非线性光学处理,但重要的是,使用泵浦光束、探测光束以及斯托克斯光束(宽带光束)的匹配偏振建立线性偏振。在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 中,泵浦光束 3 的偏振面的方向与斯托克斯光束 5 的偏振面的方向匹配。因此,可有效地使用三阶非线性光学处理。

[0110] 尤其地,使用保偏单模光纤的仪器可容易地进行泵浦光束和斯托克斯光束的光束调整(光束直径彼此相等并且方向相同的对准),因此其适用于显微光谱技术和成像。

[0111] 2. 另一实施方式

[0112] 仪器的整体结构

[0113] 接下来,描述根据本申请的另一实施方式的非线性拉曼光谱仪器。图 6 为根据该实施方式的非线性拉曼光谱仪器的结构的示意图。注意,与图 1 中所示的、最初描述的实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 的结构相同的结构设有相同的参考标号,此处不进行具体描述。

[0114] 如图 6 中所示,在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 61 中,泵浦光束兼探测光束生成装置 70 具有光路长度调节机构,其未被配置为由镜子反射光束,而是允许光束通过具有预定长度的光纤 73。具体而言,从光源单元 10 中引入的脉冲光束进入光纤 73,其中光束的光路由镜 71a 改变。然后,光束通过光纤 73,其光路长度被调整,然后光路由镜 71b 改变,并且光束发射到光束照射单元 40。

[0115] 泵浦光束兼探测光束生成装置 70

[0116] 由于光纤 73 位于泵浦光束兼探测光束生成装置 70 中,所以当输入等于或低于数 mW 的低激励功率时,可使用单模光纤或保偏单模光纤。这是因为,当激励功率低时,在光纤中不以级联的方式发生受激拉曼散射,进而光纤可仅仅用于光传输。这种情况下可使用的单模光纤的实例是由 Nufern 生产的 630HP。保偏光纤的实例包括 Nufern 生产的 PM-460-HP 以及 Fibercore Ltd 生产的 HB8600。

[0117] 另一方面,当激励功率逐渐增大时,发生受激拉曼散射光,从而阻碍发送单波长泵浦探测脉冲。根据发明人的实验,能够避免受激拉曼散射的激励输入功率的阈值高达近

5mW。因此,当输入等于或大于数 mW 的激励功率时,酌情增大光纤的直径,并且(例如)期望使用纤芯径等于或大于 $8\mu\text{m}$ 的保偏单模光纤、芯径等于或小于 $100\mu\text{m}$ 的多模光纤、或者所谓的大模场光纤或光子晶体大模场光纤。

[0118] 此处,在单模光纤的情况下,例如可使用 Nufern 生产的 SMF-28-J9。在保偏单模光纤的情况下,例如可使用 Nufern 生产的 PM1550-HP。在大模场光纤的情况下,例如可使用 Thorlabs 生产的 P-10/125DC 或 P-25/240DC, P-40/140DC。在大模场光子晶体光纤的情况下,例如可使用 NKT Photonics A/S 生产的 LMA-20。在无尽单模光子晶体光纤的情况下,例如可使用 NKT Photonics A/S 生产的 ESM-12-01。

[0119] 此处,当使用保偏单模光纤作为单模光纤 32 时,将半波板 72 置于光纤 73 之前,以便将泵浦光束 3 的偏振面的方向与斯托克斯光束 5 的偏振面的方向匹配。注意,当使用普通的单模光纤时,可不使用半波板 72。

[0120] 光源单元 10

[0121] 在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 61 中,二次谐波产生光学晶体 14 位于光源单元 10 中。利用该二次谐波产生光学晶体 14,将激光器 11 中发射的激发光束波长转换成泵浦光束。具体而言,例如,当激发光束为 1064nm 时,通过波长转换获得 532nm 的绿光。

[0122] 在该实施方式的非线性拉曼光谱仪器 61 中,通过使用光纤 73 调节泵浦光束 3 的光路长度。因此,使用斯托克斯光束 5 易于调节时间,并且仪器的尺寸可小型化。在 CARS 光谱中,泵浦光束 3 和斯托克斯光束 5 要同时到达试样上的测量点。通过使用光纤 73,易于使泵浦光束 3 的光路长度和斯托克斯光束 5 的光路长度彼此相等。

[0123] 注意,除了上述的那些结构和效果,该实施方式的结构和效果与最先描述的实施方式的结构和效果相同。

[0124] 3. 又一实施方式

[0125] 系统的整体结构

[0126] 接下来,描述根据本申请的又一实施方式的非线性拉曼光谱系统。图 7 为根据该实施方式的非线性拉曼光谱系统的结构的示意图。注意,与图 1 中所示的、最先描述的实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1 的结构相同的结构设有相同的参考标号,此处不进行具体的描述。

[0127] 如图 7 中所示,非线性拉曼光谱系统 81 为以下系统,其包括:根据最先描述的实施方式的非线性拉曼光谱仪器 1,以及连接到非线性拉曼光谱仪器 1 的测量单元 50 的计算单元 80。

[0128] 计算单元 80

[0129] 在计算单元 80 中,设置作为计算装置的电子计算器、显示装置等。将测量单元 50 的分光镜所检测的 CARS 光谱的分布归一化,然后显示其结果等。下面描述进行归一化的具体计算方法。

[0130] 多路 CARS 光谱包括简并四波混频(2 色 CARS)分量以及非简并四波混频(3 色 CARS)分量(参见 Young Jong Lee and Marcus T.Cicerone: "Single-shot interferometric approach to background free broadband coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy", 5 January 2009/Vol.17, No.1/OPTICS EXPRESS 123)。

[0131] 此处,在 CARS 光谱中,简并四波混频 (2 色 CARS) 分量具有相同的泵浦光束和探测光束以及与其不同的斯托克斯光束,并且狭义地大体上通常称为 CARS 光谱。另一方面,在多路 CARS 中,非简并四波混频 (3 色 CARS) 分量具有所有波长不同的泵浦光束、探测光束以及斯托克斯光束,可成为具有相同的简并四波混频 (2 色 CARS) 分量的反斯托克斯拉曼散射光。

[0132] 另一方面,在该实施方式的非线性拉曼光谱系统 81 中所使用的非线性拉曼光谱仪器 1 中,与斯托克斯光束 (连续白光) 相比,泵浦光束和探测光束在充分窄的频带内可视为线状光谱。因此,简并四波混频 (2 色 CARS) 分量 $I_{2\text{-color}}(\omega)$ 与泵浦光束的功率 P_p 的平方和斯托克斯光束的强度分布 $S_s(\omega)$ 的乘积成比例,并且由下面的表达式 7 表示,其中下面的表达式 7 中的 ω 表示波数 (cm^{-1})。

[0133] 表达式 7

$$[0134] \quad I_{2\text{-color}}(\omega) \propto \left(\frac{P_p}{2} \right)^2 S_s(\omega)$$

[0135] 同样,对于非简并四波混频 (3 色 CARS) 分量 $I_{3\text{-color}}(\omega)$,连续宽频光束的频谱内的两个波长分量 (波数分量) 用作泵浦光束和斯托克斯光束。因此,CARS 光谱可大体上视为与波数 ω 和 ω' 相关的斯托克斯光束的强度分布的自相关函数和泵浦光束功率的乘积成比例,并且由下面的表达式 8 表示。

[0136] 表达式 8

$$[0137] \quad I_{3\text{-color}}(\omega) \propto P_p \int S_s(\omega') S_s(\omega + \omega') d\omega'$$

[0138] 上面的表达式 7 和表达式 8 之和由下面的表达式 9 表示。

[0139] 表达式 9

$$[0140] \quad R_N(\omega) = I_{2\text{-color}} + I_{3\text{-color}} = \left(\frac{P_p}{2} \right)^2 S_s(\omega) + P_p \int S_s(\omega') S_s(\omega + \omega') d\omega'$$

[0141] 当上面的表达式 9 中的 $R_N(\omega)$ 视为归一化因子以便将 CARS 测量光谱 $S_c(\omega)$ 归一化时,下面的表达式 10 给出归一化的 CARS 光谱 $S_N(\omega)$ 。

[0142] 表达式 10

$$[0143] \quad S_N(\omega) = \frac{S_c(\omega)}{R_N(\omega)}$$

[0144] 图 8 是示出了斯托克斯光束强度分布的自相关函数的曲线图,其中水平轴表示波长,垂直轴表示强度。图 9 是示出了斯托克斯光束强度分布的曲线图,其中,水平轴表示波长,垂直轴表示强度。注意,也示出了表达式 9 中的归一化因子 $R_N(\omega)$ 。而且,图 10 是示出了根据上面的表达式 10 通过将厚度为 1mm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯板的 CARS 光谱归一化而获得的结果的曲线图。

[0145] 如图 8 到图 10 所示,已确认使用该实施方式的方法进行归一化, 500cm^{-1} 到 1000cm^{-1} 的伪峰值消失,以便缓解光谱噪音。注意,在物镜 45 发出的泵浦光束 3 的入射平均功率为 4mW,斯托克斯光束 5 的平均功率为 3mW,以及 CCD 检测器的曝光时间为 300ms 条件下,测量图 8 到图 10 中所示的光谱。

[0146] 这样,在计算单元 80 中进行归一化,即使存在非平坦的斯托克斯光束强度分布,

也可获得正确的 CARS 光谱强度分布,而没有将待测 CARS 光谱中不对应分子振动的伪光谱峰值与正确的光谱峰值混淆。

[0147] 同样,在从该实施方式的非线性拉曼光谱系统 81 中获得的斯托克斯光束强度分布中,根据单模光纤中的级联受激拉曼散射产生连续白光。因此,在低波范围上(在短波长侧),大约每 440cm^{-1} 产生一个峰值,其为单模光纤内的二氧化硅芯 (SiO_2) 造成的拉曼位移,因此该光谱不平坦。

[0148] 通常,用于去除从发生斯托克斯光束的单模光纤中发射的不需要的光束分量的长通滤光片的边缘波长设为比泵浦光束的波长略长。据此,将波长移动到长波长侧,直到利用该波长使得光谱相对变平。在次情况下,减少或去除低波数侧的简并四波混频 (2 色 CARS) 分量,但是保留非简并四波混频 (3 色 CARS) 分量。这是因为,在非简并四波混频 (3 色 CARS) 分量中,表示斯托克斯光束的强度分布中两个光学分量之间的差异的波数包括低波数分量。

[0149] 因此,设置从斯托克斯光束发生单模光纤中发射后所设置的长通滤光片的边缘波长。据此,仅通过使用具有相对平坦的斯托克斯光束的强度分布特性的部分,就可获得卓越的 CARS 光谱,而不损害测量波数区域。可如下给出设定长通滤光片的边缘波长的设定条件。

[0150] 例如,当长通滤光片的短波长侧的边缘波长为 $\lambda_e(\text{nm})$ 、泵浦光束的波长为 $\lambda_p(\text{nm})$,测量最大波数为 $\omega_m(\text{cm}^{-1})$ 时, $\lambda_e(\text{nm})$ 的条件由下面的表达式 11 表示。注意,下面的表达式 11 中的 λ_f 为下面的等式 12 中得出的值,并且波数 $\omega(\text{cm}^{-1})$ 和波长 $\lambda(\text{nm})$ 之间的关系由上面的等式 6 表示。图 11 为得出上面的表达式 11 所表示的条件表达式的方法。

[0151] 表达式 11

$$[0152] \quad \lambda_p \leq \lambda_e \leq \frac{2\lambda_p\lambda_f}{\lambda_p + \lambda_f}$$

[0153] 表达式 12

$$[0154] \quad \lambda_f = \frac{1 \times 10^7 \cdot \lambda_p}{1 \times 10^7 - \omega_m \cdot \lambda_p}$$

[0155] 在带通滤光片的情况下,带通区域可以是 $\lambda_e < \lambda < \lambda_f$ 。此处,关于图 8 到图 10 中所示的 CARS 光谱,通过使用上述的方法,长通滤光片进行边缘波长设定。例如,如果 $\lambda_p = 532\text{nm}$ 且 $\omega_m = 3000\text{cm}^{-1}$,那么在上面的表达式 12 中的 $\lambda_f = 633\text{nm}$ 。因此,从上面的表达式 11 中得到 λ_e 的范围可为 $\lambda_p (= 532\text{nm}) < \lambda_e < 578\text{nm}$ 。

[0156] 因此,当 $\lambda_e = 575\text{nm}$ 时,从上面的表达式 6 中,得出 $\Delta\omega = \{(1 \times 10^7)/\lambda_e\} - \{(1 \times 10^7)/\lambda_f\} = 1594\text{cm}^{-1}$ 以及 $\delta\omega = \{(1 \times 10^7)/\lambda_p\} - \{(1 \times 10^7)/\lambda_e\} = 1406\text{cm}^{-1}$ 。并且如图 11 中所示,如果 $\Delta\omega$ 和 $\delta\omega$ 满足下面的表达式 13 中所示的不等式,那么在所有的波数范围内 (0 到 ω_m) 可得出 CARS 光谱。

[0157] 表达式 13

$$[0158] \quad \delta\omega < \Delta\omega$$

[0159] 注意,使用 Edmund Optics 生产的边缘波长为 575nm 的长通滤光片。在这种情况下,非简并四波混频 (3 色 CARS) 分量的范围为 4cm^{-1} 到 1406cm^{-1} ,并且简并四波混频 (2 色 CARS) 分量的范围为 1406cm^{-1} 到 3000cm^{-1} 。

[0160] 这样,使用长通滤光片或带通滤光片去除非平坦的斯托克斯光束区域。据此,尽管仅使用具有平坦的斯托克斯光束强度分布的这部分,但是可容易地获得卓越的 CARS 光谱,而不损害所测量的波数(波长)区域。

[0161] 图 12 是示出了短波长分量由 LPF 切割的斯托克斯光束强度分布的曲线图,其中水平轴表示波长,垂直轴表示强度。图 13 是示出了基于图 12 中所示的斯托克斯光束强度分布所测量的厚度为 1mm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯板的 CARS 光谱的曲线图。图 14 是示出了厚度为 1mm 的聚苯乙烯板的 CARS 光谱的曲线图。

[0162] 如图 13 中所示,尽管在不使用长通滤光片的聚对苯二甲酸乙二醇酯板的 CARS 光谱中在接近 900cm^{-1} 和接近 1400cm^{-1} 中观察到伪光谱峰值,但在使用长通滤光片测量的 CARS 光谱中不产生这种伪光谱,并且获得良好的结果。

[0163] 同样,如图 14 中所示,在聚苯乙烯板的 CARS 光谱中也可确认相似的效果。注意,在图 14 中所示的光谱中,由于非简并四波混频(3 色 CARS),光谱峰值接近 1000cm^{-1} 。

[0164] 本申请可采取下面的结构。

[0165] (1) 一种非线性拉曼光谱仪器,包括:

[0166] 光源单元,发射脉冲宽度为 0.2ns 至 10ns、脉冲峰值功率为 50W 至 5000W 以及波长为 500nm 到 1200nm 的脉冲光束,以及

[0167] 单模光纤,经由该单模光纤从该脉冲光束中产生连续白光,其中

[0168] 利用由脉冲光束所形成的泵浦光束兼探测光束以及由连续白光所形成的斯托克斯光束照射待测的试样,以便获得拉曼光谱。

[0169] (2) 根据(1)所述的非线性拉曼光谱仪器,其中,单模光纤为保偏单模光纤。

[0170] (3) 根据(2)所述的非线性拉曼光谱仪器,进一步包括:半波板,旋转从光源单元引入的脉冲光束的偏振面,其中,偏振面被半波板旋转为与单模光纤的快轴或慢轴平行的脉冲光束进入单模光纤。

[0171] (4) 根据(2)或(3)所述的非线性拉曼光谱仪器,进一步包括:半波板,将泵浦光束兼探测光束的偏振面的方向与斯托克斯光束的偏振面的方向一致。

[0172] (5) 根据(1)到(4)中任一项所述的非线性拉曼光谱仪器,其中单模光纤的纤维长度为 1m 到 20m。

[0173] (6) 根据(1)到(5)中任一项所述的非线性拉曼光谱仪器,进一步包括:光学纤维,通过该光学纤维调整泵浦光束兼探测光束的光路长度,使得泵浦光束兼探测光束以及斯托克斯光束同时照射试样。

[0174] (7) 根据(6)所述的非线性拉曼光谱仪器,其中,光学纤维为纤芯径等于或大于 $8\mu\text{m}$ 的保偏单模光纤、芯径等于或小于 $100\mu\text{m}$ 的多模光纤、或大模场光纤或光子晶体大模场光纤。

[0175] (8) 一种非线性拉曼光谱系统,包括:

[0176] 根据(1)到(7)中任一项所述的非线性拉曼光谱仪器,以及

[0177] 计算装置,将非线性拉曼光谱仪器中所测量的拉曼分光光谱归一化。

[0178] (9) 根据(8)所述的非线性拉曼光谱系统,其中,在计算装置中,当 ω 和 ω' 均表示波数(cm^{-1})时,根据上面的表达式 1,从泵浦光束的功率 P_p 和斯托克斯光束的强度光谱分布 $S_s(\omega)$ 中计算归一化因子 $R_N(\omega)$,并且根据上面的表达式 2,使用归一化因子 $R_N(\omega)$ 将

测量光谱 $S_c(\omega)$ 归一化, 以得出归一化的光谱 $S_N(\omega)$ 。

[0179] (10) 根据 (9) 所述的非线性拉曼光谱系统, 其中, 在所述单模光纤的出射侧设置有当所述泵浦光束的波长为 $\lambda_p(\text{nm})$ 并且测量最大波数为 $\omega_m(\text{cm}^{-1})$ 时在短波长侧的边缘波长 $\lambda_e(\text{nm})$ 在上面的表达式 3 和表达式 4 所表示的范围内的长通滤光片或带通滤光片。

[0180] (11) 一种非线性拉曼光谱方法, 包括:

[0181] 从光源单元中发射脉冲光束, 脉冲光束所具有的脉冲宽度为 0.2ns 到 10ns、脉冲峰值功率为 50W 到 5000W 以及波长为 500nm 到 1200nm;

[0182] 经由单模光纤从脉冲光束中产生连续白光, 以及

[0183] 利用由脉冲光束形成的泵浦光束兼探测光束以及由连续白光形成的斯托克斯光束照射待测的试样, 以便获得拉曼光谱。

[0184] 本申请包含的主题涉及于 2011 年 3 月 31 日向日本专利局提交的日本在先专利申请 JP 2011-079473 中所公开的主题, 其全部内容通过引用结合于此。

[0185] 本技术领域中的那些技术人员应理解的是, 只要在所附权利要求书或其等同物的范围内, 根据设计要求和因素可进行各种变更、组合、次组合以及修改。

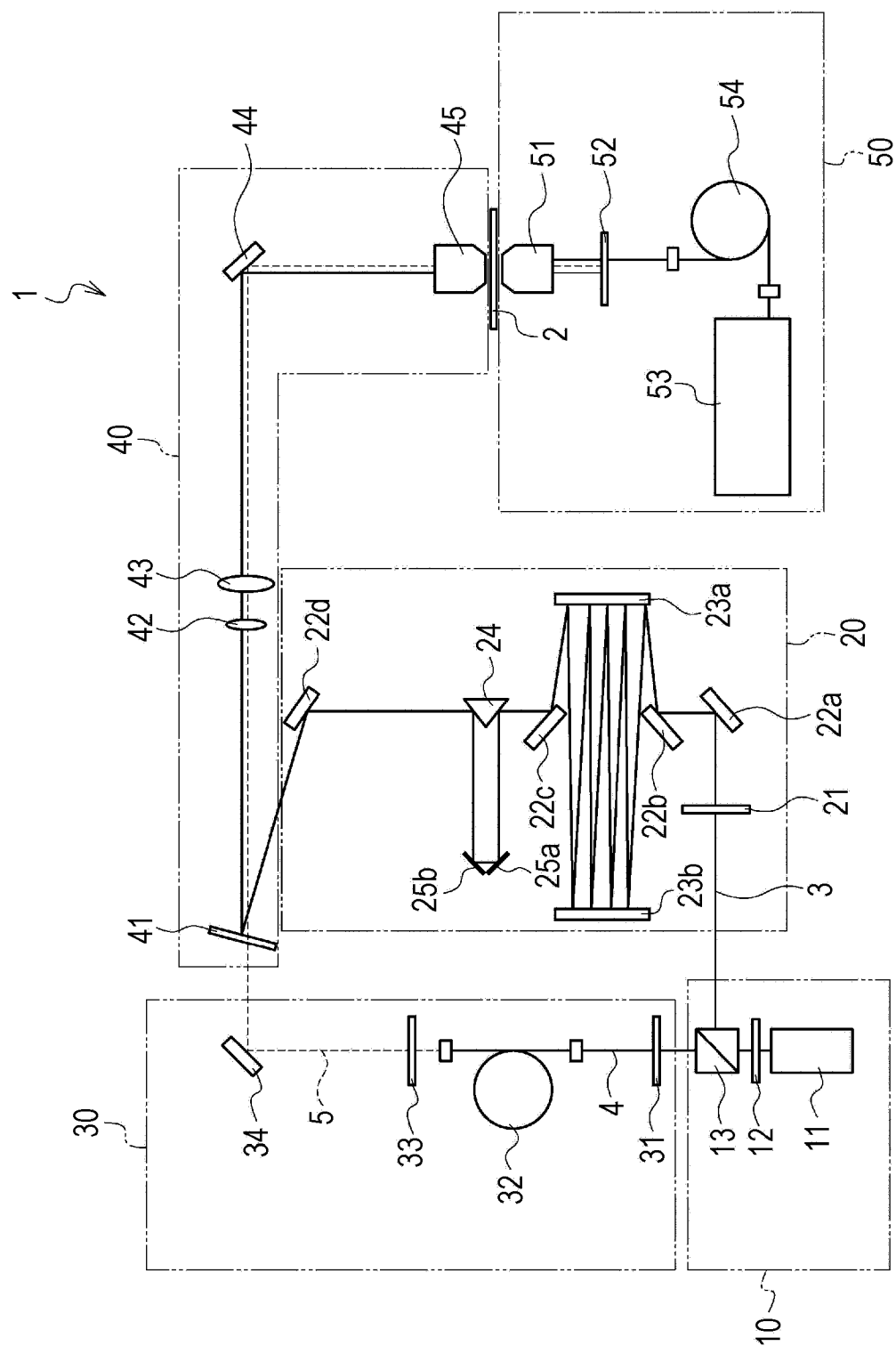


图 1

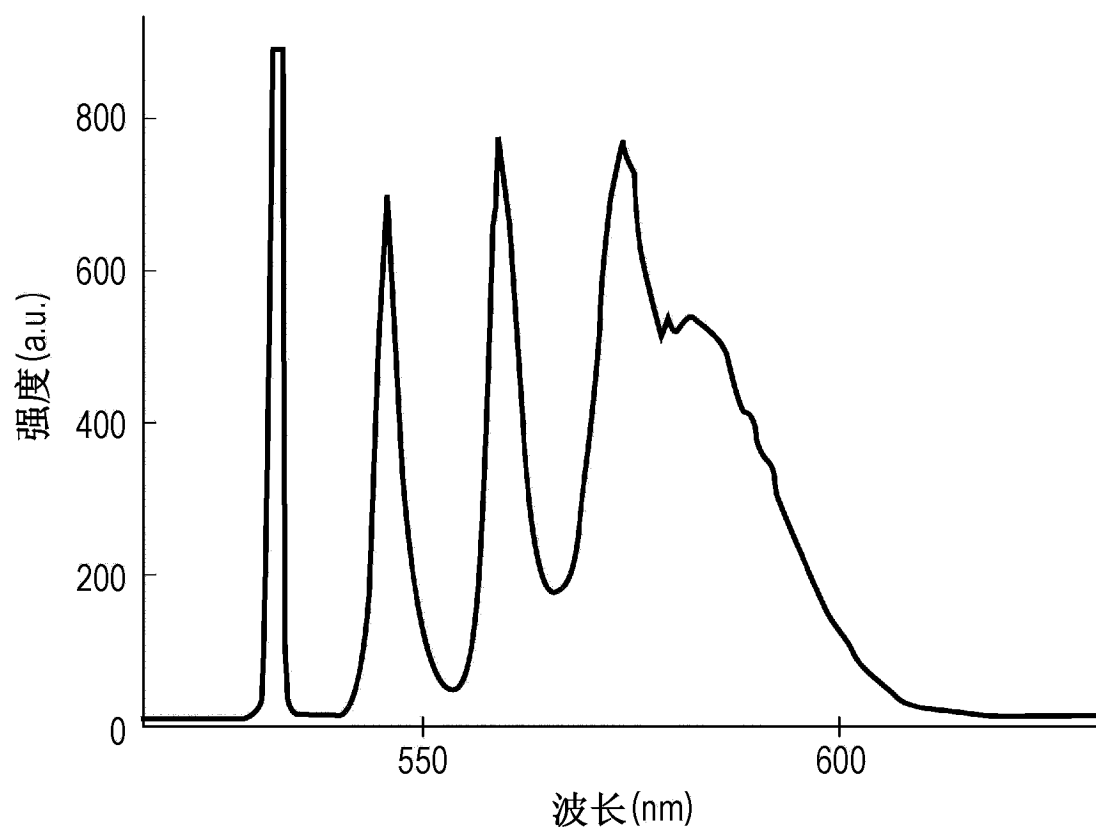


图 2

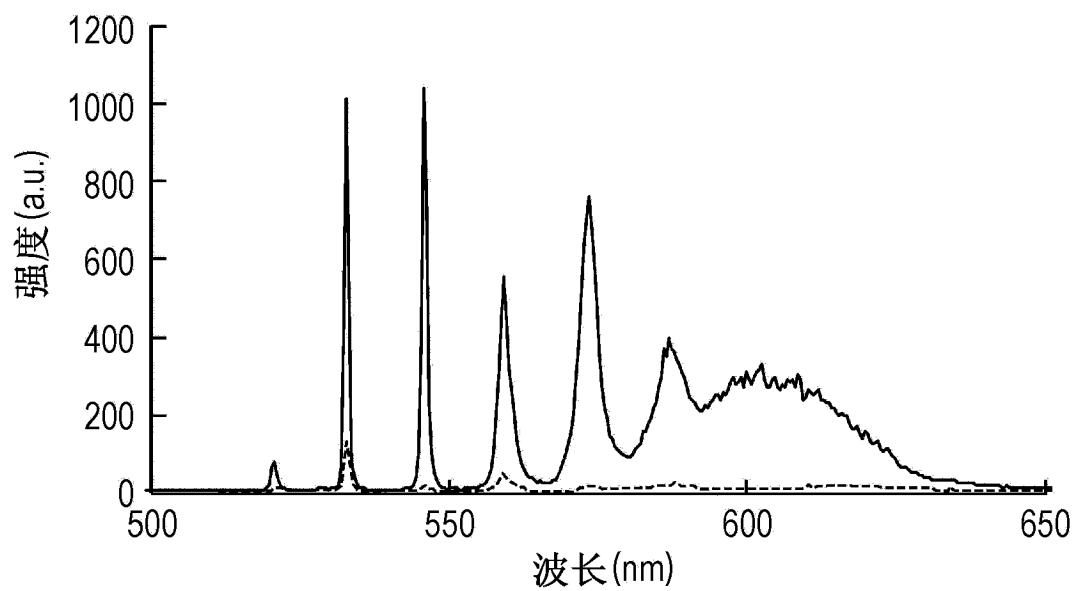


图 3

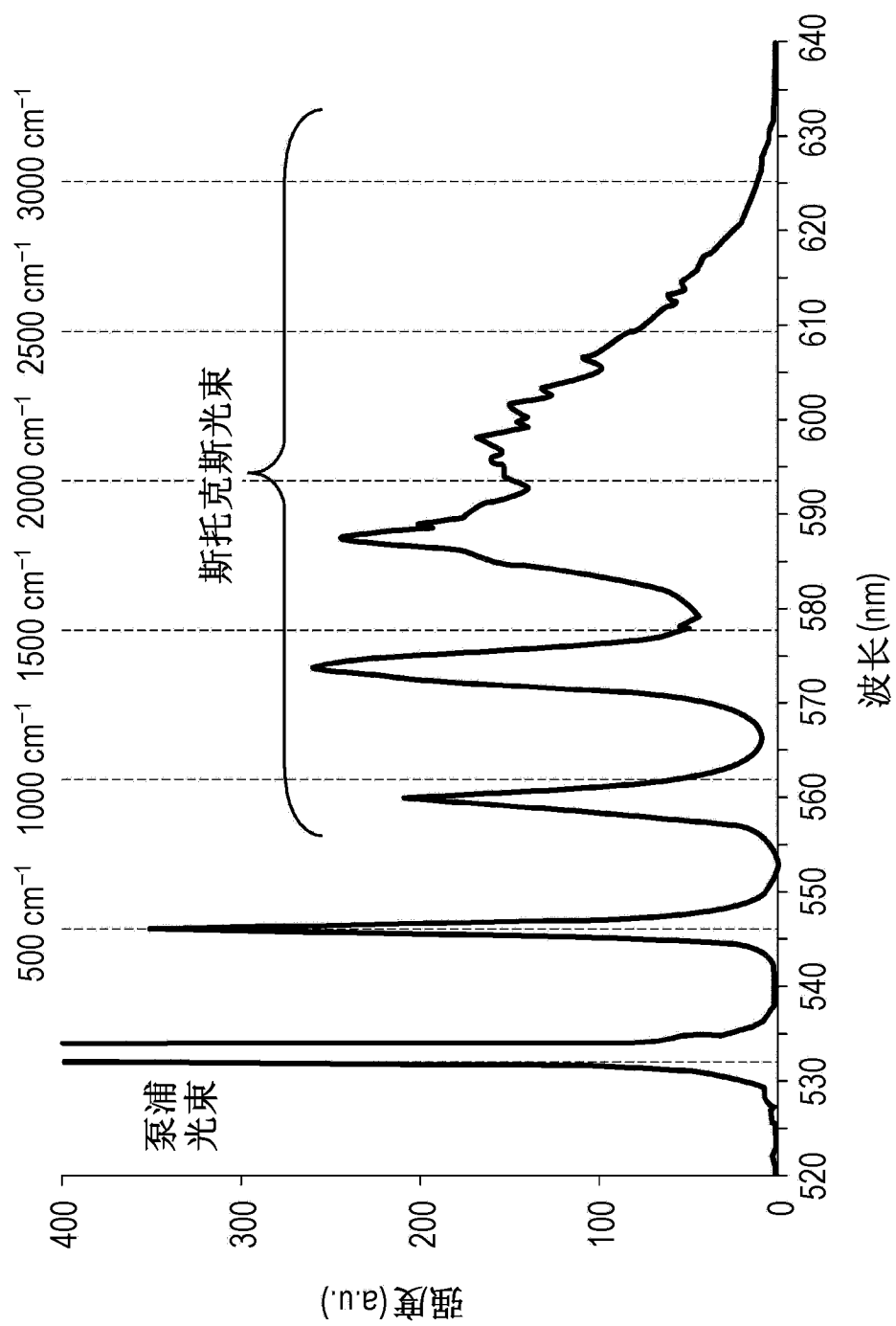


图 4

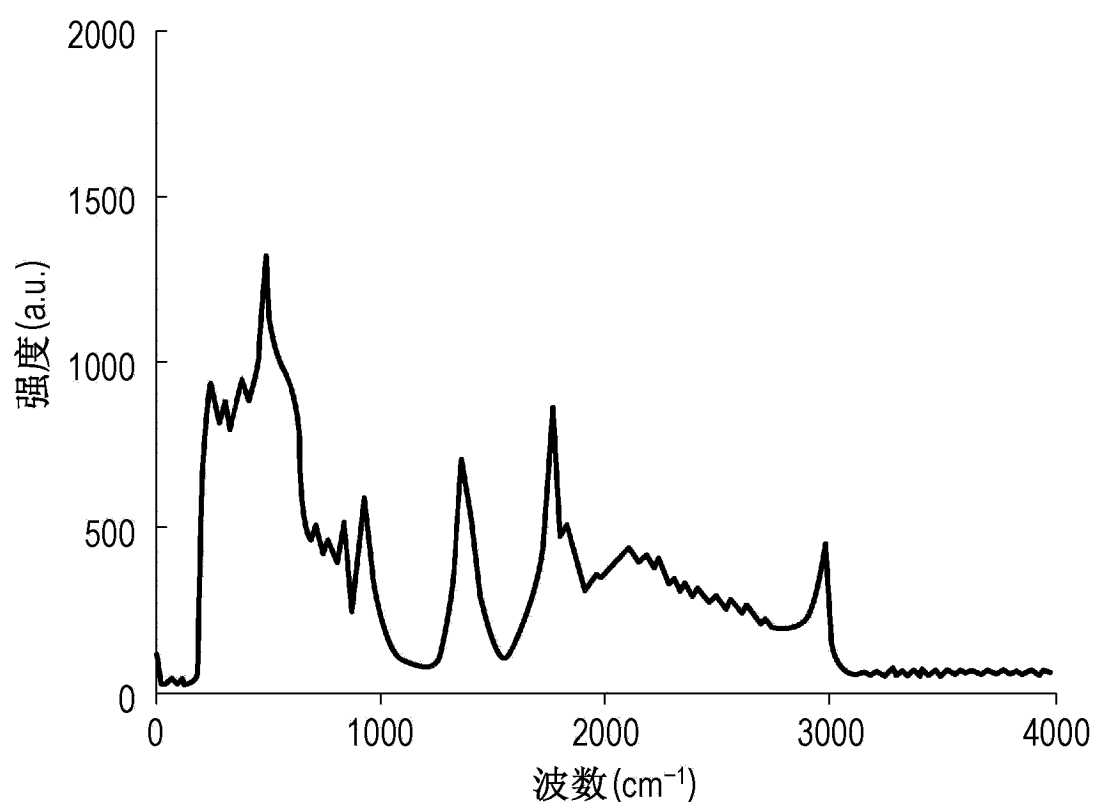


图 5

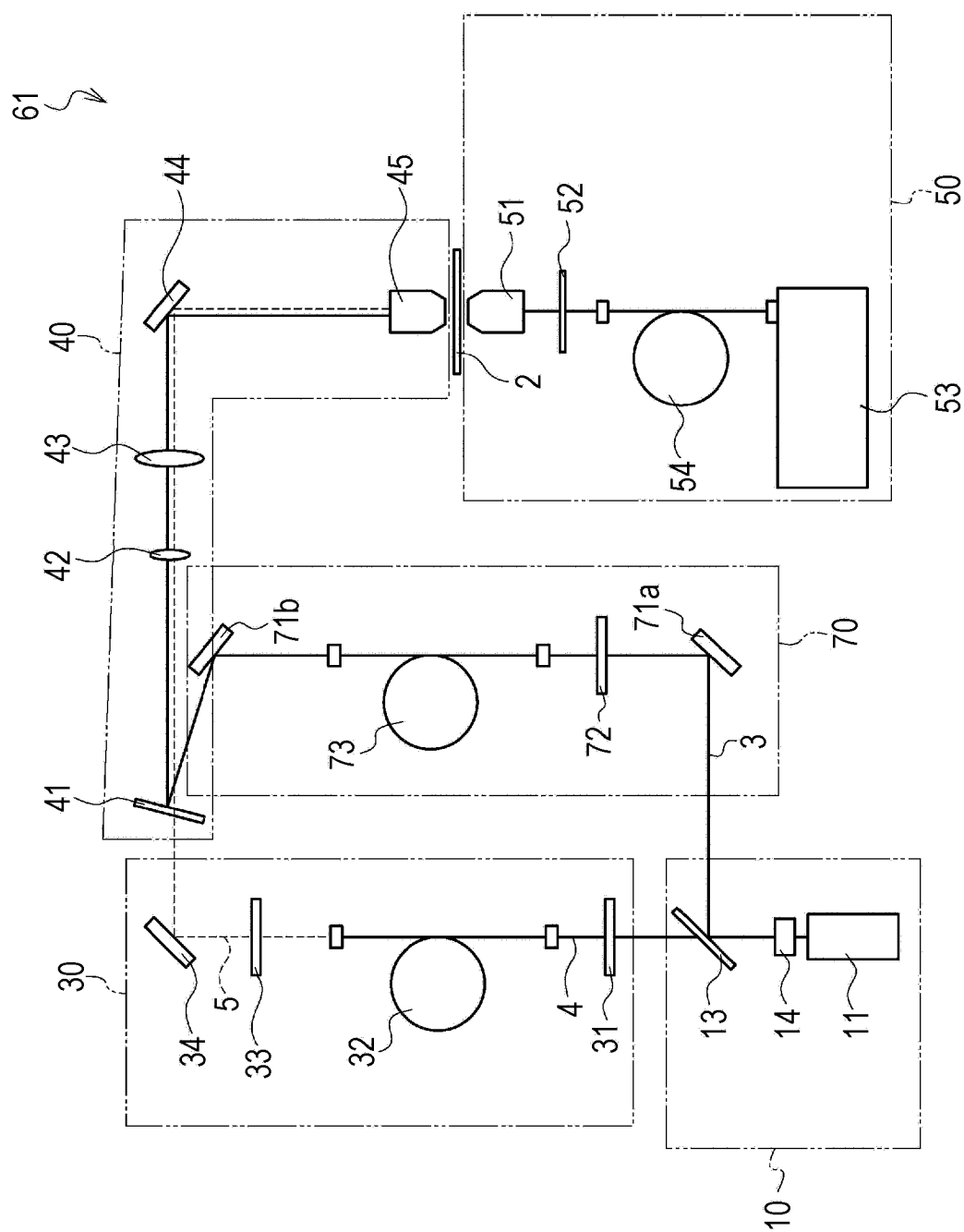


图 6

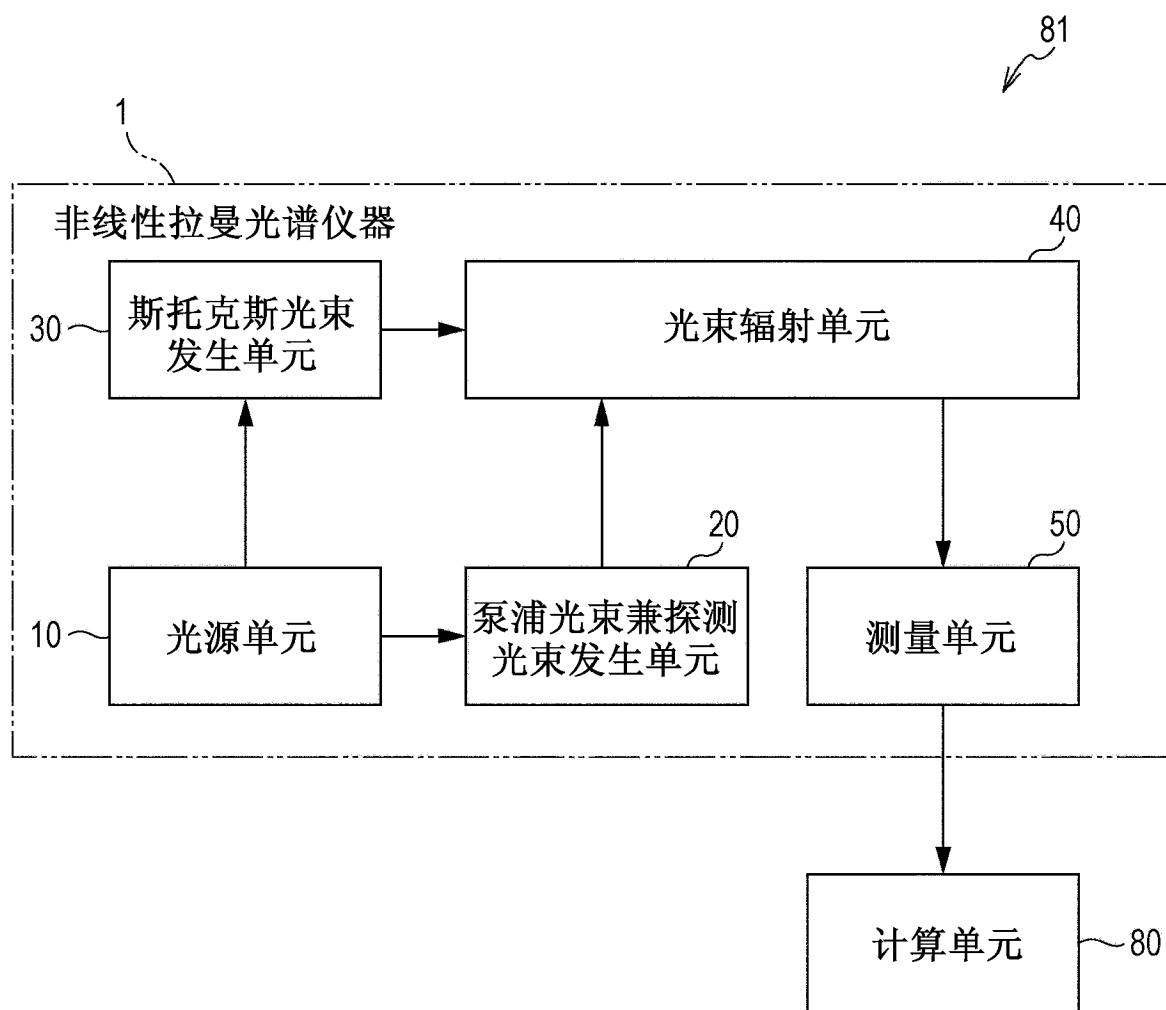


图 7

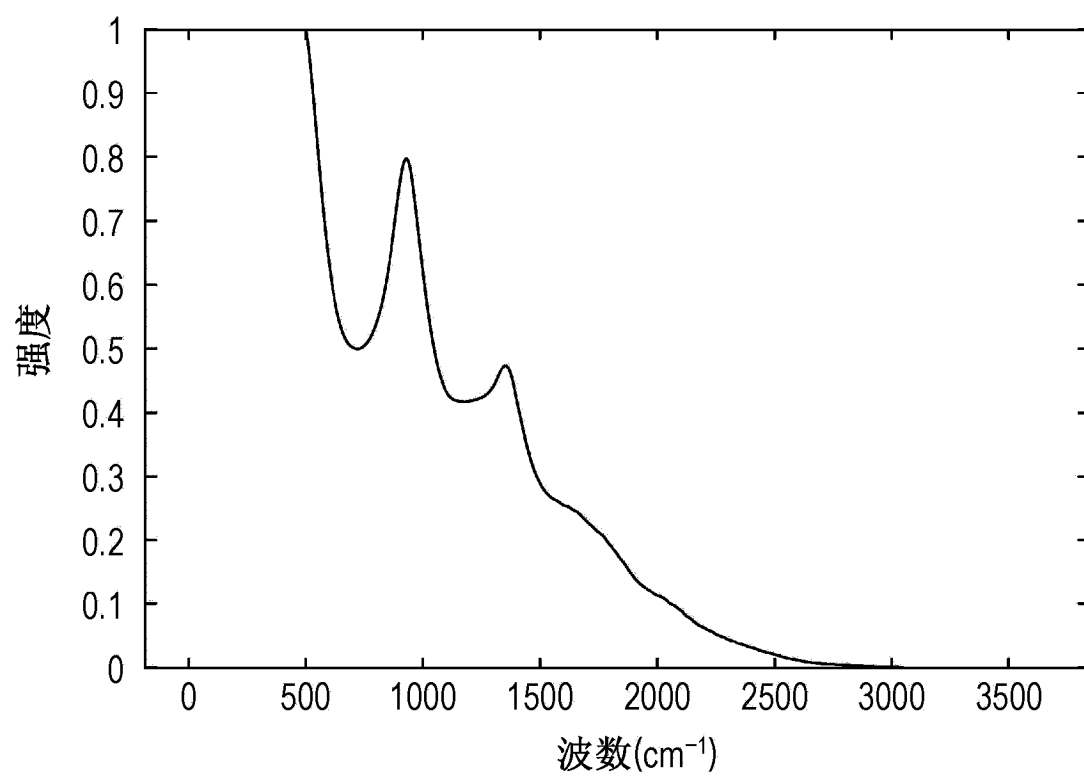


图 8

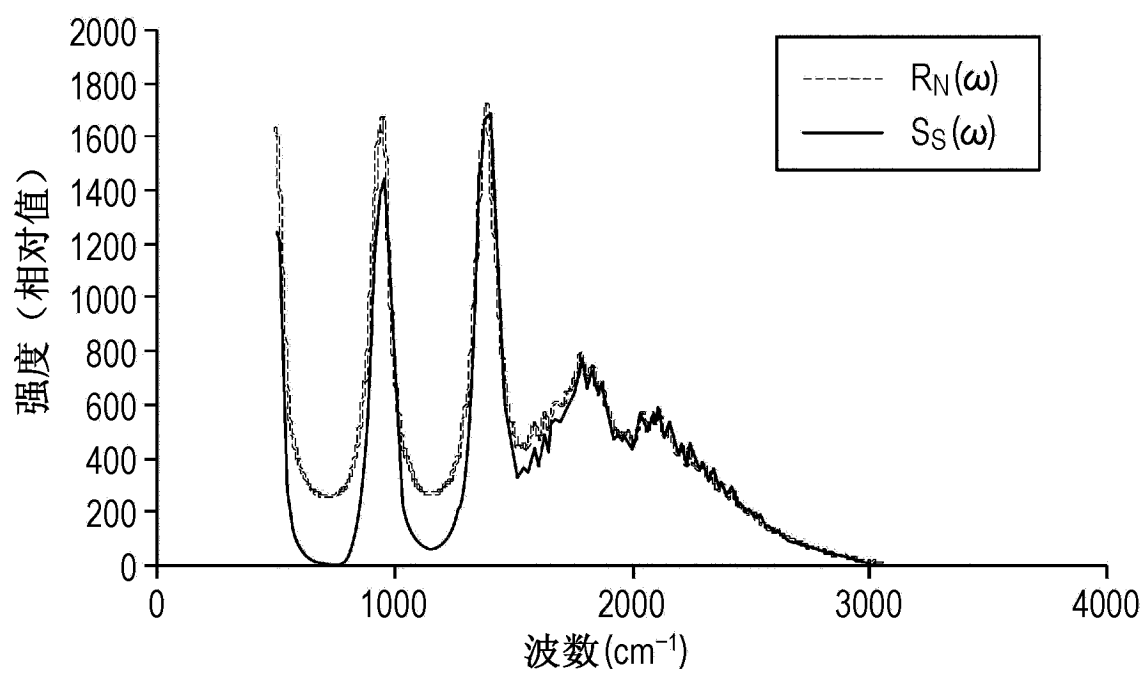


图 9

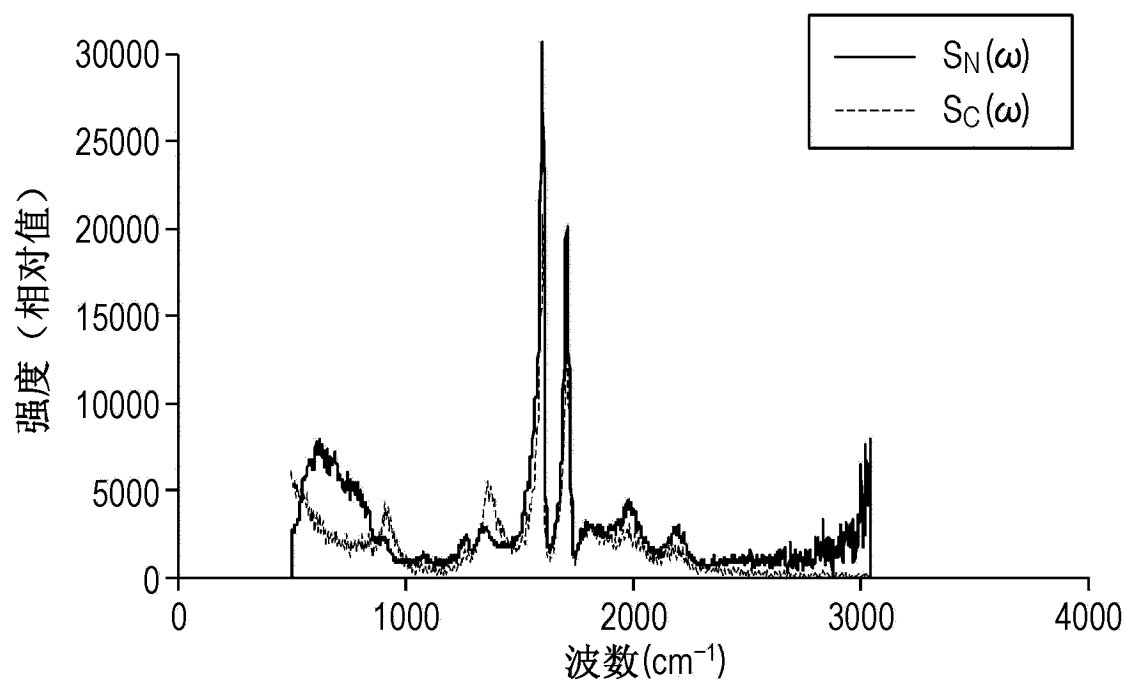


图 10

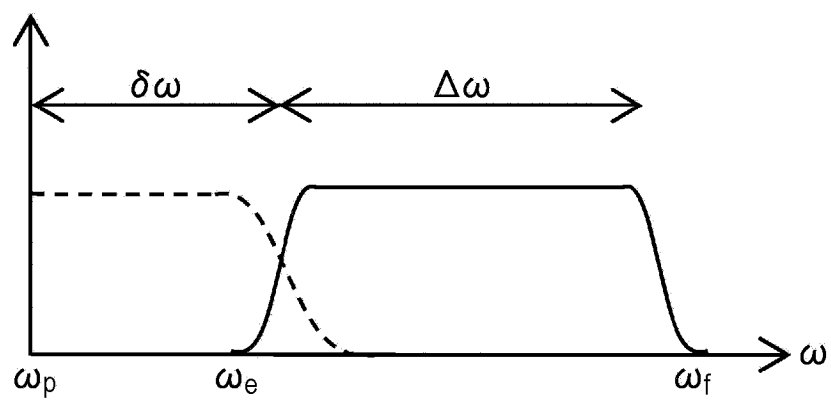


图 11

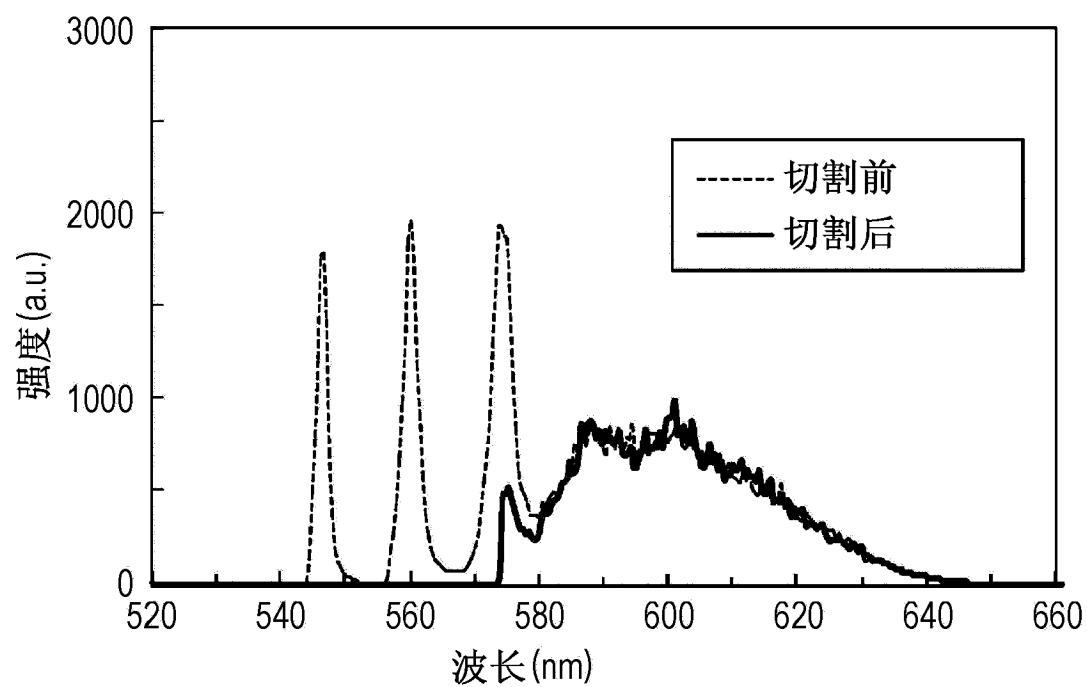


图 12

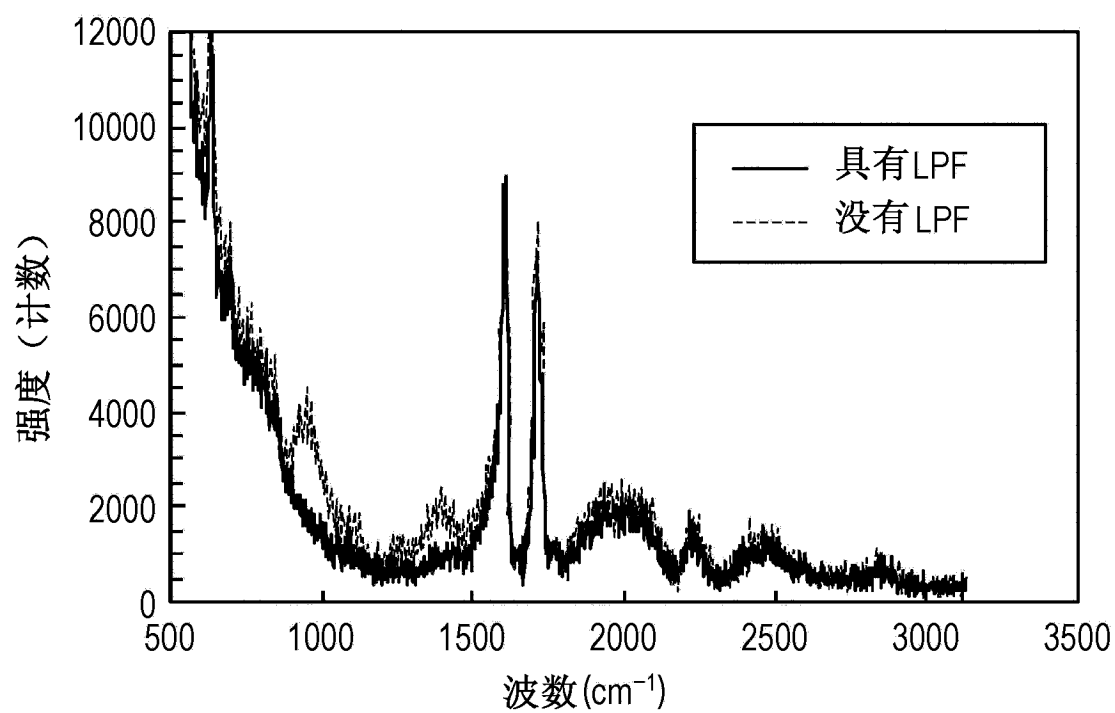


图 13

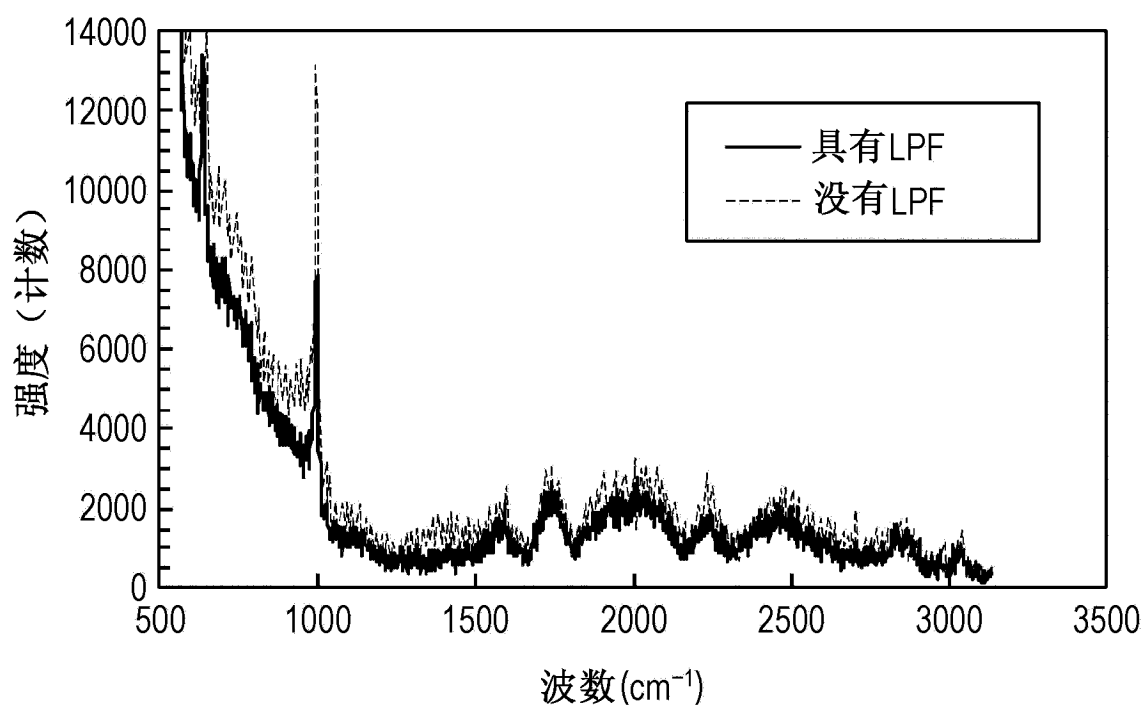


图 14