用于氢同位素分子四极跃迁谱线计量学研究的受激拉曼损耗光谱仪。

M. Lamperti[1, *]，L. Rutkowski[2], D. Gatti[1], R. Gotti[1, †]，L. Moretti[1], D. Polli[1], G. Cerullo[1], M. Marangoni[1]

[1] 米兰理工大学物理系与 *IFN-CNR*，*Via Gaetano Previati 1/C*，*23900* 莱科，意大利[2] 雷恩大学、法国国家科学研究中心、雷恩物理研究所（*IPR*）*-UMR 6251*，*F-35000* 雷恩，法国 * *marco.lamperti@uninsubria.it*，现任职于因苏布里亚大学科学与高技术系，*via Valleggio 11*，*22100* 科莫，意大利

[†]现任帕维亚大学工业与信息工程系，*Via Ferrata 5*，*27100* 帕维亚，意大利

摘要

本文介绍一种新近开发的高分辨率受激拉曼损耗光谱仪的布局与性能，该仪器用于精确研究氢同位素分子的谱线线形和谱线中心频率，以及一般的拉曼活性跃迁。得益于泵浦激光器与斯托克斯激光器之间失谐的频率梳校准，以及对两束光的主动对准，其频率准确度远优于 100 kHz。在垂直方向上，该光谱仪采用散粒噪声极限探测，通过多通池增强信号，主动平坦化光谱基线，并能在数秒测量时间内覆盖大于 10 GHz 的光谱范围。在这些条件下，可在较长测量时间内高效平均拉曼光谱，同时将谱线线形畸变降至最低。通过更换泵浦激光器，可在极宽的频率范围内覆盖跃迁，从 50 到 5000 cm^{-1}，包括振动带和转动带。该光谱仪旨在研究氢同位素分子的基础物理和碰撞物理，近期已用于 H_2 的 Q(1) 1-0谱线计量学研究。

引言

近三十年来，从20世纪70年代到90年代，相干拉曼散射[1] （CRS）光谱一直是深入研究氢分子及其同位素体（即 D_2 和氢氘分子）的首选方法。这些研究有几个重要原因。氢分子的拉曼截面[2] 很大，且其拉曼光谱稀疏，因此它是实现受激拉曼放大器、以改变脉冲激光器[3], [4]波长的最佳气相候选物之一。在燃烧[5] 和等离子体[6] 诊断中，研究人员将 H_2 用作探针，通过相干反斯托克斯拉曼散射[1] （CARS）测定温度；这是因为其拉曼谱线间隔很大，并且可以根据谱线的相对强度推算温度。由于测定强度需要了解拉曼谱线的线形，人们开展了计算，研究碰撞对 H_2 及其主要同位素体的振动光谱[7] 的影响。随后，人们将计算所得光谱与实验数据进行了对比分析；这些实验数据主要通过受激拉曼散射[1] （SRS）获得，相较于 CARS，该方法的优点是不扭曲谱线线形[8]。人们测量了所有主要同位素体的碰撞压力位移和展宽系数[9]–[13] 及其温度依赖性[14]–[16] ，并将其与分子相互作用势[17]的角向和径向依赖性联系起来。为区分不同的谱线展宽机制（例如由弹性碰撞和非弹性碰撞引起的展宽），研究人员对转动[18], [19] 带和振动带都进行了 CRS 测量，因为它们的碰撞物理不同；同时还测量了 Q支跃迁的去偏振[20], [21] （或各向异性）分量和偏振（各向同性）分量。另一方面，H_2的能级[22] 适于进行量子计算，由此促成了实验能量与计算能量的首次比较，也推动了越来越精细的线形模型的发展，以便从受碰撞扰动的谱线线形中外推零—

压力下的谱线中心[23]。进入新千年之际，H_2 研究的数量开始减少，相干拉曼光谱仪的使用也随之减少。

2011年，Komasa和Pachucki[24] 基于从头算量子电动力学计算获得了一份精确的跃迁频率表，由此重新引发了人们对H_2 转动振动光谱学的兴趣。Wim Ubachs团队很早便认识到，将这一数据库与精确的实验室测量结果进行比较，能够为检验新物理提供试验平台；该团队此前已展示了H_2的Lyman带和Werner带在基础物理研究中的潜力2008 [25] ，例如探寻第五种力[26], 、额外维度[27]以及标准模型之外的物理[28]。2019年，新的精细谱线表问世，其中纳入了截至α^5m的相对论修正，使理论计算的精度达到亚兆赫兹水平，这也是目前的基准[29]。这些论文促使实验研究重新活跃起来。新近发明的频率梳所提供的前所未有的绝对频率标尺，也为这些研究带来了优势。共振增强多光子电离[30]（REMPI）取得了首个里程碑：在这种方法中，脉冲紫外激光通过共振多光子吸收选择性地电离振动态激发的分子，随后根据生成离子的质量对其进行选择性探测。经频率梳校准的激光频率与抑制碰撞和多普勒展宽的分子束相结合，使得人们能够以8兆赫的精度测量H_2,D_2 和氢氘分子的基频振动带Q(J)跃迁频率，精度几乎比此前采用傅里叶变换光谱学[31] 和CRS[10]进行的测量提高了一个数量级。近期，借助更高效的分子振动激发以及对分子精细结构引起的B类误差的更好控制，REMPI在D_2, 的S(0)基频转动振动谱线上的基准精度大幅提高，达到17千赫[32],。与此同时，得益于电信光谱范围内反射镜、调制器和激光器性能的巨大进步，人们开发了多种腔增强吸收光谱仪（CEAS），用于在多普勒展宽条件下探测H_2 及其同位素体的泛频谱线。其四极跃迁的吸收截面非常小，而CEAS通过大幅增加有效吸收光程[33]弥补了这一不足。首次采用简单波长计校准的测量成功与首份理论谱线表进行了比较，吻合在20兆赫以内[34]–[36]。引入频率梳校准后，多条四极跃迁谱线的不确定度预算降至1兆赫以下[37]–[42], ，其中主要是D_2 的谱线，因为其2-0谱带位于极易接入的电信波段。CEAS的基准结果是D_2, 的S(2)谱线，测量不确定度约为170千赫[42]。在腔内测量中，人们很快发现，用于拟合实验光谱的线型模型是限制不确定度预算的因素；这是因为在H_2 分子的碰撞环境中，速度改变碰撞和速度依赖效应会产生复杂影响[43]。因此，CEAS装置灵敏度的提升伴随着人们为提高线型模型准确度所付出的巨大努力，包括检验速度依赖硬球线型[44], 、实现经β修正的Hartmann–Tran线型（βHTP）[45] ，以及将从头算计算得到的碰撞参数纳入βHTP：这使拟合参数数量得以减少[47] ，并能为拟合中呈现强相关性的碰撞参数赋予有明确物理意义的数值。固定某些碰撞参数的另一项好处，是能够获得拟合参数有意义的置信区间[48]。另一个密切相关的研究方向是异核HD同位素体，它具有较弱的偶极允许跃迁。近期的多项测量达到了10–150千赫的最终精度：包括在分子束中通过REMPI研究的基频R(0)谱线[49], ；采用亚多普勒[50], [51] 和多普勒展宽光谱学[52], [53], ，在不同压力和温度下研究的R(1) 2-0谱线；以及近期测量的R(1)、R(3)、P(3)[54], 和R(0)[52] 2-0谱线，后者是在光学腔内、低温和帕斯卡量级压力下观测到的。对于得到广泛研究的R(1) 2-0谱线，四种完全不同的测定结果彼此吻合在200千赫以内，这一点意义重大；尤其考虑到在亚多普勒测量中，意外观测到兰姆凹陷的色散线型，其拟合和解释都颇具挑战[55]–[57]。

在过去十年中，除REMPI测量外，基频四极跃迁几乎从未在实验上得到研究，主要原因是在中红外区域难以实现高灵敏度CEAS；在该区域，激光器、反射镜、调制器和探测器的性能较差，成本也更高。CRS方法被选用于含氘分子[58] (T_2, 氘氘分子、氕氘分子)的计量学研究以及

D_2[48] 和HD[59]转动谱线展宽与频移系数计算结果的实验验证。然而，在这两种情况下，所采用的装置都类似于2000年以前开发的、用于大温度范围拉曼光谱研究的装置[15], [60], ；这些装置基于纳秒激光器，使分辨率和准确度分别受限于50兆赫和6兆赫[58], 。对于更高分辨率的CRS研究，Owyung[61] 最初提出、后经Rosasco[9], [62] 和Forsman[63] 改进的传统方法，以单纵模氩离子激光器作为泵浦光（488.0 nm、300 mW，1 s平均下半高全宽带宽为15兆赫），并以单模可调谐染料激光器作为斯托克斯光（592–593 nm、200 mW，1 s平均下半高全宽带宽为1兆赫）。拉曼信号以受激拉曼增益的形式进行测量，这意味着需要对泵浦光强度进行调制，并同步探测斯托克斯光强度的变化。在该光谱仪的最新版本中，Forsman等人[63] 通过将氩激光器稳定至外腔，实现了1兆赫的光谱分辨率；通过以压力密封、温度稳定的离轴法布里–珀罗干涉仪对泵浦光和斯托克斯光频率进行校准，实现了2兆赫的频率准确度；并在数阿马加特压力下，对D_2 的Q支实现了1 s内1000的信噪比（SNR）。

我们课题组看中了受激拉曼散射（SRS）的多功能性：借助经过充分评估的近红外技术，它既可用于研究振动跃迁，也可用于研究转动跃迁；此外，还可利用频率梳校准泵浦激光器和斯托克斯激光器的频率，以实现最高的分辨率和准确度。基于此，我们着手改进传统装置方案，开发一种用于测量同核分子四极跃迁谱线以及一般拉曼活性谱线的计量级受激拉曼散射光谱仪。我们近期利用该仪器测定了原型跃迁——H_2 在≈ 4155 cm^{-1} 处的1-0带Q(1)谱线的跃迁频率，合成不确定度为$1.0\cdot10^{-5}$ cm^{-1} （310 kHz [64]），将实验基准[30] 提高了20倍，并将理论基准[29]提高了2倍。与Forsman等人[63]的结果相比，这一成果得益于频率准确度提高了31倍（65 kHz，而非2 MHz），信噪比提高了8倍。本文将详细介绍该光谱仪及其性能，并依次分析装置的所有主要部分，即激发与校准激光源、光学光路、气室、泵浦激光器和斯托克斯激光器的频率梳参考、检测链，以及SRS光谱的采集、平均和校准流程。

频率梳校准的受激拉曼散射光谱仪

总体布局。该光谱仪采用由两台窄线宽连续波激光器驱动的受激拉曼散射过程，其频率通过光学频率梳进行校准。频率梳能够确保泵浦频率与斯托克斯频率之间失谐的可重复性，并实现绝对校准。通过使用多通池增强气体与激光场之间的相互作用长度，并采用在散粒噪声极限下工作的检测链，使信噪比达到最大：通过以高频（数兆赫）调制斯托克斯激光器的强度，并对泵浦光束上产生的受激拉曼损耗进行锁相检测，即可达到这一极限。通过主动稳定气体的温度和压力，最大限度地减少样品热力学参数变化造成的系统误差；而通过主动稳定斯托克斯功率，则可抑制斯托克斯激光器扫描拉曼跃迁时功率变化引起的光谱畸变。最后，由于泵浦激光器与斯托克斯激光器之间的未对准会导致测得的谱线中心频率发生系统性偏移，我们引入了一套系统，在多通池中主动稳定泵浦光束与斯托克斯光束的重叠。光谱仪的布局如图 1 所示。它由以下几个部分组成，后文将逐一详细介绍：激光源、光束线路、

多通池、频率梳参考、检测链、受激拉曼损耗光谱采集、光谱平均与校准，以及主动光束对准。

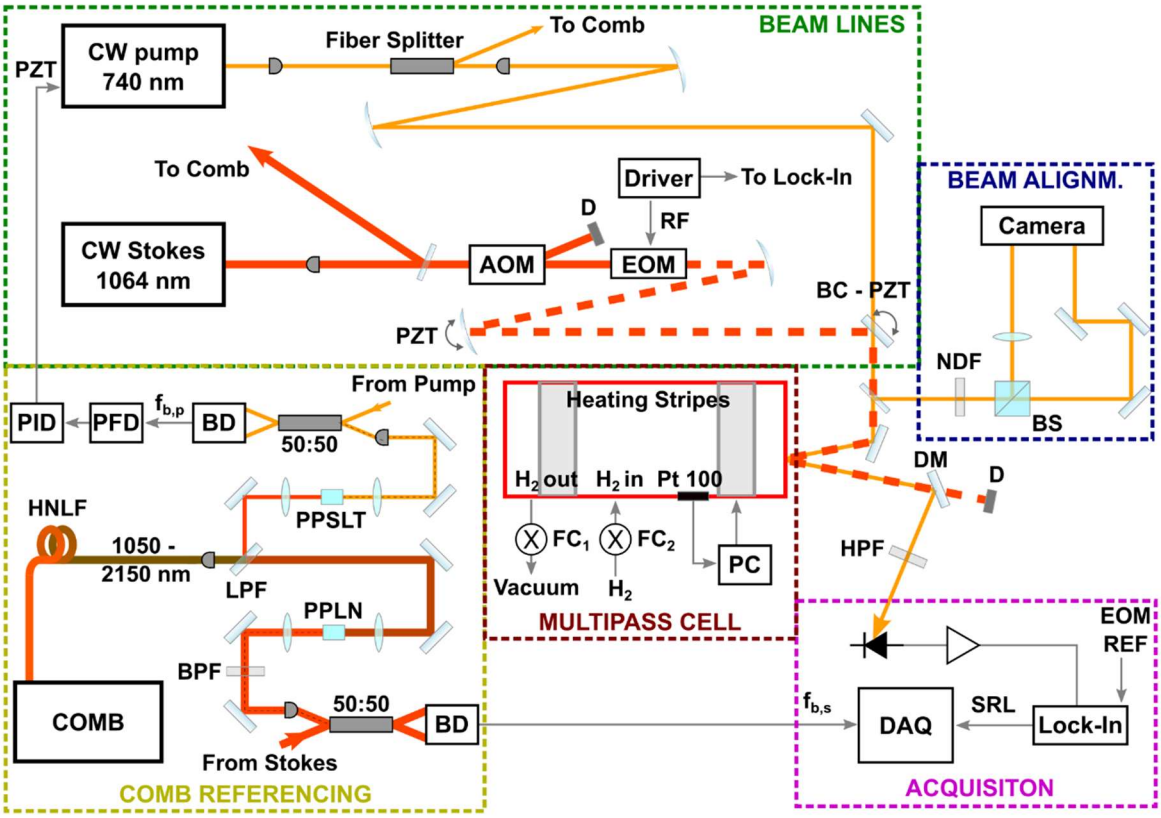


图1. 受激拉曼散射光谱仪的光学布局。彩色方框圈出了正文各章节中详细介绍的装置部件。AOM：声光调制器；D：（光束）光阱；EOM：电光调制器；RF：射频信号；PZT：压电执行器；BC：光束合束器；DM：二向色镜；HPF：高通滤波器；BS：分束器；NDF：中性密度滤光片；SRL：受激拉曼损耗信号；DAQ：数字采集板；BD：平衡探测器；LPF：低通滤波器；BPF：带通滤波器；PPLN：周期性极化铌酸锂晶体；PPSLT：周期性极化化学计量比钽酸锂晶体；PFD：鉴相鉴频器；PID：比例-积分-微分控制器。

激光源。该光谱仪使用三台激光器：i）外腔（EC）二极管激光器（Toptica DL pro）作为受激拉曼散射过程的泵浦光，调谐范围为 710 至 740 nm，功率最高可达 40 mW；ii）波长为 1064 nm 的放大型掺镱光纤分布反馈（DFB）激光器（Koheras Boostik HP）作为斯托克斯光束，具有单模运行特性，可通过压电方式在 15 GHz 范围内调谐频率，光功率最高可达 15 W；iii）重复频率为 100 MHz 的掺铒光纤锁模振荡器（Menlo C-Fiber），后接自制光放大器和超连续谱级，用于校准泵浦光和斯托克斯激光器的频率梳频率。这种激光器配置适用于在所谓的逆拉曼散射工作模式下运行光谱仪：调制强斯托克斯激光器，并探测泵浦光束上的受激拉曼损耗信号。选择 EC 二极管激光器作为泵浦光有几项优势：i）受益于散粒噪声极限探测（见“检测链”一节）以及硅探测器在 700 nm 附近的高量子效率，测得的受激拉曼损耗具有较高信噪比；ii）得益于宽广的波长调谐范围，可覆盖多种拉曼跃迁，尤其是 H_2 的 Q 支所有基频谱线（约 4155 cm^{-1}，739 nm）以及 4497 cm^{-1} 处的 S(0)谱线（720 nm）；iii）凭借压电驱动频率调谐端口较大的动态范围（数 GHz）和较高的带宽（kHz 量级），可实现与频率梳的稳健频率锁定。在光谱测量期间，我们将泵浦光锁定到最近的频率梳齿，并利用斯托克斯激光器的压电调制端口改变两台连续波激光器之间的失谐。该方式可在 15 GHz 范围内调谐，足以覆盖低压和高压下的拉曼光谱。

光学光路。泵浦光路始于一段单模光纤，用于对光束进行空间滤波并消除激光像散。光束圆度对于使其与用作气室的近共焦多通池以及同向传播的斯托克斯光束相匹配至关重要。在光纤输出端，准直泵浦光束经过望远镜整形，使光束腰半径达到优化值 220 μm，位置在池的中部。部分泵浦光从初始光纤跳线处分出，并送至装置中的频率梳校准部分。斯托克斯激光器无需进行空间滤波，因为光纤结构本身保证了其较高的空间质量。分束取样器将少量光分出并送往频率梳校准单元，其余大部分光依次通过用于功率稳定的声光调制器、用于同步探测受激拉曼损耗信号的电光强度调制器（Qubig 的 R7v-10R3-YAG），以及用于优化光束注入多通池的望远镜（池中心的光束腰为 265 μm）。所有望远镜均采用反射光学元件，以抑制可能影响光谱基线平坦度的寄生标准具效应。斯托克斯光束和泵浦光束在池前由二向色镜合束，并通过格兰-汤普森偏振器使其处于相同的线偏振态，以避免受激拉曼损耗响应发生畸变[1]。在池的输出端，棱镜分离出泵浦光束，并将其导向一只自制放大型硅光电二极管，以进行受激拉曼损耗探测。波长为 1064 nm 的陷波滤光片可保护光电二极管免受斯托克斯杂散光影响，避免产生不需要的信号背景。

气室。 气室由一根几何长度为 42 cm 的多通池构成，光束经过 70 次反射后，有效相互作用长度达到 $L = 30\ \mathrm{m}$。 这增强了 SRL 信号，因为在整个相互作用长度上，SRS过程都能完美满足相位匹配条件[1]。近共焦池构型（Herriot构型）使在最佳条件下注入的循环光束，其光斑半径从池中心的最小值 $w_0 = \sqrt{\lambda L/2\pi}$ 变化至池镜处的$\sqrt{2}w_0$ [65]。池内气体压力范围为 10^{-3} 至 5 bar，并配有宽带介质镜，可确保在 700 至 1100 nm 波长范围内的总透射率约为 50%。典型条件下，注入的斯托克斯功率为 3 W，而 SRL 探测器处的泵浦功率（计算散粒噪声时所需）为 350 μW。池内气体的压力和温度均受到主动稳定，以确保热力学条件稳定，并能够对长测量时间内采集的多条光谱进行有效平均。池体由钢材制成，其热导率结合外部的厚聚苯乙烯泡沫箱以及箱内两台风扇提供的空气循环，使温度均匀性优于 100 mK。温度由经校准的 Pt100探头和一台 6 1⁄2 位万用表测量，整体精度为 50 mK。基于 LabView 的 PID伺服系统通过调节流经粘贴在池体上的条带加热器的电流，将温度稳定性维持在 < 30 mK。为在测量期间保持压力恒定并补偿池体的微小泄漏，使用两个流量控制器在池内建立约 10^{-2} L/min 的恒定流量：一个位于进气口，另一个位于真空泵上游的池体出口处。池内压力通过经校准的压力传感器测量，相对不确定度优于 10^{-3}。通过软件PID控制回路调节出口流量，使池内压力保持恒定，波动范围在 0.1 mbar 以内。

频率梳参考。 泵浦激光器和斯托克斯激光器的频率梳参考通过使它们分别与跨倍频程光频梳超连续谱中的倍频光谱部分产生拍频信号（BN）来实现：具体而言，斯托克斯激光器与连续谱中2128 nm部分的二次谐波拍频，而泵浦激光器则与1480 nm部分的二次谐波拍频。斯托克斯激光器和泵浦激光器的二次谐波产生（SHG）分别在周期性极化铌酸锂晶体和周期极化钽酸锂光波导中进行：采用波导介质是因为其转换效率更高，可补偿频率梳在1480 nm附近较低的功率谱密度。该参考方案无需了解或稳定频率梳的载波包络频率（f_{ceo}），即可绝对测量泵浦激光器与斯托克斯激光器之间的频率失谐：这是因为（见“光谱校准与平均”一节），它们的拍频信号受到相同的、由SHG产生的$2f_{ceo}$ 项影响，在两频率相减时该项会抵消。因此，唯一需要稳定的频率梳参数是重复频率f_{rep} ，它以GPS驯服铷振荡器为基准进行稳定；该振荡器充当主时钟，也用于校准拍频信号。该时钟的稳定度在1 s时为10^{-11} ，远优于由激光器的光束指向不稳定性决定的光谱仪10^{-9} 频率不确定度限值（见“激光束主动对准”一节

光束”）。得益于泵浦激光器和斯托克斯激光器的短期线宽均为< 100 kHz，光谱仪的仪器展宽几乎可以忽略不计；图2中它们各自与频率梳的拍频信号展示了这一点。该SRS光谱仪的光谱分辨率是此前基于氩激光器和染料激光器的最佳实现的10倍以上。

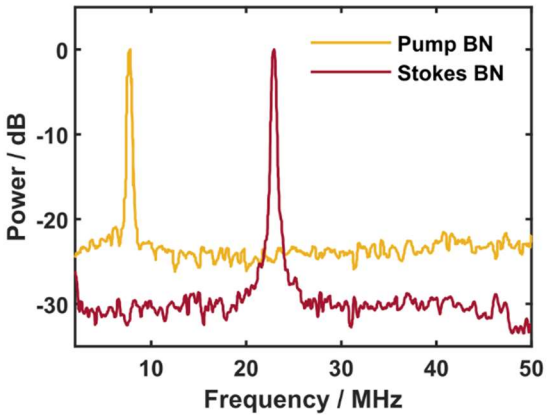


图 2. 拍频信号电谱。将光谱归一化，使两个峰值均达到 0 dB，以便进行直观比较。

ier

检测链。 受激拉曼损耗信号对应于斯托克斯光诱导的泵浦光束强度变化。在我们的实验条件下，即使在高压力下测量氢分子$_2$强烈的基频 Q(1) 谱线，该信号仍小于10^{-3}。为在高信噪比（SNR）下测量该信号，我们采用了受激拉曼散射测量中常见的同步探测方法：将斯托克斯激光束的强度以高频（本实验中为 9.7 兆赫）调制，再由锁相放大器提取传递至泵浦光束的调制信号幅度。我们利用所用锁相放大器（Zurich Instruments 的 H2FLI）内置的功能评估检测链的信噪比：在样品未受到斯托克斯光照射、因此不存在拉曼损耗的情况下，以 1 Hz 带宽测量受激拉曼损耗光电二极管上泵浦激光的相对强度噪声谱。图 3a 展示了该谱，表示为锁相放大器测得的平均均方根噪声电压与探测器直流电压之比，因此其单位可直接与受激拉曼损耗信号相比较。图中所示的五条光谱中有三条为实验测量结果，分别对应锁相放大器噪声背景（蓝线）、锁相放大器与探测器噪声背景之和（即关闭泵浦光时，红线），以及泵浦光照射下的噪声（黄线），后者还包含激光强度噪声和散粒噪声。锁相放大器的噪声可以忽略，而探测器噪声略低于理论散粒噪声底 $4.1\cdot10^{-8}$ $Hz^{-0.5}$ （紫线）；该散粒噪声底是按实验中使用的350 μW泵浦光功率计算得出的。特别重要的是，在实验采用的 9.7 兆赫傅里叶频率处，外腔激光器的强度噪声仅比散粒噪声水平高 1.1 倍，表明激光强度噪声的影响很小。计算探测器噪声与理论散粒噪声底的平方和开根（绿线），可以更清楚地看出这一点；该结果与测得的总噪声（在 9.7 兆赫处）非常接近。因此可以得出结论：激光器在较高傅里叶频率下受散粒噪声限制，检测链的工作状态接近量子极限。采用噪声更低的探测器和/或提高泵浦激光功率以降低散粒噪声底（呈反平方根关系），还可以获得更高的灵敏度。将测得的总噪声 $6.1\cdot10^{-8}$ $Hz^{-0.5}$ 与测得的受激拉曼损耗信号峰值均方根 $7.6\cdot10^{-4}$ 相比；该信号峰值对应于压力为 1 atm 时氢分子$_2$ 的 Q(1) 谱线。由此可得，单个光谱点在 1 s 测量时间内（约对应于 1 Hz 带宽）的信噪比高达 8000。这比以往任何 SRS 光谱仪都高出 8 倍。图 3b 展示了在不同压力下采集的氢分子$_2$基频转振 Q(1) 谱线的典型光谱。测量时间从高压力下最短的 5 min 到低压力下最长的 1 h 不等。图例给出了光谱点间隔为 1 MHz 时测得光谱的信噪比：即使在较低压力下，气体密度较低且线型较宽（主要由多普勒展宽而非迪克收窄决定），导致信噪比下降，该信噪比仍对应于低于 0.5 MHz 的谱线中心统计不确定度，因此适用于光学计量。

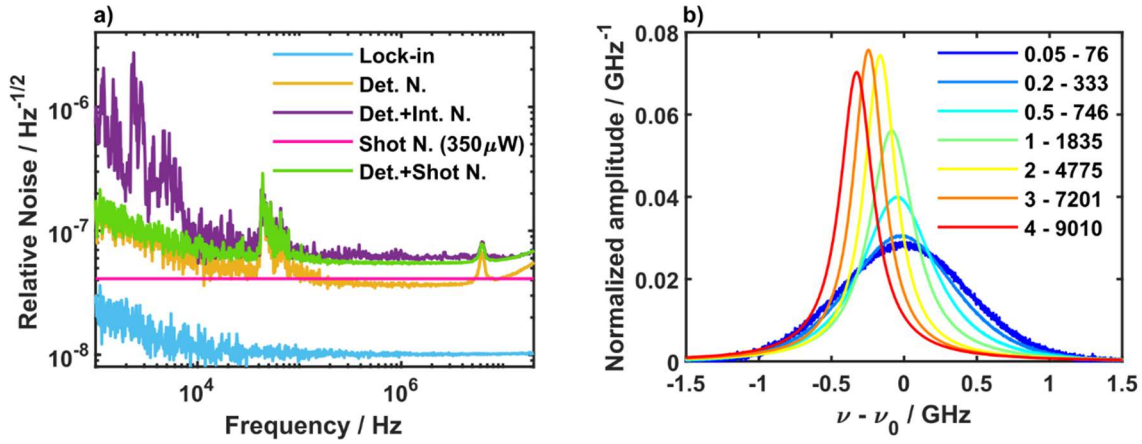


图 3. 噪声性能。a）探测噪声与散粒噪声水平的比较。图例从上到下依次为：锁相放大器噪声底、探测器噪声（Det. N）、探测器+ 激光强度噪声（Int. N）、根据入射到探测器上的泵浦功率（350 μW）计算的散粒噪声、探测器+ 以平方和方式叠加的散粒噪声。b）在不同压力下测得的 H_2 的 Q(1) 1-0 谱线归一化受激拉曼损耗光谱。图例中的第一个数字表示测量压力（单位：bar），第二个数字表示光谱的信噪比。

光谱采集。 光谱测量前，先利用光学频谱分析仪对泵浦波长进行粗略调节，使泵浦-斯托克斯频率失谐与目标振动频率相匹配。随后将泵浦激光频率偏置锁定到最近的频率梳模式，模式间隔为 10 MHz。采集光谱时，在扫描斯托克斯频率、使其在跃迁中心附近约 12 GHz 范围内变化的同时，以 1 μs 的锁相积分时间测量 SRL 信号。根据气体压力以及相应的 SRL 信号幅度，频率扫描以 0.1 Hz 或 1 Hz 的速率重复进行，分别对应~2.4 和~24 kHz/μs 的频率调谐速度。为校准频率梳频率轴，使用一块 100 MSamples s^{-1} 14 bit National Instrument PXIe-7961板卡，以较高采样速率将频率梳-斯托克斯拍频与 SRL 信号同步数字化。板载 FPGA处理器（NI-5781）可通过对由 1024 个样本组成的数据段进行快速傅里叶变换处理，每隔10 μs 实时计算一次拍频。根据采用的扫描速率，这相当于 SRL 光谱点的频率间隔为 24 或 240 kHz。随后按照下一节详述的程序，对测得的拍频进行展开，从而在后处理中重建绝对频率。在给定谱线和热力学条件下，采集一条 SRL 光谱所需的总时间为 5 至 30 min，具体取决于压力。得益于频率梳校准频率测量的稳健性，还可延长测量时间以进一步提高信噪比。

值得强调的是，如果泵浦激光器和斯托克斯激光器都没有得到适当的功率稳定，那么上述讨论的散粒噪声极限远非限制受激拉曼损耗光谱质量的最终因素。在受激拉曼散射过程中，测得的泵浦强度变化与泵浦功率和斯托克斯功率成正比；这些功率在光谱采集期间可能随时间显著波动（即使采集速率很快），因此很容易造成光谱畸变。除了任何激光器通常都会出现的功率漂移外，压电驱动频率扫描以及寄生标准具的存在也会导致斯托克斯功率波动。图4通过给出斯托克斯激光器的时变功率量化了这一问题：当其频率保持固定时（图a，蓝色曲线）、以典型扫描方式按1 Hz变化时（图b，蓝色曲线），以及开启适当的主动功率稳定后（两图中的红色曲线），功率波动在未进行稳定时约为10^{-2}，而采用主动稳定后约为10^{-4}。因此，功率稳定对于在受激拉曼损耗光谱中维持散粒噪声极限、并使谱线线形畸变低于噪声水平至关重要。该稳定通过声光调制器（AOM）实现，其衍射效率由PID伺服系统控制，以稳定监测探测器上的0^{th} 级衍射光功率。

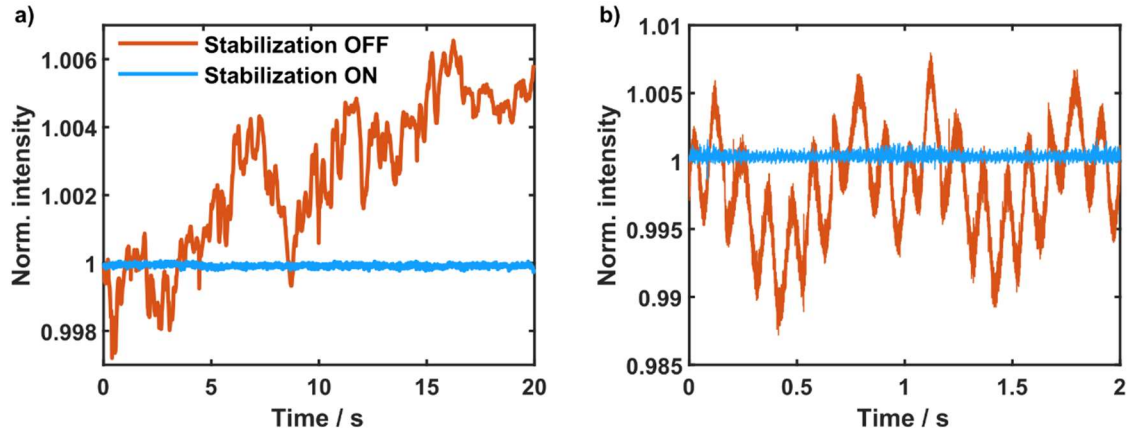


图 4. 激光功率的主动稳定。主动稳定未启用（红色曲线）或已启用（蓝色曲线）时，斯托克斯光束相对于 t = 0 s 时功率的功率波动；其中斯托克斯激光频率固定（a），或以 1 Hz 的速率扫描约 10 GHz 的斯托克斯频率（b）。

光谱校准与平均。光谱的绝对校准通过为每个光谱点赋予相应的拉曼失谐值来完成：$\Omega = \nu_p - \nu_s = n_p f_{\mathrm{rep}} \pm f_{\mathrm{bn,\ p}} - (n_s f_{\mathrm{rep}} \pm f_{\mathrm{bn,\ s}})$，其中$\nu_p$和$\nu_s$分别是泵浦激光器和斯托克斯激光器的光学频率，可表示为频率梳重复频率（$n_x f_{rep}$)的整数倍，再加上或减去激光器与频率梳之间的拍频$f_{bn,\ x}$。频率梳的载波包络偏移频率被省略，因为它对用于泵浦光和斯托克斯光参考的频率梳齿产生相同影响，因此在相减$\nu_p - \nu_s$时会抵消。频率失谐可简洁地表示为$\Omega = \Delta n\ f_{\mathrm{rep}} \pm f_{\mathrm{bn,\ p}} \pm f_{\mathrm{bn,\ s}}$，其中$\Delta n = n_p - n_s$。通过已知的扫描方向，可以轻易判定$f_{bn,\ s}$的符号；$f_{bn,\ p}$的符号由锁定信号的符号决定；而$\Delta n$则可通过尽量减小测得的跃迁频率与理论跃迁频率之间的差异来确定，理论跃迁频率的不确定度远小于f_{rep}。

采集板同步采集 SRL 信号以及 $f_{bn,s}$ 的值，其范围为 $0 \div f_{rep}/2$，在我们的实验中对应 50 兆赫。结果得到一个拍频，其频率呈锯齿波形，如图 5a 所示。随后对测得的 $f_{\mathrm{bn,s}}$ 进行解缠，以获得单调递增的频率，该频率表示斯托克斯激光器相对于一个频率梳齿的相对频率（图 5b）。当 $f_{\mathrm{bn,s}}$ 接近直流或 $f_{\mathrm{rep}}/2$ 时，由于交流耦合以及为避免混叠而进行的低通滤波（截止频率低于 50 兆赫），拍频功率过低，无法准确确定其频率。为计算这些空白区域内的拍频，我们在空白区域周围 50 兆赫的区间内，对 $f_{\mathrm{bn,s}}$ 进行二次插值。根据用于插值 $f_{\mathrm{bn,s}}$ 的重复二次拟合残差随时间的标准差，我们估算出每个光谱点的频率校准精度为 80 千赫。

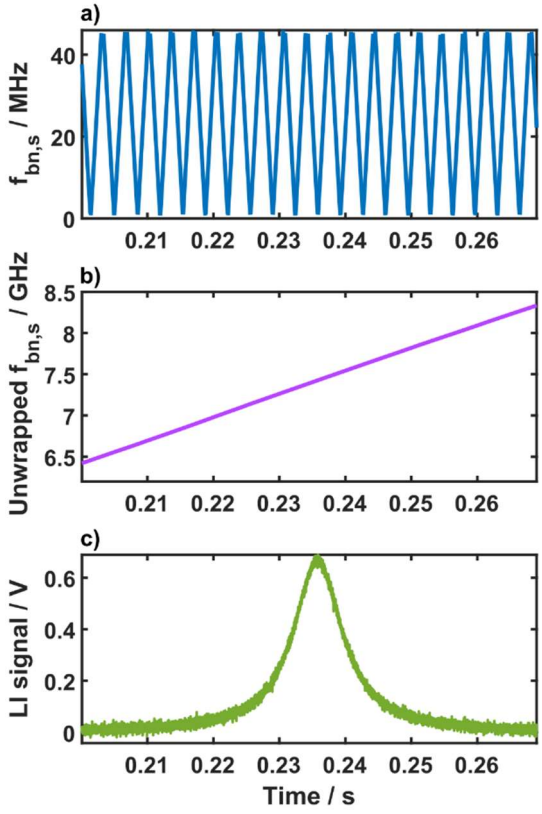


图 5. 斯托克斯频率校准。a) 光谱采集期间，由采集卡测得的斯托克斯激光器与频率梳之间拍频的时间轨迹 $f_{bn,\ s}$。b) 用于校准光谱频率轴的解缠绕$f_{bn,\ s}$。c) 由采集卡同步采集的SRL信号。

单条光谱完成频率校准后，即可将其合并以生成平均光谱。由于光谱点并非在规则、等间距的频率网格上采集，我们将频率轴划分为宽度为 1 兆赫的分箱，并对落入同一分箱的所有光谱点取平均。

激光束主动对准。我们通过实验发现，泵浦光束与斯托克斯光束之间的微小角度倾斜会导致其实际频率失谐发生偏移。在我们的装置中，手动对准的精度最高可达 300 μrad，这对应于重复测量中超过 1 兆赫的频率波动。

为降低这一不确定性来源，我们实现了斯托克斯光束相对于泵浦光的主动对准。该系统如图 6a 所示：叠加后的泵浦光束和斯托克斯光束在二向色分束器之后立即进行取样，随后进一步分成两束复制光束，分别入射到 CMOS彩色相机的不同区域。第一束复制光束经过一枚透镜，将光束合束器所在平面成像到传感器上；第二束复制光束则传播一段总距离，该距离等于光束合束器与池中心之间的距离，然后照射到相机上。我们可以将这些平面分别称为近场和远场（NF 和 FF）。

相机传感器的RGB彩色滤光片对泵浦光和斯托克斯光束的波长具有不同的响应：泵浦光通过红色通道的透射率最高，而斯托克斯光在所有通道中的透射率相同。我们可以通过一个矩阵对泵浦光和斯托克斯光束的相机探测进行建模，该矩阵分别将泵浦光和斯托克斯光束的局部强度（I_p 和I_S）映射为相应像素的RGB信号：

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} I_p \\ I_S \\ 0 \end{pmatrix}.$$

矩阵M 可以通过逐列确定：每次将一束光照射到相机传感器上，并测量各颜色通道的响应。随后，可以对上述方程求逆，以获取叠加的泵浦光和斯托克斯光束的局部强度：

$$\begin{pmatrix} I_p \\ I_S \\ U \end{pmatrix} = M^{-1} \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix},$$

其中 U 表示无关输出。随后，分别用高斯函数拟合两束光的垂直和水平强度线型，以确定它们在近场和远场中的位置。通过在 LabView 中实现的四个 PID控制器，控制安装在两个俯仰-偏转镜架上的压电执行器，从而调节斯托克斯光束的横向位置和倾斜，最终在近场和远场均实现斯托克斯光束相对于泵浦光束的主动对准。图 6b 展示了手动和自动光束对准对测得中心频率的影响。与手动对准时超过 1 兆赫的波动相比，自动光束对准使重复测量时的谱线中心波动降至 65 千赫均方根，达到统计噪声所决定的水平。

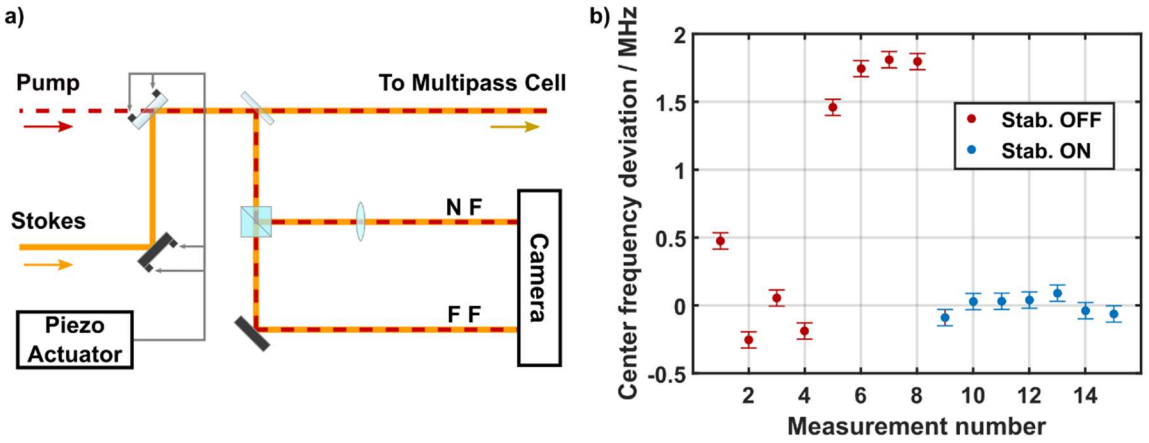


图 6. 主动光束对准。a) 主动光束对准系统示意图；NF：近场；FF：远场。b) 在气体保持恒定热力学条件下，于每次测量前将未对准的斯托克斯光束重新对准泵浦光束，所得不同测量的谱线中心频率波动。红点（测量 1–8）表示手动对准时的测量，蓝点（测量 9–15）表示主动光束对准时的测量。每个点对应于 5 分钟内采集的平均光谱，误差棒表示均值的标准差。纵轴以主动稳定时测得的平均谱线中心频率为基准。

结论

我们详细介绍并讨论了一种用于拉曼活性跃迁，尤其是与基础物理相关的弱四极跃迁光学计量的受激拉曼损耗光谱仪。该仪器首次采用光学频率梳，实现了可重复且准确的频率轴校准。该方法的非线性使其能够利用近红外激光器探测基本跃迁；对于在中红外工作的吸收光谱仪而言，采用类似信噪比对这些跃迁进行探测将十分困难。选择SRS工作状态可带来极高的光谱保真度，因此该仪器也适用于分子线型的高精度测量，进而可用于碰撞研究。该光谱仪的计量学性能最近通过以下测量得到证明：

在4155 cm^{-1} 处对氢分子Q(1) 1-0谱线跃迁频率的测量，其准确度达到数个十亿分之一（$1.0 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1}），相较于当前实验和理论基准分别提高了10倍和2倍。只需进行少量技术改动，即更换泵浦激光器，便有望覆盖从50到5000 cm^{-1}、跨越两个数量级的频率范围，其中涵盖所有基频转动振动带以及纯转动带。

由于这是一种非线性光谱仪，其信号与激光强度和相互作用长度成正比，因此可以轻易预见，用空芯光子晶体光纤（HC-PCF）替换多通池将显著提升性能。在多通池中，有效相互作用长度可达数十米，同时光斑直径约为300 μm。空芯光子晶体光纤能够以小10倍的光斑尺寸提供相同的相互作用长度，因此可将强度提高100倍，进而使信噪比提高100倍。这非常适合在极低压力下[52] 或在适当的碰撞扰动体（例如氦、氩）[66] 稀释条件下进行测量，从而进一步降低最终跃迁频率的不确定度预算。光纤环境对于进入由壁面碰撞主导的碰撞机制也极具吸引力，这种机制能够显著简化将测得的谱线中心频率外推至零压力的过程。目前正在推进光谱仪的升级，以采用这种光纤方案。

参考文献

[1] G. L. Eesley，“相干拉曼光谱”，《定量光谱学与辐射传递杂志》，第22卷，第6期，第507–576页，1979年12月，doi: 10.1016/0022-4073(79)90045-1。[2] A. D. Devir，“通过间接测量受激拉曼增益确定绝对拉曼截面”，《应用物理学杂志》，第49卷，第6期，第3110–3113页，1978年6月，doi: 10.1063/1.325301。[3] D. Hanna、D. Pointer 和 D. Pratt，“氢、氘和甲烷中皮秒光脉冲的受激拉曼散射”，《*IEEE*量子电子学杂志》，第22卷，第2期，第332–336页，1986年2月，doi: 10.1109/JQE.1986.1072945。[4] A. Kazzaz、S. Ruschin、I. Shoshan 和 G. Ravnitsky，“甲烷中的受激拉曼散射——实验优化与数值模型”，《*IEEE*量子电子学杂志》，第30卷，第12期，第3017–3024页，1994年，doi: 10.1109/3.362703。[5] W. Stricker、M. Woyde、R. Lückerath 和 V. Bergmann，“高压燃烧中的温度测量”，《布恩森物理化学学会报告》，第97卷，第12期，第1608–1618页，1993年12月，doi: 10.1002/bbpc.19930971217。[6] M. Pealat、J. P. E. Taran、J. Taillet、M. Bacal 和 A. M. Bruneteau，“通过相干反斯托克斯拉曼散射测量低压氢等离子体中的振动态布居数”，《应用物理学杂志》，第52卷，第4期，第2687–2691页，1981年4月，doi: 10.1063/1.329075。[7] D. Robert、J. Bonamy、J. P. Sala、G. Levi 和 F. Marsault-Herail，“气体中振动相位弛豫的温度依赖性：在 H_2-稀有气体混合物中的应用”，《化学物理》，第99卷，第2期，第303–315页，1985年10月，doi: 10.1016/0301-0104(85)80127- 0。[8] D. Polli、V. Kumar、C. M. Valensise、M. Marangoni 和 G. Cerullo，“宽带相干拉曼散射显微术”，《激光与光子学评论》，第12卷，第9期，文章编号1800020，2018年9月，doi: 10.1002/lpor.201800020。

[9] G. J. Rosasco、A. D. May、W. S. Hurst、L. B. Petway 和 K. C. Smyth，“HD 的拉曼 Q 支展宽与位移”，《化学物理学杂志》，第90卷，第4期，第2115–2124页，1989年2月，doi: 10.1063/1.456005。[10] L. A. Rahn 和 G. J. Rosasco，“测量 H_2 Q (0–5) 跃迁从 295 到 1000 K 的密度位移”，《物理评论 A》（学院公园版），第41卷，第7期，第3698–3706页，1990年4月，doi: 10.1103/PhysRevA.41.3698。[11] L. A. Rahn、R. L. Farrow 和 G. J. Rosasco，“测量 H_2 Q (0–5) 拉曼跃迁从 295 到 1000 K 的自展宽”，《物理评论 A》（学院公园版），第43卷，第11期，第6075–6088页，1991年6月，doi: 10.1103/PhysRevA.43.6075。[12] P. M. Sinclair、P. Duggan、M. le Flohic、J. W. Forsman、J. R. Drummond 和 A. D. May，“纯 D_2 与 D_2–氦混合物中拉曼 Q 支的展宽和位移，I：实验结果及与理论的比较”，加拿大物理学杂志，第72卷，第11–12期，第885–890页，1994年11月，doi: 10.1139/p94-116。[13] P. M. Sinclair、P. Duggan、J. W. Forsman、J. R. Drummond 和 A. D. May，“D_2 与 D_2–氦混合物中拉曼 Q 支的展宽和位移，II：线型、拟合程序及密度非线性效应”，加拿大物理学杂志，第72卷，第11–12期，第891–896页，1994年11月，doi: 10.1139/p94-117。[14] W. K. Bischel 和 M. J. Dyer，“正常氢和仲氢 H_2,中 Q(1) 与 Q(0) 跃迁的拉曼线宽和线位移的温度依赖性”，《物理评论 A》（学院公园版），第33卷，第5期，第3113–3123页，1986年5月，doi: 10.1103/PhysRevA.33.3113。[15] J. Ph. Berger、R. Saint-Loup、H. Berger、J. Bonamy 和 D. Robert，“测量 H_2–稀有气体混合物中的振动谱线轮廓：确定线位移的速度依赖性”，《物理评论 A》（学院公园版），第49卷，第5期，第3396–3406页，1994年5月，doi: 10.1103/PhysRevA.49.3396。[16] P. M. Sinclair 等，“由高温下的速度依赖线型确定 N_2 扰动的 H_2 拉曼 Q 支的碰撞展宽和位移参数”，《物理评论 A》（学院公园版），第54卷，第1期，第402–409页，1996年7月，doi: 10.1103/PhysRevA.54.402。[17] J. D. Kelley 和 S. L. Bragg，“碰撞对氢分子振动光谱线型的影响”，《物理评论 A》（学院公园版），第34卷，第4期，第3003–3014页，1986年10月，doi: 10.1103/PhysRevA.34.3003。[18] X. Michaut、R. Saint-Loup、H. Berger、M. L. Dubernet、P. Joubert 和 J. Bonamy，“自扰动及受氦扰动的 H_2 纯转动跃迁研究。I. 测量、建模与量子计算”，《化学物理学杂志》，第109卷，第3期，第951–961页，1998年7月，doi: 10.1063/1.476638。[19] M. P. le Flohic、P. Duggan、P. M. Sinclair、J. R. Drummond 和 A. D. May，“室温下 H_2 的纯转动拉曼谱线 S_0 (J=0–4) 的碰撞展宽与位移”，加拿大物理学杂志，第72卷，第5–6期，第186–192页，1994年5月，doi: 10.1139/p94-029。[20] R. L. Farrow 和 G. O. Sitz，“相干反斯托克斯拉曼光谱研究

of

氢的各向异性振动跃迁”，《美国光学学会杂志*B*辑》，第6卷，第5期，第865页，1989年5月，doi：10.1364/JOSAB.6.000865。[21] P. M. Sinclair、P. Duggan、J. R. Drummond 和 A. D. May，“室温下 D_2 拉曼*Q*支退偏振分量的展宽与位移”，加拿大物理学杂志，第73卷，第7–8期，第530–536页，1995年7月，doi：10.1139/p95-077。

[22] C. Schwartz 和 R. J. le Roy，“双原子氢所有同位素的非绝热本征值和绝热矩阵元”，分子光谱学杂志，第121卷，第2期，第420–439页，1987年2月，doi：10.1016/0022-2852(87)90059-2。[23] D. A. Shapiro、R. Ciurylo、R. Jaworski 和 A. D. May，“采用速度依赖展宽和迪克收窄对谱线线型进行建模”，加拿大物理学杂志，第79卷，第10期，第1209–1222页，2001年10月，doi：10.1139/p01-080。[24] J. Komasa、K. Piszczatowski、G. Łach、M. Przybytek、B. Jeziorski 和 K. Pachucki，“氢分子转振光谱中的量子电动力学效应”，化学理论与计算杂志，第7卷，第10期，第3105–3115页，2011年10月，doi：10.1021/ct200438t。[25] E. J. Salumbides 等，“用于约束质子与电子质量比时间变化的 H_2 莱曼线和维尔纳线实验室测量值的改进”，物理评论快报，第101卷，第22期，第223001页，2008年11月，doi：10.1103/PhysRevLett.101.223001。[26] E. J. Salumbides、J. C. J. Koelemeij、J. Komasa、K. Pachucki、K. S. E. Eikema 和 W. Ubachs，“分子精密测量对第五种力的限制”，物理评论D，第87卷，第11期，第112008页，2013年6月，doi：10.1103/PhysRevD.87.112008。[27] E. J. Salumbides、A. N. Schellekens、B. Gato-Rivera 和 W. Ubachs，“精密分子光谱学对额外维度的约束”，新物理学杂志，第17卷，第3期，第033015页，2015年3月，doi：10.1088/1367-2630/17/3/033015。[28] W. Ubachs、J. C. J. Koelemeij、K. S. E. Eikema 和 E. J. Salumbides，“氢光谱学揭示的标准模型之外的物理学”，分子光谱学杂志，第320卷，第1–12页，2016年2月，doi：10.1016/j.jms.2015.12.003。[29] J. Komasa、M. Puchalski、P. Czachorowski、G. Łach 和 K. Pachucki，“通过非绝热微扰理论计算氢分子的转振能级”，《物理评论 A》（学院公园版），第100卷，第3期，第032519页，2019年9月，doi：10.1103/PhysRevA.100.032519。[30] M. L. Niu、E. J. Salumbides、G. D. Dickenson、K. S. E. Eikema 和 W. Ubachs，“H_2, HD 和 D_2,中 X1Σg+、v=0→1(J=0–2) 转振分裂的精密光谱学”，分子光谱学杂志，第300卷，第44–54页，2014年6月，doi：10.1016/j.jms.2014.03.011。[31] S. L. Bragg、W. H. Smith 和 J. W. Brault，“H_2 四极谱中的谱线位置和强度”，天体物理学杂志，第263卷，第999页，1982年12月，doi：10.1086/160568。[32] A. Fast 和 S. A. Meek，“D_2 S_1(0)振动跃迁频率的精密测量”，分子物理学，2021年11月，doi：10.1080/00268976.2021.1999520。[33] D. Romanini、I. Ventrillard、G. Méjean、J. Morville 和 E. Kerstel，“腔增强吸收光谱学简介”，2014年，第1–60页。doi：10.1007/978-3-642-40003-2_1。[34] S. Kassi 和 A. Campargue，“通过腔衰荡光谱在1.45至1.33 μm范围内测量 HD 第一泛音带的电四极和电偶极跃迁”，分子光谱学杂志，第267卷，第1–2期，第36–42页，2011年5月，doi：10.1016/j.jms.2011.02.001。[35] S. Kassi、A. Campargue、K. Pachucki 和 J. Komasa，“D 2 的吸收光谱：对1.7 μm附近（2–0）谱带进行超灵敏腔衰荡光谱测量，并给出截至24000 cm^{-1}的精确从头算谱线表”，《化学物理学杂志》，第136卷，第18期，第184309页，2012年5月，doi：10.1063/1.4707708。

[36] A. Campargue、S. Kassi、K. Pachucki 和 J. Komasa，“H_2吸收光谱：(2-0)谱带的 CRDS 测量、文献数据综述及截至 35000 cm^{-1} 的高精度从头算谱线表”，《物理化学化学物理》，第 14 卷，第 2 期，第 802–815 页，2012 年，doi: 10.1039/C1CP22912E。[37] D. Mondelain、S. Kassi、T. Sala、D. Romanini、D. Gatti 和 A. Campargue，“通过频率梳辅助腔衰荡光谱，以亚兆赫精度测量 D_2 的 S(2) 2–0 跃迁频率”，分子光谱学杂志，第 326 卷，第 5–8 页，2016 年 8 月，doi: 10.1016/j.jms.2016.02.008。[38] E. Fasci、A. Castrillo、H. Dinesan、S. Gravina、L. Moretti 和 L. Gianfrani，“1.38μm 处氢氘分子的精密光谱学”，《物理评论 *A*》（学院公园版），第 98 卷，第 2 期，文章编号 022516，2018 年 8 月，doi: 10.1103/PhysRevA.98.022516。[39] P. Wcisło 等，“用于基础研究的高精度氘光谱学”，《定量光谱学与辐射传递杂志》，第 213 卷，第 41–51 页，2018 年 7 月，doi: 10.1016/j.jqsrt.2018.04.011。[40] D. Mondelain、S. Kassi 和 A. Campargue，“(2-0) 谱带中的跃迁频率 o

f

D_2 具有兆赫精度”，《分子光谱学与辐射传输杂志》，第 253 卷，页码 107020，2020 年 9 月，doi: 10.1016/j.jqsrt.2020.107020.[41] S. Wójtewicz 等，“精确氘光谱学及其与从头算计算的比较”，《物理评论 *A*》（学院公园版），第 101 卷，第 5 期，页码 052504，2020 年 5 月，doi: 10.1103/PhysRevA.101.052504.[42] M. Zaborowski 等，“用于精确检验分子量子电动力学的超高精细度腔增强光谱学”，《光学快报》，第 45 卷，第 7 期，页码 1603，2020 年 4 月，doi: 10.1364/OL.389268.[43] P. Wcisło 等，“在 HITRAN 数据库中实现非 Voigt 线型：H_2 案例研究”，《分子光谱学与辐射传输杂志》，第 177 卷，页码 75–91，2016 年 7 月，doi: 10.1016/j.jqsrt.2016.01.024.[44] P. Wcisło、I. E. Gordon、C.-F. Cheng、S.-M. Hu 和 R. Ciuryło，“限制 H_2,多普勒限光谱学精度的碰撞诱导线型效应”，《物理评论 *A*》（学院公园版），第 93 卷，第 2 期，页码 022501，2016 年 2 月，doi: 10.1103/PhysRevA.93.022501.[45] M. Konefał、M. Słowiński、M. Zaborowski、R. Ciuryło、D. Lisak 和 P. Wcisło，“对 Hartmann–Tran 线型进行解析函数修正，以更可靠地表示 Dicke 窄化分子光谱”，《分子光谱学与辐射传输杂志》，第 242 卷，页码 106784，2020 年 2 月，doi: 10.1016/j.jqsrt.2019.106784.[46] J. Tennyson 等，“用于表示高分辨率光谱跃迁的推荐孤立谱线线型（IUPAC 技术报告）”，《纯粹与应用化学》，第 86 卷，第 12 期，页码 1931–1943，2014 年 12 月，doi: 10.1515/pac-2014-0208.[47] M. Słowiński 等，“H_2-He 碰撞：从头算理论与腔增强光谱相结合”，《物理评论 *A*》（学院公园版），第 101 卷，第 5 期，页码 052705，2020 年 5 月，doi: 10.1103/PhysRevA.101.052705.[48] R. Z. Martínez、D. Bermejo、F. Thibault 和 P. Wcisło，“利用受激拉曼光谱检验 D_2-He 基准体系的从头算量子散射计算”，《拉曼光谱学杂志》，第 49 卷，第 8 期，页码 1339–1349，2018 年 8 月，doi: 10.1002/jrs.5391。

[49] A. Fast 和 S. A. Meek，“对氢氘分子基频带转动振动跃迁的亚 ppb 测量”，物理评论快报，第 125 卷，第 2 期，页码 023001，2020 年 7 月，doi: 10.1103/PhysRevLett.125.023001.[50] F. M. J. Cozijn、P. Dupré、E. J. Salumbides、K. S. E. Eikema 和 W. Ubachs，“用于检验基础物理的氢氘分子亚多普勒频率计量学”，物理评论快报，第 120 卷，第 15 期，页码 153002，2018 年 4 月，doi: 10.1103/PhysRevLett.120.153002.[51] L.-G. Tao 等，“通过氢氘分子的兰姆凹陷测量确定质子-电子质量比”，物理评论快报，第 120 卷，第 15 期，页码 153001，2018 年 4 月，doi: 10.1103/PhysRevLett.120.153001.[52] S. Kassi、C. Lauzin、J. Chaillot 和 A. Campargue，“通过 80 K 下的多普勒光谱学测定氢氘分子的 (2–0) *R* (0) 和 *R* (1) 跃迁频率，达到 10^{-10} 相对准确度”，《物理化学化学物理》，第 24 卷，第 38 期，页码 23164–23172，2022 年，doi: 10.1039/D2CP02151J.[53] A. Castrillo、E. Fasci 和 L. Gianfrani，“氢氘分子的多普勒限精密光谱学 a

t

1.4μm：R(1)中心频率的改进测定，”《物理评论 *A*》（学院公园版），第103卷，第2期，页码022828，2021年2月，doi：10.1103/PhysRevA.103.022828.[54] F. M. J. Cozijn、M. L. Diouf、V. Hermann、E. J. Salumbides和W. Ubachs，“通过振动饱和光谱学测得的氢氘分子转动能级间隔，”《物理评论 *A*》（学院公园版），第105卷，第6期，页码062823，2022年6月，doi：10.1103/PhysRevA.105.062823.[55] M. L. Diouf、F. M. J. Cozijn、B. Darquié、E. J. Salumbides和W. Ubachs，“氢氘分子饱和光谱中的兰姆凹陷和兰姆峰，”《光学快报》，第44卷，第19期，页码4733，2019年10月，doi：10.1364/OL.44.004733.[56] T.-P. Hua、Y. R. Sun和S.-M. Hu，“在1.4μm氢氘分子腔增强饱和光谱中观测到的类色散线型，”《光学快报》，第45卷，第17期，页码4863，2020年9月，doi：10.1364/OL.401879.[57] Y.-N. Lv 等，“与远程跃迁发生干涉导致的类法诺共振，”物理评论快报，第129卷，第16期，页码163201，2022年10月，doi：10.1103/PhysRevLett.129.163201.[58] K.-F. Lai 等，“含氘氢分子基本振动频率的精密测量：T_2, 氘氘分子、氢氘分子，”《物理化学化学物理》，第22卷，第16期，第8973–8987页，2020年，doi：10.1039/D0CP00596G.[59] F. Thibault、R. Z. Martínez、D. Bermejo和P. Wcisło，“氦中氢氘分子首批转动谱线的线型参数，” *Mol Astrophys*，第19卷，页码100063，2020年6月，doi：10.1016/j.molap.2020.100063.[60] L. A. Rahn和R. E. Palmer，“采用逆拉曼光谱学研究高温下的氮气自展宽，”《美国光学学会杂志*B*辑》，第3卷，第9期，页码1164，1986年9月，doi：10.1364/JOSAB.3.001164.[61] A. Owyoung，“使用连续波激光源的相干拉曼增益光谱学，” *IEEE JQuantum Electron*，第14卷，第3期，第192–203页，1978年3月，doi：10.1109/JQE.1978.1069760.[62] G. J. Rosasco和W. S. Hurst，“相位调制受激拉曼光谱学，”《美国光学学会杂志*B*辑》，第2卷，第9期，页码1485，1985年9月，doi：10.1364/JOSAB.2.001485。

[63] J. W. Forsman、P. M. Sinclair、P. Duggan、J. R. Drummond和A. D. May，“用于谱线线型研究的高分辨率拉曼增益光谱仪，”加拿大物理学杂志，第69卷，第5期，第558–563页，1991年5月，doi：10.1139/p91-092.[64] M. Lamperti 等，“受激拉曼散射计量学，”2022年7月，doi：10.48550/arXiv.2207.03998.[65] J. B. McManus、P. L. Kebabian和M. S. Zahniser，“用于长光程光谱学的像散镜多通吸收池，”应用光学，第34卷，第18期，页码3336，1995年6月，doi：10.1364/AO.34.003336.[66] E. A. Serov 等，“CO-Ar碰撞：从头算模型在宽压力范围内与实验光谱的符合度达到亚百分比水平，”*J Quant Spectrosc Radiat Transf*，第272卷，页码107807，2021年9月，doi：10.1016/j.jqsrt.2021.107807。