

密封式激光喇曼散射样品池

罗太昭 周达君 李先枢 蔡茂略

(中山大学物理系)

提要: 本文研究了密封式激光喇曼散射样品池, 为激光喇曼散射光谱工作提供一个高效率样品池。这种样品池的效率比普通形式样品池高约 100 倍, 效率的高低主要取决于反射镜的反射率。实验结果和理论计算相一致。

A sealed laser Raman scattering sample cell

Luo Taizhao, Zhou Dajun, Li Xianshu, Cai Maohue

(Department of Physics, Zhongshan University)

Abstract: An efficient sealed sample cell for laser Raman scattering spectrum is described. It's efficiency is about 100 times higher than that of the common cell and the experimental results are in agreement with those of computation.

由于激光所具有的特性, 利用激光作为光源来获得喇曼光谱, 显示出许多优点。激光的特性之一是它的方向性好, 这就可以利用它的多次反射来提高喇曼散射的作用, 增强散射光的强度^[1, 2], 从而可大大地缩短喇曼光谱的作用时间。本文对密封形式的多次反射激光喇曼散射样品池进行了研究。

在密封式样品池的研究中, 我们除了利用高反射率的反射镜对激励的激光束进行多次反射, 来增加喇曼散射作用的有效长度外, 为了尽可能地收集样品池内所有的散射光, 在密封式样品池的各面采用加反射镜的办法, 使散射光经反射后射入接收器中, 提高所接收到的散射光的强度。图 1 为密封式样品池在激光束照射下的情况。

下面理论分析密封式样品池中激光喇曼散射光强度的提高。

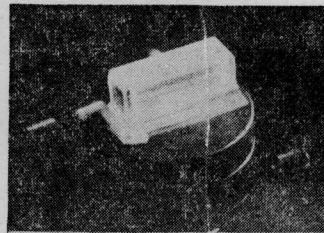


图 1

图 2 是普通形式和密封形式样品池中喇曼散射作用的示意图。图 2(b) 中激励光在两近于平行的反射镜 M_1 和 M_2 之间多次反射, 散射光经聚光镜 L 聚集后投射入接收器中。

I. 对于普通形式的单次作用样品池 [图 2(a)]

接收器所收集的喇曼散射光的光通量 Φ_1 为:

$$\Phi_1 = \sigma N \Phi_0 H \Omega \quad (1)$$

收稿日期: 1981 年 5 月 13 日。

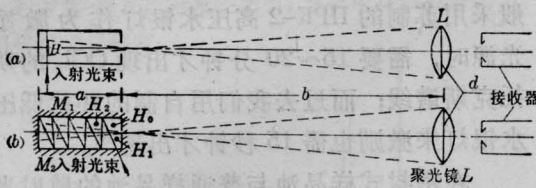


图 2

式中 σ 为样品的喇曼散射截面(单位为厘米·弧度⁻¹); N 为样品分子的密度(单位为厘米⁻³); Φ_0 为入射光射到样品上的光通量; H 为喇曼散射作用的有效长度(单位为厘米); Ω 为散射光对聚光镜 L 所张的立体角(单位为弧度)。

II. 对密封形式多次反射样品池[图 2(b)]

激光束在两近于平行的反射镜 M_1 和 M_2 之间多次反射,使喇曼散射作用的有效长度显著增加,加上密封式样品池其他面对喇曼散射光的反射作用,故经聚光镜收集而投射到接收器的喇曼散射光的光通量 Φ_k (除了第一次是激励光直接的喇曼散射作用外,还有激励光的 $k-1$ 反射光所产生的喇曼散射作用)应为:

$$\begin{aligned} \Phi_k &= A(\sigma N \Phi_0 H_0 \Omega + \sigma N \Phi_0 R H_1 \Omega \\ &\quad + \dots + \sigma N \Phi_0 R^{k-1} H_{k-1} \Omega) \\ &= A \sigma N \Phi_0 \Omega \sum_{n=1}^k H_{n-1} R^{n-1} \end{aligned} \quad (2)$$

式中, R 为反射镜 M_1 和 M_2 的反射率; H_n 为第 n 次反射光束的喇曼散射有效长度,由于激光束的发散角很小,在我们的实验条件中对氩离子激光器和氩-氟激光器,激光束的发散角约为 3 分,故激光束在样品池中多次反射后光束的半径基本上可认为是不变的; k 为激光束在样品池中的有效反射次数; A 为密封式样品池收集散射光的总效率,它与样品池各面对散射光的反射率及与样品池的安装和调节条件有关,它的大小可由实验来确定。

由图 2(b) 可看出,激光束在反射镜 M_1

和 M_2 中的反射次数 k 是由反射镜的反射率 R 所决定的。如果以激光束经多次反射后的强度降低为原来的 10% 为界限来考虑,激光束的有效反射次数 K 随反射率 R 增加的值列于表 1 中。可知当反射镜的反射率 R 能达到 99% 以上时,激光束的反射次数是相当多的,这就有可能使整个样品池都产生喇曼散射作用,大大地提高喇曼散射光的强度。加上密封式样品池各面的反射作用,使样品池中的散射光有效地收集于接收器中,故接收器中所收集到的散射光就大大地强于普通样品池。

表 1

反射率 R	80%	90%	95%	96%	97%	98%	99%	99.5%
反射次数 k	10	22	45	56	76	114	227	454

当激光束于密封式样品池中多次反射,并激励光充满整个样品池时,由图 2 和式 (1)、(2) 可得到接收器所收集到的散射光在密封式样品池和普通样品池情况下光通量之比值为:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_k}{\Phi_1} &= \frac{A \sigma N \Phi_0 \Omega \sum_{n=0}^{k-1} H_n R^n}{\sigma N \Phi_0 \Omega H} \\ &= A \frac{\sum_{n=0}^{k-1} H_n R^n}{H} \end{aligned}$$

从图 2 中可见, H 为普通样品池中喇曼散射的有效长度,它为: $H = \frac{d}{b} a$; 而 H_n 为密封式样品池中第 n 次反射光的喇曼散射的有效长度,当样品池中反射光束密集排列时,从图 2(b) 中可知, $H_n = (1+2n)r \frac{d}{b}$ 。其中, r 为激光束的半径(单位为厘米); d 为聚光镜 L 的通光口径; b 是样品池的出光狭缝到聚光镜 L 的距离; a 为样品池的长度(单位为厘米)。在我们的实验装置中, $b=22$ 厘米, $a=5$ 厘米, $d=3.2$ 厘米, $r=0.1$ 厘米。

所以,得到两种样品池的光通量比为:

$$\frac{\Phi_k}{\Phi_1} = A \frac{r}{a} \sum_{n=1}^k [1 + 2(n-1)] R^{n-1}$$

$$= A \frac{r}{a} \left\{ \frac{1-R^{k-1}}{1-R} + \frac{2}{\ln R} \left[R^{k-1} (k-1 + \frac{1}{\ln R}) + \frac{1}{\ln R} \right] \right\} \quad (3)$$

在我们所制作的密封式样品池中, 采用涂镀 ZnS-MgF₂ 的多层介质膜作为激光束的多次反射镜 (通常的反射率为 97~99%), 用涂镀金属膜作为样品池其他各面的反射镜 (一般反射率为 80~90%)。

我们的实验装置, 原理图如图 2(b) 所示, 使用 1958 年出厂的蔡司大型三棱镜摄谱仪中焦距装置为接收系统, 用照相法, 采用 ILFORD HP-3 光谱板 (光谱板的 ASA 为 400) 为接收元件。普通样品池和密封式样品池用相同的长度 (都为 5 厘米), 聚光镜采用 $f=77$ 毫米的透镜。实验测得密封式样品池的总收集效率 A 为 3。

图 3 为用 20 毫瓦的 He-Ne 激光激励的 CCl₄ 喇曼光谱图, 其中 (a) 为用普通样品池得到的, 曝光时间分别为 32、16、8、4、2、1 分钟; (b) 为用密封式样品池得到的, 曝光时间分别为 128、64、32、16、8、4、2、1 秒钟。在实验中得到采用密封式样品池, 在上述的实验条件下, 用 20 毫瓦 He-Ne 激光激励 CCl₄ 样品达到曝光时间为 1 秒钟, 在感光板上观察到 CCl₄ 喇曼光谱的斯托克斯谱线。一

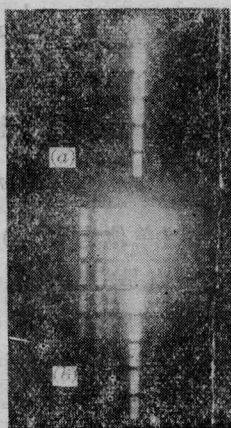


图 3

般采用苏制的 ИРК-2 高压水银灯作为激励光源时, 需要 15~20 分钟才出现 CCl₄ 的斯托克斯谱线; 而过去我们用自制的环状低压水银灯来激励也需 15 秒钟才出现^[3]。

在密封式样品池与普通样品池的散射光强度对比实验中 (实验装置如图 2(b) 所示), 用 20 毫瓦的 He-Ne 激光作为激励光源, 样品池的长度均采用 5 厘米。得到的 CCl₄、C₆H₆ 样品的实验结果和根据式 (3) 计算的理论值列于表 2 中。显然, 在采用密封式样品池时, 当多次反射镜的反射率为 97~99%, 其他各面的反射率为 80% 情况下, 密封式样品池比普通样品池效率可提高 60~190 倍。若采用 500 毫瓦的 Ar⁺ 激光来激励, 只需几秒钟就能达到喇曼光谱定量测量的要求。

表 2

R	97%	98%	98.5%	99%
理论计算值 $\frac{\Phi_k}{\Phi_1}$	75	115	160	250
实验结果 $\frac{\Phi_k}{\Phi_1}$	60	100	130	190

如果密封式样品池各反射镜的反射率能进一步提高, 特别是多次反射镜的反射率能达到 99.5% 以上, 那么喇曼散射光的强度可提高得相当大, 就可大大地缩短喇曼作用的时间, 这点对容易热解和光解的物质, 及其有关的化学反应和生物及生理过程的激光喇曼光谱研究工作是特别有用的。因为对这类工作虽也可用较大功率的激光来激励, 但容易引起有关物质的离解; 而采用密封式样品池就能使用低功率激光来激励, 并能达到用相当短的时间得到所希望的喇曼光谱数据, 从而保证有关物质完整无损。当然, 为有效地提高密封式样品池的作用, 除了要尽量提高各反射镜的反射率外, 样品池的制作工艺也应相当讲究。

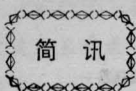
密封式样品池的使用期限与反射镜的膜层镀制质量有直接的关系, 对于高质量的反

射膜,样品池可使用很久,故若采用硬质多层介质膜(ZrO_2-SiO_2),可提高样品池的使用寿命。

我们所进行的密封式样品池的激光喇曼光谱实验装置的特点是:设备简单、效率高,对一般的实验室条件都能进行,并且它不仅对激光喇曼光谱研究有效,而且对有些激光受激喇曼、激光共振喇曼工作也可使用。

参 考 文 献

- [1] A. Weber *et al.*; *JOSA*, 1967, 57, 19.
- [2] П. А. Апанасевич, В. А. Орлович; *Квантовая электроника и лазерная спектроскопия*, 1974, 252~274.
- [3] 中山大学科学交流资料;“环状低压水银灯试制及其性能研究”(1965)。



八省激光医用讲习班在大连市举行

为推广和交流激光先进技术,大连市科委情报处、大连市激光医学应用情报站于1981年10月8日到10月18日在大连市举办了有八个省(四川、江苏、河南、河北、山东及东北三省)计24个城市的省市一级医院及八所高等医学院校参加的激光技术医学应用讲习班,共120余人参加了学习和讲演。

在会议期间进行了座谈,大家一致认为本次讲

习班对推动东北地区激光医学应用和发展有一定促进作用。为适应四化建设需要,迫切希望成立东北地区激光应用情报网站组织,便于和全国联系交流。为此经过协商讨论,成立了东北地区激光医学应用情报网站筹备小组,预计在1982年适当时间正式成立,筹备小组联系单位设在大连市科委情报处。

(庄世璋)

湖南省举行第一届激光年会

1981年9月26日至29日,湖南省激光学会在长沙召开了第一届激光年会。来自各有关科研院所、大专院校、工矿企业,以及工、农、医卫各条战线的代表共八十余人参加了会议。会议共收集到激光论文五十余篇,其中在大会上宣读的有十六篇,经过理事会评选出较好的论文有十三篇。这些论文当中,大部分是根据我省工、农、医实际需要而提出来的,例如在激光农业应用研究方面,我省激光协作组报告了他们初步选育出的一批比较有发展前途的优良品系;在医疗方面,省人民医院对He-Ne激光治疗黄

斑裂孔合并视网膜脱离的机理进行了探讨。此外,也有些报告还结合当前工农业生产需要和推广应用激光器中存在的若干问题,提出了一些有参考价值的论文。如灵敏度达到 $0.01''$ 的激光小角度测量仪;激光扫描测径仪;He-Ne激光稳流稳压电源;激光光电分选机;激光双稳态器件综述;如何提高He-Ne激光器在野外工作条件下的可靠性;波导染料激光器,以及适用于教学用的激光全息摄影仪等。

(湖南省情报所 周汉兴)