

液芯光纤共振拉曼光谱*

高淑琴** 里佐威 李继男 张伟
(吉林大学物理系 长春 130023)

提要 在液芯光纤内产生共振拉曼效应, 可以提高拉曼光谱强度 10^9 倍。用 514.5 nm 波长、0.80 mW 激光, 1.44 m 光纤和 60 mW 激光, 2.23 m 光纤分别获得了浓度为 2×10^{-9} mol/L 和 9.6×10^{-12} mol/L 的 β -胡罗卜素在 CS₂ 中的光纤共振喇曼光谱。实验中发现, 低浓度下 β -胡罗卜素拉曼光谱频移发生变化, 并且, 随着浓度的降低, 其频移变化增大。

关键词 液芯光纤, 共振拉曼光谱, 频移

1 引 言

研究表明, 利用液芯光纤技术可以提高拉曼光谱强度 10^3 倍^[1]。共振拉曼效应可以提高拉曼光谱强度 10^6 倍^[2]。因而, 在液芯光纤内产生共振拉曼效应可以提高拉曼光谱强度 10^9 倍。

当液芯光纤内液体或溶于液体的样品有光谱吸收峰时, 我们以波长在吸收峰之内的激光入射该光纤, 则在光纤内可以产生共振拉曼效应。当光纤损耗小于共振拉曼增益时, 被激发的喇曼光可以在光纤内的传播中不断地被加强, 而获得“放大”的共振拉曼光谱。我们进行了液芯光纤共振拉曼光谱的实验研究。获得了 β -胡罗卜素在 CS₂ 中不同浓度下的光纤共振喇曼光谱。

2 获得最大光纤共振拉曼光谱强度的最佳光纤长度

激光入射光纤, 液芯光纤内被激发的拉曼光在传播中不断地被加强。由于光纤可以很长, 拉曼光在光纤内的传播中得到“放大”。但是拉曼光和泵浦光也不断被光纤所损耗。因而, 要获得最大的拉曼光谱强度, 光纤必定存在着一个最佳长度 L 。

泵浦激光入射光纤并在光纤内传播, 当忽略受激效应时, 在长度为 x 处, dx 长度内的喇曼光谱线强度为

$$dI_R(x) = GI dx - \alpha_i I_R(x) d(x) \quad (1)$$

式中 G 为拉曼增益系数, 它与样品的浓度、泵浦激光、拉曼光的频率有关。 α_i 为光纤对喇曼光的衰减系数。 I 为泵浦激光在 x 处的光强度,

* 国家自然基金委资助项目。

** 吉林工业大学。

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2)$$

I_0 为激光入射在光纤长度 $x_0 = 0$ 处的光强度, α 为光纤对泵浦光的损耗系数。由(1)和(2)式得

$$dI_R(x) = GI_0 \exp(-\alpha x) dx - \alpha_i I_R(x) dx \quad (3)$$

入射激光在 $x = 0$ 处的激发拉曼光强度为 0, 即

$$I_R(x)_{x=0} = 0 \quad (4)$$

解微分方程(3)式, 利用(4)式的边值条件可得

$$I_R(x) = GI_0(\alpha - \alpha_i)^{-1} [\exp(-\alpha_i x) - \exp(-\alpha x)] \quad (5)$$

对(5)式求极值, 令 $dI_R/dx = 0$, 可得光纤最佳长度 $L = \ln(\alpha/\alpha_i)/(\alpha - \alpha_i)$ 。当光纤内样品浓度很低时, α_i, α 随波长变化较小。利用 $\alpha_i \rightarrow \alpha$ 时 L 的极限来代替 L 值: $L = 1/\alpha$, 这里 α 为光纤对泵浦光的损耗, 在我们研究的低浓度样品情况下, α 主要来源为空心光纤的几何缺欠造成的损耗。

3 实验和结果

用优质石英制成内径为 3 mm, 外径为 9 mm 的空心石英管, 再拉制成内径为 $200 \mu\text{m}$ 的空心石英光纤(毛细管), 外涂硅橡胶或环氧树脂, 以使其柔软、不易折断。将 β -胡萝卜素溶于 CS_2 中, 配制成不同浓度溶液, 充入不同长度的空心光纤。光纤两端用特制封头封住, 以防液体流淌。用 Ar 离子激光器作为泵浦光源, 用 Spex 1403 拉曼系统接收拉曼信号, 激光束经过透镜聚焦后入射光纤一端, 在光纤另一端接收拉曼散射光。我们用不同长度的光纤、不同功率的激光获得了不同浓度下的 β -胡萝卜素在 CS_2 中的光纤共振拉曼光谱。用 0.8 mW 激光和 1.44 m 长光纤获得了较丰富的共振拉曼光谱。用 60 mW 激光和 2.23 m 长光纤获得 $9.6 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 低浓度的 β -胡萝卜素拉曼光谱(图 1)。实验中发现, 低浓度下 β -胡萝卜素拉曼光谱频移发生变化。并且随着浓度的降低, 频移变化变大, 当浓度为 $4.8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 时, 1520 cm^{-1} 线频移变化为 10 cm^{-1} (图 2)。

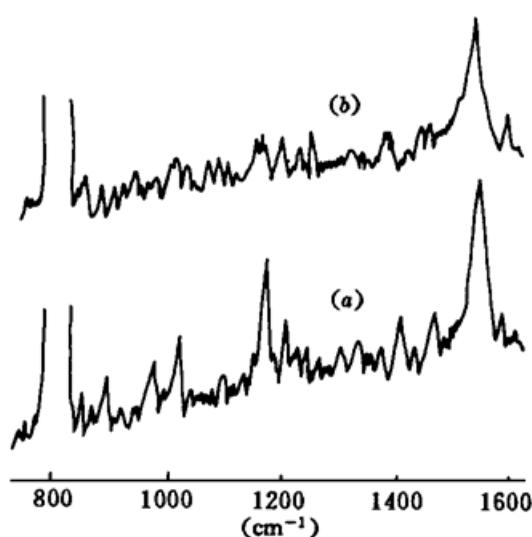
图 1 β -胡萝卜素在 CS_2 中的光纤共振拉曼光谱,

泵浦激光波长 514.5 nm

(a) 用 1.44 m 光纤、0.80 mW 激光获得的浓度为 $2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 时的拉曼光谱; (b) 用 2.23 m 光纤、60 mW 激光获得的浓度为 $9.6 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 时的拉曼光谱

Fig. 1 The resonance Raman spectra of β -carotene in CS_2 generated in liquid core optical fiber. The excitation wavelength is 514.5 nm

- (a) The optical fiber length: 1.44 m, the laser power: 0.80 mW, the concentration of β -carotene in CS_2 : $2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$;
- (b) The optical fiber length: 2.23 m, the laser power: 60 mW, the concentration of β -carotene in CS_2 : $9.6 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$



4 结 论

液芯光纤可能产生共振拉曼效应, 这一方法可以大大提高拉曼光谱的强度。我们在 CS_2 中用小功率激光就获得了较低浓度下($2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$) β -胡萝卜素丰富的拉曼光谱, 这用普通

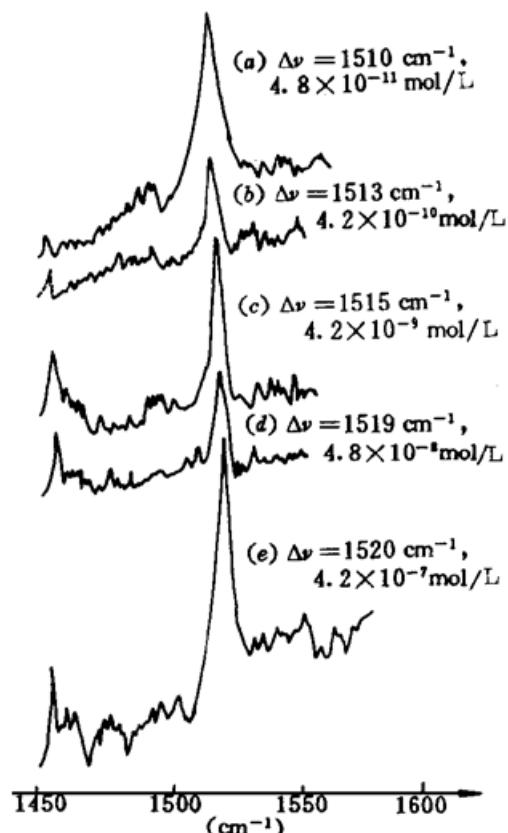


图 2 β -胡萝卜素在 CS_2 中的 1520 cm^{-1} 拉曼线在低浓度下的频移

- (a) 频移 $\Delta\nu = 1510 \text{ cm}^{-1}$, 浓度 $4.8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$;
- (b) 频移 $\Delta\nu = 1513 \text{ cm}^{-1}$, 浓度 $4.2 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$;
- (c) 频移 $\Delta\nu = 1515 \text{ cm}^{-1}$, 浓度 $4.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$;
- (d) 频移 $\Delta\nu = 1519 \text{ cm}^{-1}$, 浓度 $4.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$;
- (e) 频移 $\Delta\nu = 1520 \text{ cm}^{-1}$, 浓度 $4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

Fig. 2 The shifts of the 1520 cm^{-1} Raman lines of β -carotene in CS_2 in low concentration

- (a) $\Delta\nu = 1510 \text{ cm}^{-1}$, $4.8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$;
- (b) $\Delta\nu = 1513 \text{ cm}^{-1}$, $4.2 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$;
- (c) $\Delta\nu = 1515 \text{ cm}^{-1}$, $4.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$;
- (d) $\Delta\nu = 1519 \text{ cm}^{-1}$, $4.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$;
- (e) $\Delta\nu = 1520 \text{ cm}^{-1}$, $4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

共振方法是根本得不到的。实验中发现 β -胡萝卜素在低浓度下拉曼光谱频移发生变化，并随浓度降低频移变化加大。这说明 β -胡萝卜素在 CS_2 中随浓度降低其分子振动发生变化。

这一技术拓宽了液芯光纤的应用范围，为痕量分析、液体环境下微量分子运动状态研究、生物分子(酶分子)结构研究提供了一种新的实验方法。

参 考 文 献

- 1 里佐威等. 液芯光纤拉曼光谱的研究. 光学学报, 1991, 11(9) : 786~ 789
- 2 郑顺璇. 激光拉曼光谱学(第一版). 上海: 上海科学出版社, 1985, 99

Resonance Raman Spectra in Liquid-core Optical Fiber

Gao Suqin Li Zouwei Li Jinan Zhang Wei

(Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract The resonance Raman effect is produced in a liquid-core optical fiber. The Raman spectra intensity can be increased by 10^9 times. The resonance Raman spectrum of β -carotene in CS_2 has been obtained. The concentration is $9.6 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$. The laser power is 60 mW. The optical fiber length is 2.23 m, the inside diameter of the hollow core optical fiber is $200 \mu\text{m}$. In experiment we have found that frequency deviation of Raman spectra shifts when the concentration of β -carotene in CS_2 is lower.

Key words liquid-core optical fiber, resonance Raman spectra, frequency deviation