

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0107-03

增强圆形谐振腔中弱增益拉曼模式的 受激拉曼散射光谱

杨 睿, 王亚丽, 陈天江, 江楠, 普小云
(云南大学物理系, 云南 昆明 650091)

摘要 在悬垂液滴构成的圆形谐振腔中,用若丹明-640 染料的激光增益增强了弱增益拉曼模式的受激拉曼散射(SRS)强度。在获得最佳染料浓度和抽运强度后,将这种方法用于探测二元混合物形成的悬垂液滴中的少量化合物,并把此少量化合物(乙醇溶液中的甲醇、水溶液中的乙醇)在悬垂液滴中的 SRS 探测极限提高了近一个数量级。悬垂液滴光滑的荧光和激光光谱曲线,避免了从荧光和激光光谱中分辨 SRS 谱线的困难。

关键词 激光光谱学; 受激拉曼散射; 染料激光增益; 悬垂液滴; 二元混合物

中图分类号 O641

文献标识码 A

Enhancement of Stimulated Raman Scattering of Weak-Gain Raman Modes in Circular Cavity

YANG Rui, WANG Ya-li, CHEN Tian-jiang, JIANG Nan, PU Xiao-yun
(Department of Physics, Yunnan University, Kunming, Yunnan 650091, China)

Abstract The enhancement of stimulated Raman scattering (SRS) of weak-gain Raman modes is demonstrated in pendant drops by overlapping the Stokes of the Raman modes with Rhodamine 640 dye gain profile. After obtaining the optimal dye concentration and the pumping intensity, the technique is used to investigate the minority species in binary mixture pendant drops. The limit of detectable concentration for the minority species, methanol in methanol-ethanol and ethanol in ethanol-water mixtures, is greatly reduced.

Key words laser spectroscopy; SRS; dye laser gain; pendant drop; binary mixture

1 引言

自发拉曼散射是一个弱光的自发辐射过程,需要用时间积分方法才能获得信噪比较高的拉曼光谱。与自发拉曼散射相比,SRS 则具有强光辐射的优点,因此在分析快速变化过程时具有应用前景。然而,SRS 光谱通常是拉曼活性模式中散射截面最大者的多级级联光谱,不能获取弱增益拉曼模式的光谱信息^[1]。如果让某一拉曼活性模式位于介质的激光增益范围内,激光增益和受激拉曼增益的共同作用,可以使其 SRS 的指数部分快速增长^[2]。用悬垂液滴的赤道平面构成圆形谐振腔,在单元化合物(乙醇)形成的悬垂液滴中掺入罗丹明 640 激光染料,激光活性增益介质增强了乙醇分子 C-H 伸缩振动模

式中弱增益模式的 SRS 光谱;在二元混合物形成的悬垂液滴中,用染料的激光增益增强少量化合物(乙醇溶液中的甲醇、水溶液中的乙醇)的 SRS 光谱。

2 实验结果与讨论

实验中采用波长为 532 nm 的倍频 Nd:YAG 激光器,若丹明-640 激光染料分别溶解在分析纯乙醇和蒸馏水中,由针头于光学池中形成悬垂液滴,液滴的赤道平面可看作是一个理想的二维圆形谐振腔^[3]。光学多道分析仪将五个激光脉冲激励产生的散射光采集并传输到计算机进行分析和显示。

乙醇的 C-H 伸缩模式在频移为 2800 cm^{-1} 附近有四个拉曼峰^[4],在 532 nm 激光的激励下,四个拉曼模式的斯托克斯波长分别为 $\lambda_1=630.2 \text{ nm}$, $\lambda_2=$

基金项目: 国家自然科学基金(10174060)和云南省自然科学基金(2003A0009R, 2003E0013M)资助项目。

作者简介: 杨睿(1968-),女,云南大学物理系,博士研究生,主要从事光电技术与光谱分析的研究。

E-mail: ynrui@sina.com

628.2 nm, $\lambda_3=632.0$ nm 和 $\lambda_4=622.4$ nm。若丹明-640 激光染料可以在 611 nm 为峰值的较宽光谱范围内为四种拉曼模式提供荧光种子。

通过实验表明, 改变染料浓度会影响乙醇的 SRS, 激光增益有利于弱增益拉曼模式 SRS 的建立而不利最大增益拉曼模式 SRS 的放大, 且当拉曼活性介质增长时, SRS 的谱线宽度明显加宽。改变抽运光强度对乙醇的 SRS 也有影响, 随着抽运强度的不断增加, 染料的激光辐射逐渐被乙醇的 SRS 场减弱, 直至最后被 SRS 场淬灭。

根据实验测试, 选择最佳染料浓度 $C=3.05 \times 10^{-5}$ M 和最佳抽运光光强 $I_p=2.3 \times 10^8$ W/cm² 来获得二元混合物中少量化合物的可探测浓度极限。

在甲、乙醇混合液中, 甲醇是少量化合物, 其 C-H 伸缩振动模式 ν_0 的 SRS 频移为 2835 cm⁻¹, 斯托克斯波长 $\lambda_0=626.5$ nm, 取此谱线作为分析线。当甲、乙醇按 1:1 的体积比混合后, 如图 1(a) 所示, 由于甲醇的 ν_0 模的拉曼散射截面比乙醇的 ν_1 模的小, ν_0 模的 SRS 比 ν_1 模的弱。当甲、乙醇的体积比等于

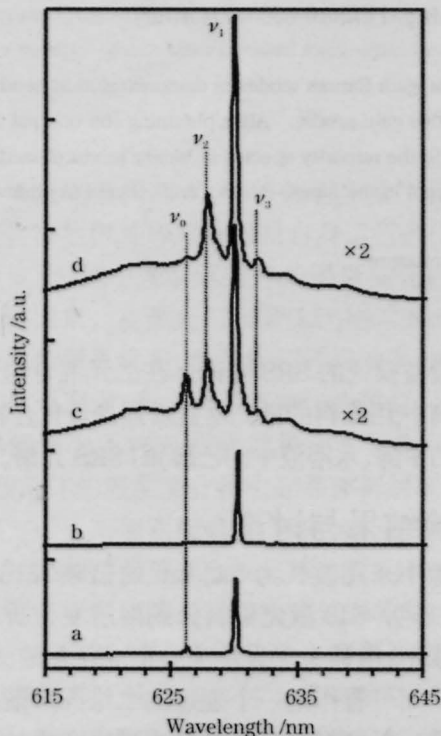


图 1 甲、乙醇混合溶液的 SRS 随甲醇与乙醇的体积比的变化, 甲醇与乙醇的体积比分别为: 1:1(a); 1:2 (b); 1:5 (c); 1:19 (d)。染料浓度 $C=0$ M (a 和 b); $C=3.05 \times 10^{-5}$ M (c 和 d)

Fig.1 SRS of methanol-ethanol mixture varied with the volume ratio of methanol to ethanol. The ratio of methanol to ethanol is 1:1(a), 1:2(b), 1:5 (c) and 1:19 (d), respectively. The dye concentration used in Fig.c-d is 3.05×10^{-5} M and no dye is added in Fig.a-b

1:2 后, 如图 1(b) 所示, 就不能观察到 ν_0 模的 SRS。甲、乙醇溶液中的甲醇的最小可探测浓度大于 33%。用激光染料增益方法, 当甲、乙醇的体积比减少到 1:5 时, 如图 1(c) 所示, 除了乙醇的四个 SRS 峰外, ν_0 模的 SRS 峰已出现在光谱中。当甲、乙醇的体积比减少到 1:19 时, 如图 1(d) 所示, 甲醇 ν_0 模式的 SRS 谱线仍然可以分辨。可见, 采用激光染料增益方法, 甲醇在甲、乙醇混合液中的最小可探测浓度减少到 5%, 至少比常规方法降低了 6.6 倍。

在乙醇水溶液中, 乙醇是少量化合物, 取其 ν_1 模式的 SRS 谱线作为分析线。水的 O-H 伸缩振动模式的拉曼频移在 3100~3600 cm⁻¹ 间, 其拉曼增益仅仅是乙醇 ν_1 模式拉曼增益的十分之一。在乙醇水溶液形成的圆形谐振腔中, 用普通的 SRS 方法, 乙醇的最小可探测浓度大于 15%。当乙醇水溶液中掺入罗丹明-640 激光染料时, 图 2 给出乙醇和水按不同体积比混合时的染料激光-SRS 光谱图, 图 2(a) 1:9, 图 2 (b) 1:19, 图 2(c) 1:49。乙醇的 ν_1 模式均已出现, 并叠加在染料的激光光谱曲线上。光谱曲线上的宽峰是水的 O-H 伸缩振动模式的 SRS 引起的。从图 2(c) 中可以看出, 采用激光染料增益方法, 乙醇在其水溶液中的最小可探测浓度减少到 2%, 与不用染料增益的值相比至少降低了 7.5 倍。

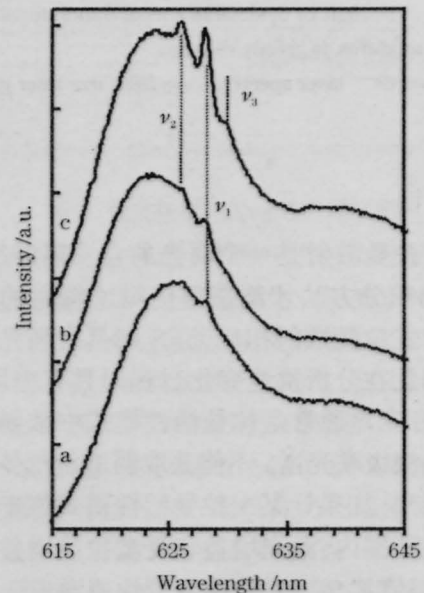


图 2 乙醇水溶液的 SRS 随乙醇与水的体积比的变化, 乙醇与水的体积比为: 1:9(a); 1:19(b); 1:49(c)。染料浓度固定在 $C=3.05 \times 10^{-5}$ M

Fig.2 SRS of ethanol-water mixture varied with the volume ratio of ethanol to water. The ratio of ethanol-water is 1:9(a), 1:19(b), and 1:49(c). The dye concentration of 3.05×10^{-5} M is used

对微米尺度的液滴,“口哨廊模”(WGM)在荧光和激光光谱曲线上的分离谱线容易影响 SRS 谱线的辨识^[2]。设 λ 为某一 WGM 的波长, m_r 和 d 分别为圆形谐振腔的相对折射率及直径, 第一阶 WGM 的光谱间距可以由下式估计

$$\delta\lambda = \lambda^2 / m_r \pi d$$

设 $\lambda = 630 \text{ nm}$, $m_r = 1.33$, 对直径为 $d_1 = 30 \text{ }\mu\text{m}$ 和 $d_2 = 3 \text{ mm}$ 的圆形谐振腔, $\delta\lambda$ 分别等于 3.2 nm 和 0.032 nm 。 3.2 nm 的光谱间距很容易被光谱仪分辨, 并使微米尺度圆形谐振腔的荧光和激光光谱曲线具有分离谱线特征。 0.032 nm 的光谱间距则不能被具有中、低光谱分辨率的光谱仪分辨, 并使毫米尺度的圆形谐振腔的荧光和激光光谱曲线非常光滑

[如图 2(a~c)所示], 从而避免了从荧光和激光光谱的分离谱线中分辨 SRS 谱线的困难。

参 考 文 献

- 1 Y. R. Shen. The Principle of Nonlinear Optics[M]. New York: Wiley, 1984, Chap.10.141~186
- 2 A. S. Kwok, R. K. Chang. Suppression of lasing by stimulated Raman scattering in microdroplets[J]. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(19): 1597~1599
- 3 X. Y. Pu, C. W. Chan, W. K. Lee. Measurement of the internal lasing intensity distribution of a dye-doped pendant drop [J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(20): 1514~1516.
- 4 B. Schrader, W. Meier. Raman-Infrared Atlas of Organic Compounds[M]. Weinheim, Germany: Verlag Chemie GmbH, 1974, spectrum A 3-01