

外部荧光种子植入法增强液芯光纤的受激拉曼散射

马宏磊 金海鹏 杨睿

(云南大学物理系, 云南 昆明 650091)

摘要 报道了一种能够增强液芯光纤中的受激拉曼散射的外部荧光种子植入法。在毛细管套液芯光纤之间充入荧光染料, 实现染料介质与拉曼介质的分离, 从外部植入染料荧光种子线性地放大液芯光纤中的受激拉曼散射的初始光强, 有效无污染地增强了液芯光纤中拉曼介质的受激拉曼散射强度。实验结果表明, 外部荧光染料浓度为最佳值约为 10^{-6} mol/L 时, 可使液芯光纤中拉曼介质的各阶斯托克斯线均有最大增强。

关键词 光谱学; 外部荧光种子; 受激拉曼散射; 液芯光纤

中图分类号 O437.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0115001

External Fluorescence Seeding Enhanced Stimulated Raman Scattering in Liquid-Core Optical Fiber

Ma Honglei Jin Haipeng Yang Rui

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming, Yunnan 650091, China)

Abstract This paper reports an external fluorescence seeding technology which can enhance the stimulated Raman scattering (SRS) in liquid-core optical fiber (LCOF). By surrounding a small section of LCOF with a glass capillary and a solution of Rhodamine 6G filled between them, fluorescent dye and Raman medium are separated. The initial intensity of SRS is linearly amplified by external fluorescence seeding, and then the SRS of LCOF can be enhanced pollution-free and effectively. Experimental results show that the maximum enhancement of Stokes lines is obtained when the concentration of dye solution is optimized at about 10^{-6} mol/L.

Key words spectroscopy; external fluorescence seeding; stimulated Raman scattering; liquid-core optical fibers

OCIS codes 300.6450; 300.6330; 060.4370

1 引言

受激拉曼散射(SRS)既是获得激光频率调谐的重要物理基础之一,也是研究物质分子振动能级结构的有效方法之一。因此,近年来在生物、医学等领域具有广泛的应用^[1~3]。而物质分子的 SRS 光谱往往是拉曼活性模式中散射截面最大者的多级级联光谱^[4]。拉曼散射截面最大者首先消耗了抽运场光能,从而抑制了分子其他拉曼活性模式的放大。

为了降低 SRS 阈值和提高 SRS 转换效率,丰富 SRS 的实际应用,一种可行的措施是采用液芯光纤(LCOF)代替光学池^[5,6],增加抽运光与介质的相

互作用距离;另一种措施是采用可调谐激光外部种子植入^[7~9]和荧光内部种子植入^[6,10~12]方法,用强度较大的“种子”光子取代分子的自发拉曼噪声,增加 SRS 的初始放大光强,从而通过“种子”光的植入线性地增加 SRS 的强度。然而,可调谐激光外部种子植入法是利用一台可调谐染料激光器,频率选择性地增强了 SRS 的初始放大光强。相比之下,荧光内部种子植入法则是一种简便、低成本的增强方法。但是,荧光染料的直接掺入,一方面虽为增强 SRS 提供了荧光种子,但因染料对抽运光和部分 SRS 光有一定的吸收,削弱其增强作用。另一方面,染料的

收稿日期: 2012-08-03; 收到修改稿日期: 2012-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(10964015)和云南省高校科技创新团队支持计划(IRTSTYN)资助课题。

作者简介: 马宏磊(1986—),男,硕士研究生,主要从事激光光谱方面的研究。E-mail: 3j521@163.com

导师简介: 杨睿(1968—),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事激光光谱及光学微腔方面的研究。

E-mail: yangrui@ynu.edu.cn(通信联系人)

直接掺入也使拉曼介质(样品)受到污染,拉曼介质成分变得复杂,这给 SRS 的光谱分析带来困难,不利于 SRS 的实际应用。

本文报道了一种基于液芯光纤的外部荧光种子植入法,在有效增强 SRS 的同时又保持拉曼介质不受污染,通过实验研究,在一定荧光染料浓度条件下获得了 SRS 的最大增强。

2 实验方法

所谓“外部荧光种子植入法”,就是结合荧光种子植入法与液芯光纤的拉曼技术,采用毛细管套液芯光纤的方法实现。如图 1 所示的外部荧光种子植入法示意图,在注有拉曼介质的液芯光纤与毛细管套管之间注入荧光染料溶液,实现了染料与拉曼介质的分离。液芯光纤采用石英空柱,长度约为 1000 mm,内径为 0.53 mm。毛细管的长度为 100 mm,外径为 1.2 mm。脉冲 YAG 二倍频激光(532 nm)沿轴向抽运光纤芯径中的拉曼介质,同时抽运光经分束镜后侧向激发毛细管与液芯光纤间的染料[罗丹明 6G (R6G)乙醇溶液],染料溶液产生的荧光透射进入液芯光纤内部,为光纤芯中拉曼介质产生的 SRS 提供荧光种子。合理安排两路光的光程,以使荧光的产生略先于 SRS 光,保证 SRS 到来时能可靠地获得荧光种子的增强作用。散射光经过陷波片滤除瑞利散射光(532 nm),从光纤末端进入光谱仪(Ocean Optics USB4000)。

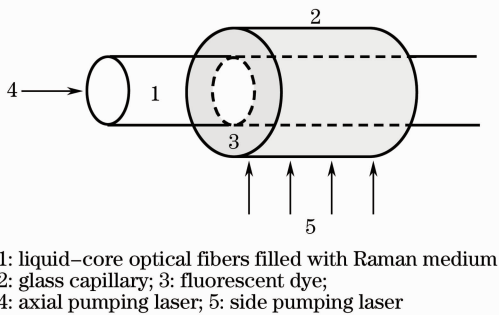


图 1 外部荧光种子植入法示意图

Fig. 1 Schematic diagram of external fluorescent seeding

3 理 论

对振动频率为 ν_q 的某一拉曼模式,在频率为 ν_p ,强度为 I_p 的抽运光作用下,其 SRS 的强度 $I_s(\nu_s, L)$ 可表示为

$$I_s(\nu_s, L) = I_{sn}(\nu_s)[\exp(g_s I_p - \alpha)L], \quad (1)$$

式中 $\nu_s = \nu_p - \nu_q$ 为斯托克斯频率; $I_{sn}(\nu_s)$ 为自发拉

曼噪声的强度; g_s 为拉曼增益系数; $g_s I_p = G_s$ 为拉曼增益; α 为吸收和散射等损耗; L 为抽运光与介质的相互作用长度。当拉曼介质中植入强度为 $I_{seed}(\nu_s)$ 的“种子”后, SRS 的初始放大光强由 $I_{sn}(\nu_s)$ 变为 $I_{sn}(\nu_s) + I_{seed}(\nu_s)$ ^[13~15], 可表示为

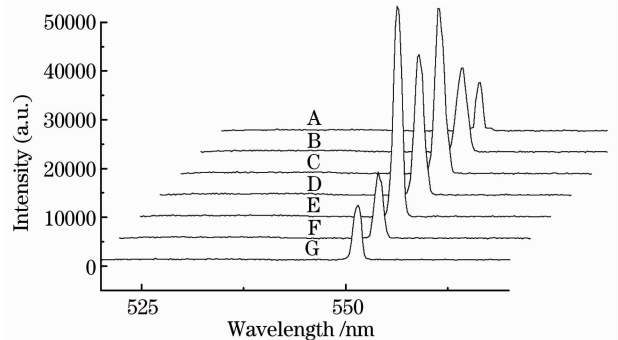
$$I_s(\nu_s, L) = [I_{sn}(\nu_s) + I_{seed}(\nu_s)][\exp(g_s I_p - \alpha)L]. \quad (2)$$

由于 $I_{seed}(\nu_s) \gg I_{sn}(\nu_s)$, 并且“种子”光的频率可调, 因此可以选择性地获得频移为 ν_s 的拉曼模式的 SRS 光谱。在本实验方法中, 只要选择染料荧光的光谱范围正好与需要增强的拉曼模式的频率重叠即可。

4 实验结果与分析

实验中拉曼介质采用分析纯 CS_2 , 其拉曼频移为 655 cm^{-1} , 在 532 nm 激光的抽运下, CS_2 的一阶到三阶的斯托克斯波长分别在 $\lambda_1 = 551 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 572 \text{ nm}$ 和 $\lambda_3 = 594 \text{ nm}$ 位置。荧光染料罗丹明 6G 的乙醇溶液, 在 532 nm 激光激励下的荧光光谱范围在 540~650 nm 之间, 可以为 CS_2 的一阶、二阶和三阶斯托克斯线提供荧光种子。

当 532 nm 激光抽运功率为 0.34 mJ 时, 在无荧光种子和加入不同浓度荧光染料时, CS_2 的一阶斯托克斯光谱(551 nm)的变化如图 2 所示。图中谱线 A 是没有加罗丹明 6G 时的一阶斯托克斯线, B~G 依次为染料浓度从 $4 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 的一阶斯托克斯线。



A: 0; B: $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; C: $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; D: $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
E: $4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; F: $4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; G: $4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

图 2 抽运功率为 0.34 mJ 时, 无荧光种子以及加入不同浓度荧光染料的一阶斯托克斯光谱图

Fig. 2 Spectra of 1st Stokes lines with different concentration of fluorescent dye while pumping power was 0.34 mJ

由图 2 可知, 加入罗丹明 6G 乙醇溶液后, 几乎所有的一阶斯托克斯线强度, 相对于未加染料时都

有了不同程度的提高,其中,在染料溶液浓度为 4×10^{-6} mol/L 时,一阶斯托克斯光强增强了 5.2 倍。

当激光抽运功率增加后,可以得到 CS_2 的高阶斯托克斯光谱。分别在 A~G 共七种不同浓度的罗丹明 6G 乙醇溶液提供外部荧光种子的条件下,在激光抽运功率分别为 0.70 mJ 和 7.00 mJ 时, CS_2 的二阶斯托克斯谱线如图 3 所示,三阶斯托克斯谱线如图 4 所示。

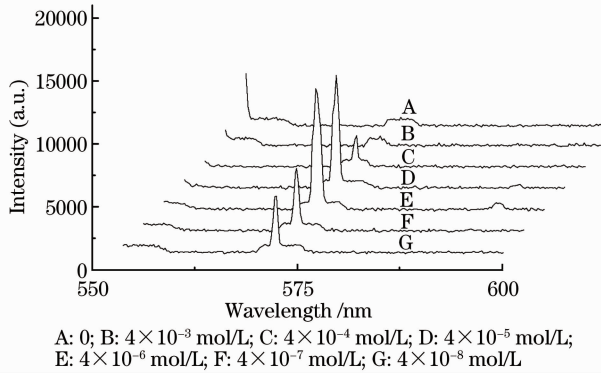


图 3 抽运功率为 0.70 mJ 时,无荧光种子以及加入不同浓度荧光染料的二阶斯托克斯光谱图

Fig. 3 Spectra of 2nd Stokes lines with different concentration of fluorescent dye while pumping power was 0.70 mJ

由图 3 可知,加入荧光染料之后,572 nm 处的二阶斯托克斯线光谱强度随着荧光染料浓度的变化而发生变化。不加染料时,572 nm 的位置刚刚出现了微弱的峰,而在 4×10^{-8} mol/L 浓度时二阶斯托克斯谱线清晰可见,当浓度为 4×10^{-6} mol/L 时,二阶斯托克斯线的光强得到最大增强,放大倍数达到 6.2 倍,572 nm 的位置出现了尖锐的斯托克斯峰。同时在此浓度下,三阶斯托克斯线(594 nm)也开始明显出现。然而,随着浓度的继续增大,当 R6G 浓度为 4×10^{-3} mol/L 和 4×10^{-4} mol/L 时,二阶斯托克斯线明显地减弱。图 4 所示的不同荧光染料浓度下的三阶斯托克斯光谱也呈现了相似的规律,当染料浓度为 4×10^{-5} mol/L 时,三阶斯托克斯线的光强得到最大增强,放大倍数达到 9.3 倍。

不同染料浓度时 CS_2 的一阶、二阶和三阶斯托克斯光强的放大倍数曲线如图 5 所示。图 5 中的散点表示不同浓度时各阶斯托克斯光强的放大倍数的实验值,用高斯分布对上述数据进行拟合,拟合结果如图 5 中曲线所示。由图 5 可知,随着荧光染料浓度的增大,染料荧光种子对受激拉曼散射信号的放大作用并不是线性增大的,而是当浓度到达一定值的时候,随着荧光染料浓度的继续增大,此放大效果反

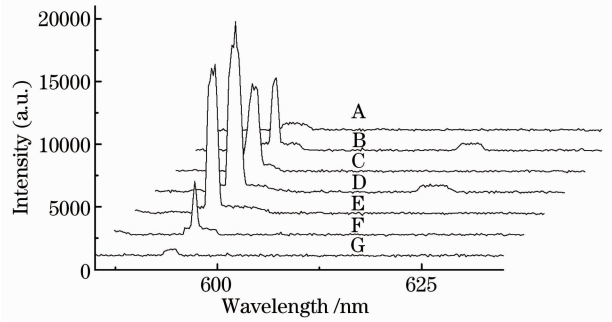


图 4 抽运功率为 7.00 mJ 时,无荧光种子以及加入不同浓度荧光染料的三阶斯托克斯光谱图

Fig. 4 Spectra of 3rd Stokes lines with different concentration of fluorescent dye while pumping power was 7.00 mJ

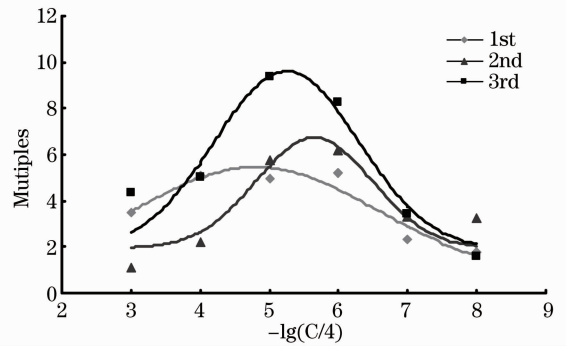


图 5 不同浓度的荧光染料对不同阶次斯托克斯线的放大倍数曲线

Fig. 5 Curves of multiples for 1st, 2nd and 3rd Stokes lines at different concentration of fluorescent dye

而减弱,荧光染料的浓度在 $10^{-5} \times 10^{-6}$ mol/L 之间时放大作用最强。

按荧光辐射理论来说,随着染料浓度的增大,染料分子增多,染料荧光也应增强,荧光越强,那么所能提供的荧光种子强度 $I_{seed}(\nu_s)$ 也就越大,所以最终的斯托克斯线的强度 $I_s(\nu_s, L)$ 被荧光种子线性放大的程度也应该是越大的。但由于罗丹明 6G 的吸收光谱与其荧光光谱在 520~570 nm 范围内稍有重叠^[16,17],因此在提供荧光种子的过程中,染料本身也要吸收一部分自身产生的荧光。染料的自吸收问题在内部种子法和外部种子法中都是存在的。随着染料浓度越大,染料分子的密度就越大,所产生的荧光在透射出溶液的时候,就会受到更多分子的吸收,所以在一定抽运条件下,染料浓度增大到一定程度之后,虽然在染料中可产生的荧光强度变大,但是在透射进入液芯光纤的过程中,吸收损耗也相应地增大了。这是造成外部荧光种子法存在一个最佳染料

浓度的主要原因。

鉴于罗丹明 6G 的吸收问题,在采用内部荧光种子法时,染料对激发 SRS 的抽运光的吸收,削弱了抽运光激发拉曼介质 SRS 的作用,且随着染料浓度的增大,染料对抽运光和自身荧光的吸收都增强,大大抑制了内部荧光种子法的增强效率。当采用外部荧光种子植入法时,由于激发拉曼介质和染料是通过不同的光路,故避免了染料对激发 SRS 的抽运光的吸收,染料的吸收不会影响到 SRS 的抽运光强,因而外部染料荧光增强拉曼介质 SRS 的作用更为有效。

5 结 论

利用毛细管套液芯光纤的方式,从液芯光纤外部植入染料荧光种子,线性地放大了液芯光纤中拉曼介质的 SRS 的初始光强,在不影响 SRS 抽运光的情况下,有效地增强了荧光范围内拉曼介质的各阶斯托克斯线强度,实现了一种低成本、干净、无污染的外部荧光种子植入增强 SRS 的方法。

参 考 文 献

- 1 Feng Shangyuan, Chen Rong, Li Yongzeng *et al.*. Surface enhanced Raman spectroscopy of Dangshen decoction[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 121~124
冯尚源, 陈 荣, 李永增 等. 党参煎剂表面增强拉曼光谱[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 121~124
- 2 Xi Gangqin, Chen Yanping, Chen Gang *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering spectroscopic assay of immunohistochemically stained human colon cancer tissue[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(9): 0904001
席刚琴, 陈燕坪, 陈 刚 等. 基于表面增强拉曼光谱的结肠癌组织免疫分析[J]. *中国激光*, 2011, **38**(9): 0904001
- 3 Liu Renming, Liu Ruiming, Wu Yanchun *et al.*. Investigations on NIR-SERS spectra of serum for liver cancer based on NIR-SERS substrate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(6): 0630001
刘仁明, 刘瑞明, 武延春 等. 基于新型 NIR-SERS 基底的肝癌血清 NIR-SERS 光谱研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(6): 0630001
- 4 R. W. Boyd. *Nonlinear Optics* [M]. New York: Academic Press, 1992. 365~389
- 5 Liao Yanlin, Liu Ye, Cao Jie *et al.*. A surface enhanced Raman scattering spectrum detection system based on fiber devices[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(7): 0715002
廖艳林, 刘 晔, 曹 杰 等. 一种基于光纤器件的表面增强拉曼散射光谱检测系统[J]. *中国激光*, 2012, **39**(7): 0715002

- 6 Z. W. Men, W. H. Fang, Z. W. Li *et al.*. Growth profile of stimulated Raman anti-Stokes scattering influenced by fluorescence seeding in liquid-core optical fiber[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, **41**(1): 49~52
- 7 J. Popp, V. E. Roman. Species detection in single microparticles using nonlinear Raman scattering[J]. *J. Mol. Stru.*, 1999, **480-481**(3): 323~327
- 8 V. E. Roman, J. Popp, M. H. Fields *et al.*. Species identification of multicomponent microdroplets by seeding stimulated Raman scattering[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**(3): 370~375
- 9 S. Schlucher, V. E. Roman, E. Kiefer *et al.*. Detection of pesticide model compounds in ethanolic and aqueous microdroplets by nonlinear raman spectroscopy [J]. *Anal. Chem.*, 2001, **73**(13): 3146~3152
- 10 A. S. Kwok, R. K. Chang. Fluorescence seeding of weak-gain Raman modes in microdroplets: enhancement of stimulated Raman scattering[J]. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(2): 1262~1264
- 11 L. Pasternack, J. W. Fleming, J. C. Owrutsky. Optically seeded stimulated Raman scattering of aqueous sulfate microdroplets[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, **13**(7): 1510~1516
- 12 Z. W. Men, W. H. Fang, Z. W. Li *et al.*. Influence of fluorescent dye on the linear polarization direction of stimulated Raman Stokes scattering in liquid-core optical fibers[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, **41**(12): 1661~1663
- 13 Yang Rui, Jiang Nan, Pu Xiaoyun. Classical theory of enhancement of stimulated Raman scattering of weak-gain Raman modes by dye lasing gain[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2007, **19**(1): 30~36
杨 睿, 江 楠, 普小云. 用染料荧光增益增强弱增益拉曼模式的受激拉曼散射的经典理论[J]. *光散射学报*, 2007, **19**(1): 30~36
- 14 Yang Rui, Wang Yali, Chen Tianjiang *et al.*. Enhancement of stimulated Raman scattering of weak-gain Raman modes in circular cavity[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(s): 107~109
杨 睿, 王亚利, 陈天江 等. 增强圆形谐振腔中弱增益拉曼模式的受激拉曼散射光谱[J]. *中国激光*, 2004, **31**(s): 107~109
- 15 Pu Xiaoyun, Yang Rui, Wang Yali *et al.*. Enhancement of stimulated Raman scattering of minority species of binary mixture in pendant drops by dye lasing gain[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(8): 2509~2513
普小云, 杨 睿, 王亚利 等. 用染料激光增益降低二元混合物中少量化合物的受激拉曼散射可探测浓度[J]. *物理学报*, 2004, **53**(8): 2509~2513
- 16 A. Yariv. *Quantum Electronics* [M]. Liu Songhao *et al.*. Transl. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1983. 496~497
A. Yariv. *量子电子学* [M]. 刘颂豪 等 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1983. 496~497
- 17 Zheng Shunxuan. *Laser Raman Spectroscopy* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985. 159~162
郑顺旋. *激光喇曼光谱学* [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 159~162

栏目编辑:李文喆