

光纤预共振喇曼光谱的实验研究*

里佐威 徐尉青 孙 昕 裴 力 任玉林 卜春彦

(吉林大学物理系, 长春 130023)

高淑琴

(吉林工业大学物理系, 长春 130025)

提 要

应用液芯光纤技术, 提高了预共振喇曼光谱强度 10^2 倍以上. 用 10 mW 较长波长 (514.5 nm, 488.0 nm, 454.5 nm) 激光激发, 观察到了 α 甲基吡啶的预共振喇曼光谱线.

关键词 液芯光纤, 预共振喇曼光谱.

1 引 言

共振喇曼光谱技术可以提高喇曼光谱强度 10^6 倍^[1]. 因而, 共振喇曼光谱技术在化学、物理学、生物学等各学科的分子结构、分子成份、痕量分析等研究中受到人们的重视^[2~4]. 然而, 大多数样品的吸收峰都在短波长范围内(紫外区). 而目前常用激光器波长较长(632.8 nm, 488.0 nm 等), 都远离样品吸收峰. 这就使获得(预)共振喇曼光谱较为困难. 即使一些样品可以获得预共振喇曼光谱, 因其强度很弱, 不仅需要短波长且要很大的激发激光功率才能观察到所研究的喇曼信号. 强激光功率会使样品受热分解而不能保持“自然”状态, 使研究得不到预期效果.

本文采用液芯光纤方法, 进行预共振喇曼光谱研究. 用较小功率, 较长波长的激发激光获得较好的效果. 提高了预共振喇曼光谱强度 10^2 倍以上.

2 液芯光纤及其应用

用石英制成内径 3~5 mm, 外径 9~15 mm 的空心石英管. 再拉制成内径为 45~150 μm 的空芯石英光纤. 外涂硅橡胶或环氧树脂为保护层, 使光纤柔软不易折断. 在空心光纤内充以折射率 n 大于石英光纤包皮折射率 n_0 的透明液体(样品), 构成液芯光纤. 为防止液体流失和保持芯内液体稳定, 以特制封头封好光纤两端, 它不仅含有窗口, 还含有低压气室, 以防止由于热胀冷缩而损坏光纤. 这种液芯光纤不仅在传感测量中有特殊应用^[5,6], 在光谱测量中也有重要应用. 光纤可以弯曲, 在实验室条件下, 可以加大样品光纤的长度. 在吸收光谱测量中, 通过增加光纤(样品)长度, 能测量出样品的弱吸收. 在喇曼光谱测量中, 有喇曼活性的介质充入空

收稿日期: 1992年7月27日; 收到修改稿日期: 1992年11月25日

* 国家自然科学基金资助项目.

心光纤中,构成液芯光纤.入射光纤的泵浦光与样品相互作用.被激发的喇曼光在光纤内传播,各段被激发的喇曼光不断聚集加强,由于光纤可以很长,因而,应用这种液芯光纤技术可以提高喇曼光谱强度 $10^2 \sim 10^3$ 倍^[7];降低受激喇曼光谱的阈值激光功率为 10^{-3} ,容易实现喇曼激光器^[8].

3 α 甲基吡啶光纤预共振喇曼光谱

吡啶是一种有研究价值的有机分子,很多人对其进行了研究^[9,10].本文将 α 甲基吡啶(折射率 $n = 1.510$) 充入空心石英光纤中($n_0 = 1.460$),构成液芯光纤,进行了预共振喇曼光谱的实验研究.获得了理想结果.

3.1 液芯光纤预共振喇曼光谱的最佳长度.

入射光纤中的激光在光纤中传播,忽略受激效应时,在长度为 X 时, dx 长度的预共振喇曼散射光强度 dI_{PRR} 为:

$$dI_{\text{PRR}} = G_{\text{PRR}}(v_0, v_1)I dx - \alpha_i I_{\text{PRR}} dx \quad (1)$$

式中 $G_{\text{PRR}}(v_0, v_1)$ 为喇曼增益系数,它与入射激光频率 v_0 及散射光频率 v_1 有关. I 为光纤长度为 x 处的激发激光强度. α_i 为光纤对某散射光谱的衰减系数(与样品性质,光纤结构,散射光频率等有关). I_{PRR} 为某预共振喇曼光谱线 i 的光强度. I_0 为泵浦光 $x = 0$ 时的强度,则

$$I_i = I_0 \exp(-\alpha_i x), \quad (2)$$

式中 α_i 为光纤对激发光(泵浦光)的衰减系数.对于本文所研究的情况,激发光(454.5 nm, 488.0 nm, 514.5 nm)远离样品光纤吸收峰;所研究的散射光为斯托克斯光,更远离样品吸收峰.通常,波长大于 380 nm 以后,样品对光的吸收很小,吸收系数随波长变化更小.透明有机液体对可见光的散射系数数量级为 10^{-4} cm^{-1} ,在喇曼位移波长范围内变化较小.因而,液芯光纤损耗随波长的变化与本文研制的液芯光纤的本身损耗(数量级为 10^{-2} cm^{-1})相比较,相差二个数量级.为研究方便,忽略这种变化.即光纤对喇曼光谱及泵浦光的损耗系数看成相等. $\alpha_i = \alpha_1 = \alpha_0$.

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (3)$$

由(1)式、(3)式可得

$$I_{\text{PRR}} = G_{\text{PRR}}(v_0, v_1)I_0 X \exp(-\alpha x) \quad (4)$$

由(4)式求极值,令 $dI_{\text{PRR}}/dx = 0$ 能得出最佳长度 L . 即 $L \cdot \alpha = 1$

$$L = 1/\alpha, \quad (5)$$

经测量本文所研制的吡啶芯光纤其衰耗系数 $\alpha = 2.95 \times 10^{-2} \text{ m}^{-1} = 2.95 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. 由(5)式 $L = 3.40 \text{ m}$, 实验多次用 3.30~3.53 m 光纤获得较强的喇曼光谱线.

3.2 实 验

实验用 Spex1403 喇曼系统进行了 α 甲基吡啶光纤预共振喇曼光谱测量. 激发激光采用 Spectra-physics 的 165-9 型氩离子的激光线(514.5 nm, 488.0 nm, 454.5 nm). 为耦合方便,各线激光功率都为 50 mW,经测量,激光对光纤的耦合效率为 20%,即入射光纤的激光功率只有 10 mW 的激光经透镜聚焦后入射到光纤一端,另一端测量其斯托克斯光强度.应用的光纤长度为 3.45 m 和 3.35 m,内径为 100 μm ,弯曲半径为 12~13 cm. 同时进行了用普通毛细管法测量甲基吡啶的预共振喇曼光谱,以进行比较.

3.3 实验结果与讨论

图 1 中曲线 α 为用 3.45 m 长液芯光纤,在 10 mW 激光入射时获得的 α 甲基吡啶喇曼光

谱图, 曲线 b 为入射激光功率 50 mW 时, 普通毛细管(内径 $\phi = 6$ mm)方法获得的喇曼光谱, 图 2 为用 3.35 m 光纤, 分别用 514.5 nm, 488.0 nm, 454.5 nm 激光激发, 获光谱图. 图 3 为 Kosimid 等人所获得的 2-Picoline 喇曼光谱图⁶.

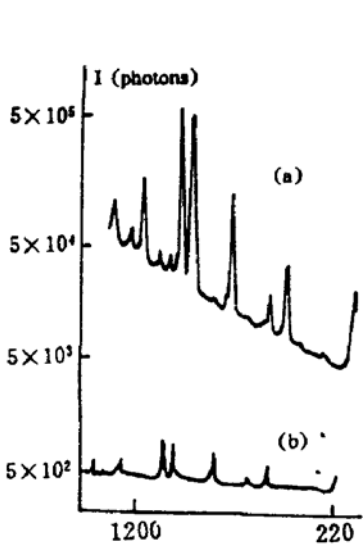


Fig. 1 Raman spectrum of α -picolines taken with (a) the 3.45 m liquid-core optical fiber. (b) the capillary ($\phi = 6$ mm)

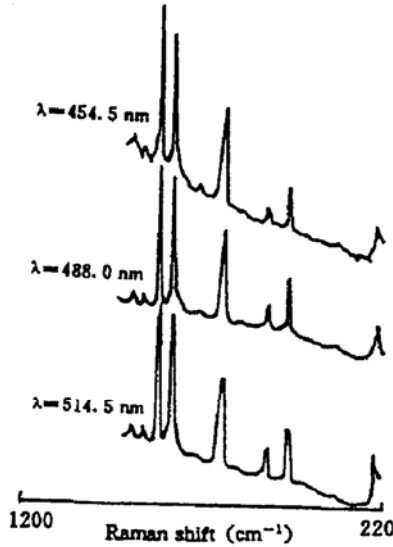


Fig. 2 Raman spectrum of α -picolines for different exciting wave taken with the 3.35 m liquid-core optical fiber

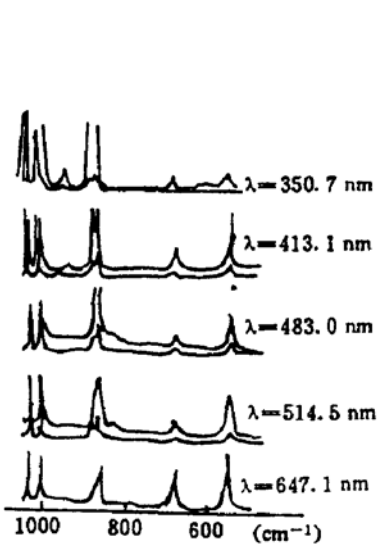


Fig. 3 Raman spectra of 2-picoline for different exciting wavelengths

从图 1 可以看出, 应用光纤获得的喇曼光谱强度比用毛细管方法获得的强度, 高 2 个数量级以上. 还观察到了一些新的谱线, 这也是用光纤方法获得预共振喇曼光谱的一个标志.

应用液芯光纤技术, 很小的激发激光功率就可以获得较强的预共振喇曼光谱线. 作者曾用 2~3 mW 激光功率激发, 也获得较好效果. 由于激光功率小, 可以使样品处于“自然”状态, 而不受强激光影响, 所获得的谱线最接近表现样品的实际状态.

由于光纤的“增强”作用, 从图 1、图 2 都可以观察到一些预共振谱线及其变化, 用较长波长的激光激发就已观察到这种现象. 如用 514.5 nm 就可以观察到 $n\pi^* - \pi\pi^*$ 耦合振动的谱线.

虽然应用的入射激光功率较小, 又受样品荧光干扰, 由于光纤的“增强”作用较强, 从图 2 看出, 用相差频率不大的激光激发(514.5 nm, 488.0 nm, 454.5 nm)也能观察到一些谱线的强度随激发波长变化关系.

4 结 论

本文应用液芯光纤技术, 进行预共振喇曼光谱的研究和探讨. 该方法可以提高预共振喇曼光谱强度 2 个数量级以上. 用很小的激发激光功率, 就可以获得较强的预共振喇曼谱线. 应用较长波长的激光就可以观察到预共振现象.

应用液芯光纤方法对样品进行预共振喇曼光谱研究, 存在着一个光纤最佳长度, 在该长度下可以获得较高强度的喇曼光谱. 光纤损耗越小, 所获喇曼光谱的强度越大.

参 考 文 献

- [1] 郑顺璇, 激光喇曼光谱学, 第一版, 上海, 上海科学技术出版社, 1985, 6: 99~129
- [2] Jean Claude Merlin, Resonance Raman analysis of astaxanthin-protein complexes. *J. Raman Spec.*, 1987, 18(7): 519~523
- [3] Sima Banerjee, S. S. Bhattacharyya, Samar Saha, Theoretical investigations of discrete resonance Raman scattering in H_2 via intermediate B. C. States. *J. Raman. Spec.*, 1991, 22(11): 663~673
- [4] R. Manoharn, E. Ghiamati, K. A. Britton *et al.*, Resonance Raman spectra of aqueous pollen suspensions with 222.5~242.4 nm pulsed laser excitation. *Appl. Spec.*, 1991, 45(2): 307~311
- [5] M. Kuribara, Y. Takeda, Liquid-core optical fiber for voltage measurement using kerr effect. *Electron. Lett.*, 1983, 19(4): 133~135
- [6] 里佐威, 高淑琴, 韩玉华等, 多模液芯光纤干涉的实验研究. 光学学报, 1989, 9(1): 34~37
- [7] E. P. Ippen, Low-power quasi-cw Raman oscillator. *Appl. Phys. Lett.*, 1970, 16(8): 303~305
- [8] 李 劬, 王萃凤, 陈英礼等, $CBrCl_5$ 液芯光纤中的受激喇曼散射. 光学学报, 1990, 10(4): 362~365
- [9] C. Kosmidis, A. Bolovinos, P. Tserdis, Preresonance Raman spectra of methylpyridines. *J. Raman. Spec.*, 1990, 21(11): 737~741
- [10] Y-oko. M. Chizuki, Koji, Kaya *et al.*, Vibronic coupling of pyridine in the $n\pi^*$ excited state. *J. Chem. Phys.*, 65(10): 4163~4169

A Experimental study on optical fiber pre-resonance Raman spectra

LI Zouwei XU Weiqing SUN Xin PEI Li
REN Yulin PU Chunyan

(Department of Physics Jilin University, Changchun, 130023)

GAO Shuqin

(Jilin University of Technology, Changchun, 130025)

(Received 27 July 1992; revised 25 November 1992)

Abstract

The method and condition for obtaining pre-resonance Raman spectra by means of liquid-core optical fiber are discussed. Spectral intensity enhancement by factors of 10^2 to conventional sampling techniques has been measured. Pre-resonance Raman spectra of α -picolines has been observed by using 10 mW laser excitation at longer wavelengths (514.5 nm, 488.0 nm and 454.5 nm).

Key words liquid-core optical fiber, preresonance Raman spectra.