

样品吸收对光纤共振拉曼光谱强度的影响*

高淑琴

(吉林工业大学物理系, 长春 130025)

里佐威 李继男 张 玮

(吉林大学物理系, 长春 130023)

摘 要 在液芯光纤内产生共振拉曼效应, 拉曼光谱强度可以提高 10^9 倍。样品吸收峰及浓度都影响拉曼光谱强度。样品浓度决定光纤的最佳长度。

关键词 液芯光纤, 共振拉曼光谱。

1 引 言

利用液芯光纤, 拉曼光谱强度可以提高 10^3 倍^[1, 2]。共振拉曼光谱技术可以将拉曼光谱强度提高 10^6 倍^[3]。在液芯光纤内产生共振拉曼效应, 拉曼光谱强度则可以提高 10^9 倍^[4, 5]。共振拉曼光谱的一些规律已有人进行了研究^[6-9]。但光纤共振拉曼光谱的研究还没见过报道。应用光纤获得理想共振拉曼光谱, 不仅与泵浦光波长有关, 还与样品吸收峰、样品浓度、光纤长度有关。本文作者对光纤共振拉曼光谱进行了实验研究, 获得了不同样品浓度、不同光纤长度下较理想 β -胡萝卜素在 CS_2 中的光纤共振拉曼光谱, 提高了共振拉曼光谱强度 $10^2 \sim 10^3$ 倍。也获得了 β -胡萝卜素在很低浓度下的光纤共振拉曼光谱, 其浓度为 $9.4 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^3$, 比普通共振拉曼光谱方法可测的最低浓度低了 3~4 个数量级。

2 实 验

将 β -胡萝卜素溶于 CS_2 中, 用紫外光谱仪测量其吸收光谱(图 1)。用优质石英拉制成内径为 $200 \mu\text{m}$ 的空心光纤(毛细管), 外涂环氧树脂为保护层使光纤柔软不易折断。用逐级稀释方法配制不同浓度的 β -胡萝卜素在 CS_2 中的溶液, 充入空心光纤, 构成液芯光纤。以特制封头封好光纤两端, 防止液体流失和保持芯内液体稳定。用氩离子激光(波长为 514.5 nm 、 496.5 nm 、 488.0 nm 、 454.0 nm) 入射光纤一端。光纤另一端用 Spex1403 拉曼系统测量 β -胡萝卜素的共振拉曼光谱, 以进行不同光纤长度, 不同浓度的 β -胡萝卜素光纤共振拉曼光谱研究。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996 年 11 月 25 日; 收到修改稿日期: 1997 年 2 月 28 日

3 实验结果

3.1 样品吸收峰对拉曼光谱线的影响

共振拉曼光谱技术极大地提高了拉曼光谱强度，因而，使其成为生命科学等领域的重要研究手段。然而，样品吸收峰对拉曼光谱强度有很大影响。它不仅使泵浦激光强度衰减，也使一些落在吸收峰之内的拉曼线的强度不同程度地减弱。

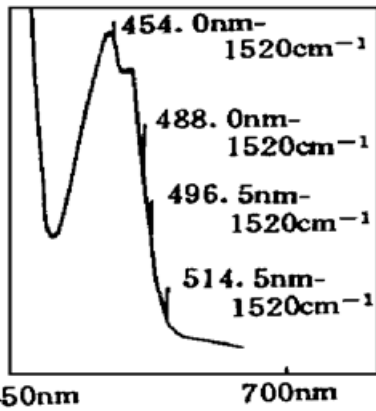


Fig. 1 The absorption spectrum of β -carotene in CS_2 , and the positions of 1520 cm^{-1} Raman band excited by 514.5 nm, 496.5 nm, 488.0 nm and 454.0 nm laser

如图 1 所示，几条泵浦光激发的拉曼线(如 1520 cm^{-1}) 在吸收峰内位置不同，其衰减程度不同。514.5 nm 泵浦光激发的拉曼线离吸收峰较远，衰减较小。用 96.5 cm 长光纤测得了用 514.5 nm 泵浦光激发的频移在 $900\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的理想拉曼光谱(浓度为 $1 \times 10^{-5}\text{ mol/m}^3$ 。而其他泵浦光(496.5 nm, 488.0 nm, 454.5 nm)，在相同功率下，却均没能获得理想拉曼光谱。

激光入射光纤在光纤内传播，当忽略受激效应时，在长为 x 处， dx 长度的某拉曼光强度为 $dI_{RR}(x)$ ，则

$$dI_{RR}(x) = GI dx - a_i I_{RR}(x) dx \tag{1}$$

其中， G 为拉曼系数。 I 为泵浦光在 x 处的光强度。

$$I = I_0 \exp(-ax) \tag{2}$$

I_0 为 $x = 0$ 时泵浦光强度。 a_i , a 分别为光纤对拉曼光和泵浦光的衰减系数。通常，高透明液芯光纤损耗系数为 10^{-4} cm^{-1} 。在这里 a_i , a 主要是样品所产生的损耗。将(2)式代入(1)式后解微分方程，并利用 $I_{RR}(x = 0) = 0$ 条件，解得：

$$I_{RR}(x) = GI_0(a - a_i)^{-1} [\exp(-a_i x) - \exp(-ax)] \tag{3}$$

a_i , a 与样品浓度 C 、样品摩尔吸收率 ϵ 有关($a_i = c\epsilon_i$, $a = c\epsilon$)。由(3)式知道，一定浓度的样品，距离吸收峰越近(ϵ , ϵ_i 大)的拉曼线强度损耗大。反之，距离吸收峰越远(ϵ , ϵ_i 小)的拉曼线强度损耗小(图 2)。实验表明两固定拉曼线(1520 cm^{-1} 与 1150 cm^{-1})强度之比 I_{1520}/I_{1150} 随样品浓度增加而减少(图 3)。

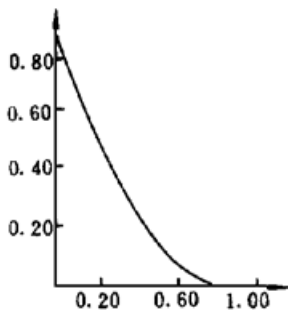


Fig. 2 The plot of relative intensity I'_{RR} of β -carotene as a function of molar absorptivity ϵ_i (concentration of β -carotene in CS_2 : 10^{-6} mol/m^3 , optical fiber length: 100 cm)

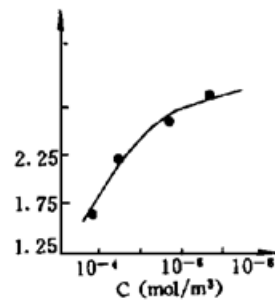


Fig. 3 The intensity ratio of Raman band of 1520 cm^{-1} and 1150 cm^{-1} as a function of concentration. (optical fiber length: 37 cm, excitation wavelength: 514.5 nm)

3.2 样品浓度对光纤最佳长度的影响

理论与实验都证明, 当光纤损耗一定时, 光纤存在着一个长度可以获得最强的拉曼光谱。对(3)式求微商 $dI_{RR}(x)/dx$, 令其为零, 可得 $\exp(a - a_i)x = a/a_i$, 即得出最佳长度为

$$L = \frac{1}{c(\epsilon - \epsilon_i)} \ln \epsilon/\epsilon_i \quad (4)$$

由(4)式可以看出, 样品浓度 C 、摩尔吸收率 ϵ_i , ϵ 决定了光纤的最佳长度。由此计算出不同浓度下的光纤最佳长度(图 4), 与实验结果符合较好。实验中实际最佳光纤长度略短于理论计算值, 这是因为光线在光纤中传播并非直接而是折线^[10]的原因。

3.3 低浓度样品的测量

光纤共振拉曼光谱方法可把共振拉曼光谱强度提高 10^2 倍以上。在测量低浓度样品, 甚至极低浓度样品时显示出更大潜力。在样品浓度很低时, 样品损耗已小于光纤自身损耗(10^{-4} cm^{-1})。研制出高质量的空心光纤, 可以大大提高光纤对共振拉曼光谱的“放大”倍数。用 1.44~ 2.50 m 的光纤已测出 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ mol/m}^3$ 的 β -胡萝卜素在 CS_2 中的拉曼光谱(图 5), 与相同条件下用普通样品毛细管方法测量 $3.1 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ 浓度时强度相近。

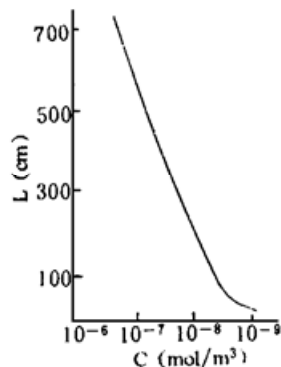


Fig. 4 Variation plot of optimal optical fiber length with concentration of β -carotene in CS_2

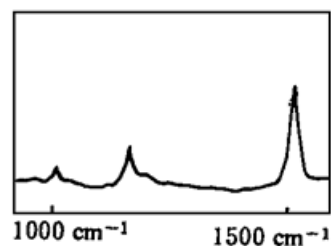


Fig. 5 The Raman spectra of β -carotene in CS_2 . The concentration is $9.4 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^3$. The optical fiber length is 2.23 m, and the excitation wavelength is 514.5 nm

结 论 采用的光纤共振拉曼光谱方法, 可把拉曼光谱强度提高 10^9 倍。样品吸收峰、样品浓度影响一些拉曼线的强度, 也影响光纤的最佳长度。

光纤共振拉曼技术为科学研究提供了一种新实验方法。研制低损耗石英空心光纤, 应用电子计算机进行多次平均测量。光纤共振拉曼技术的灵敏度还会有很大提高。该技术在痕量分析, 分子(酶)结构研究等方面有应用前景。

参 考 文 献

- [1] 杨国光, 近代光学测试技术, 北京, 机械出版社, 1986: 12
- [2] 里佐威, 孙 昕, 裴 力等, 液芯光纤拉曼光谱的研究. 光学学报, 1991, 11(9): 786~ 789
- [3] 郑顺旋, 激光喇曼光谱学, 上海, 上海科学教育出版社, 1982: 6
- [4] 里佐威, 高淑琴, 李继男, 光纤共振拉曼光谱. 中国学术期刊文摘, (科技快报), 1996, 2(6): 124~ 125
- [5] 高淑琴, 里佐威, 李继男, 痕量分析的一种新方法—光纤共振拉曼光谱法. 中国学术期刊文摘, (科技快

- 报), 1996, 2(8) : 109
- [6] Thomas C. Streckas, David H. Adams, Andrew Packer *et al.*, Absorption corrections and concentration optimization for absorbing samples in resonance Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 1974, **28** (4) : 324~ 327
- [7] Santos. P. S, Goncalves N. S, Resonance Raman investigation of Meisenheimer complexes. D. derived from 1, 3, 5-trinitrobenzene. *J. Raman Spectrosc.*, 1989, **20**(8) : 551~ 554
- [8] Jean Claude Merlin, Resonance Raman analysis of astaxanthin-protein complexes. *J. Raman Spectrosc.*, 1987, **18**(7) : 519~ 523
- [9] Hizhnyakov. V, Tehver. I, Iavt. G, Resonance Raman scattering in multi-mode Jahn-Teller systems. *J. Raman Spectrosc.*, 1990, **21**(4) : 231~ 236
- [10] 徐大雄, 纤维光学的物理学基础. 北京, 高等教育出版社, 1985, 2 : 20~ 22

Effect of Sample Absorption on Intensity of Optical Fiber Resonance Raman Spectrum

Gao Shuqin

(Jilin University of Technology, Changchun 130025)

Li Zuowei Li Jinan Zhang Wei

(Jilin University, Changchun 130023)

(Received 25 November 1996; revised 28 February 1997)

Abstract The resonance Raman effect is produced in liquidcore optical fiber. The intensity of Raman spectrum can be increased by 10^9 times. Both absorption peak and concentration of the sample exert effect on intensity of Raman spectrum. The optimal optical fiber length depends on the sample concentration.

Key words liquidcore optical fiber, resonance Raman spectrum.