

文章编号: 0253-2239(2010)11-3354-05

荧光物质光学性质对受激拉曼散射的影响

孙秀平¹ 曹安阳¹ 于淼¹ 刘明伯¹ 门志伟² 房文汇² 孙成林^{2*}
高淑琴² 里佐威² 杨健戈^{2,3}

(¹ 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022; ² 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130021)
³ 空军航空大学航空军械系, 吉林 长春 130022)

摘要 荧光在受激拉曼散射中能发挥良好的外部种子作用, 可以极大程度降低受激拉曼阈值、增加散射模式的强度。将溶解了荧光物质的 CS₂ 溶液作为液芯光纤的芯液体进行荧光增强受激拉曼散射研究。结果表明, 很小能量 (1.86 mJ) 的激光激发就能获得较强的斯托克斯和反斯托克斯拉曼光。以荧光光谱范围较小的罗丹明 B (rhodamine B) 作为荧光种子, 只获得了强度较高的一阶反斯托克斯谱线和强度较低的一阶斯托克斯谱线; 以荧光光谱范围很大的 β -胡萝卜素 (β -carotene) 作为荧光种子, 很小的抽运能量就获得了 7 阶斯托克斯光谱。因此可以选择不同光学性质的荧光种子来选择性增强受激拉曼散射的某一散射模式。

关键词 光谱学; 罗丹明 B; β -胡萝卜素; 受激拉曼散射; 液芯光纤

中图分类号 O433.4; O437.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103011.3354

Influence of Fluorescent Medium Optical Characteristics on Stimulated Raman Scattering

Sun Xiuping¹ Cao Anyang¹ Yu Miao¹ Liu Mingbo¹ Men Zhiwei² Fang Wenhui²
Sun Chenglin² Gao Shuqin² Li Zuowei² Yang Jiange^{2,3}

(¹ Department of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)
² Department of Physics, Jilin University, Changchun, Jilin 130021, China
³ Department of Ordnance Engineering Air Force Aviation University, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract The fluorescence is demonstrated a well out-seeding effect in the stimulated Raman scattering (SRS), which can drastically lower the SRS threshold and enhance the intensity of scattering-mode. The solution of fluorescent seeding in CS₂ is used to the study of the fluorescence enhancement SRS in liquid-core optical fiber (LCOF). The results demonstrate that the stronger intensity of Stokes and anti-Stokes scattering light can be observed at low pump energy. The rhodamine B of narrow fluorescent spectrum is used, and the high intensity of first-order anti-Stokes line and low intensity of first-order Stokes line are obtained; and the β -carotene of broad fluorescent seeding is used, the seventh-order Stokes lines are obtained at low pump energy. So, the scattering mode of SRS can be selectively enhanced according to the different optical characteristics of fluorescent seeding.

Key words spectroscopy; rhodamine B; β -carotene; stimulated Raman scattering (SRS); liquid-core optical fiber

1 引言

受激拉曼散射(SRS)在非线性光学、等离子体、拉曼激光器和拉曼放大器等方面有着重要的应用^[1~6], 尤其是石英光纤中的受激拉曼散射研究更

得到了广泛的关注^[7~11], 其研究成果丰富了相干光辐射的物理机制, 扩大了受激发射的波长。然而受激拉曼散射的高阈值限制了它的进一步应用。为了降低受激拉曼阈值, 提高受激拉曼强度, 研究人员根

收稿日期: 2009-10-28; 收到修改稿日期: 2010-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(10774057)资助课题。

作者简介: 孙秀平(1965—), 女, 博士, 教授, 主要从事非线性光学方面的研究。E-mail: sxiup@yahoo.com.cn

* 通信联系人。E-mail: david_gatess@yahoo.com.cn

据拉曼散射介质的某阶斯托克斯线位于某种染料的荧光谱带内,而激发光位于该荧光物质的吸收带内,则染料荧光可以选择性的增强斯托克斯拉曼散射谱线这一性质,在微米级液滴中利用染料荧光很好地增强了拉曼散射介质中较弱拉曼模式的 SRS^[12~14]。根据这一原理,普小云、佐剑和钟先琼等^[14~17]都做了卓有成效的工作。最近为了降低受激拉曼散射的阈值,人们应用了液芯光纤(LCOF)技术取得了良好的效果^[4,18]。由于液芯光纤对拉曼光的累积作用,可以提高自发拉曼光谱、共振拉曼光谱的光谱强度 $10^2 \sim 10^3$ 倍^[19,20],也能大幅度降低受激拉曼光阈值。所以将荧光种子增强微液滴中 SRS 技术与液芯光纤技术联用,来降低 SRS 阈值并且能很好收集和控制受激散射光。

研究表明,根据研究的预期目标选择荧光物质是至关重要的。根据它们的物理性质:如荧光量子产率、吸收及荧光谱的位置、强度和带宽等,选择适当的荧光物质才能获得预期的结果。实验中,分别选择了罗丹明 B(rhodamine B)($C_{28}H_{31}CLN_2O_3$)和 β -carotene($C_{40}H_{56}$)作为荧光种子,来比较它们对 CS_2 受激拉曼散射的影响。首先,将含有罗丹明 B

的 CS_2 溶液作为液芯光纤芯液体,研究罗丹明 B 摩尔浓度为 1.72×10^{-8} mol/L 的荧光及其吸收对 CS_2 受激拉曼散射的影响,获得了强度较高的二硫化碳的一阶反斯托克斯和较弱的一阶斯托克斯光谱。其次,研究 β -carotene 摩尔浓度为 1.86×10^{-6} mol/L 溶液的荧光及其吸收对 CS_2 受激拉曼散射的影响。由于生物分子 β -carotene 是有 11 个共轭双键的长链型结构,并且本身的 π 电子链结构使其具有一定的三阶非线性光学特性^[21],这一特性会使受激液体(CS_2)增加受激拉曼增益系数^[22],很小能量(1.86 mJ)激光就获得了 7 阶 CS_2 的斯托克斯拉曼散射。

2 实 验

实验装置如图 1 所示,抽运源为 Nd:YAG 脉冲激光器,经 KTP 晶体倍频后为 532 nm(此波长位于罗丹明 B 和 β -carotene 的吸收带内),工作模式为基模,工作频率为 1 Hz,脉宽为 10 ns,能量范围为 0~5 mJ。激光经 25 mm 耦合透镜进入液芯光纤芯内,耦合效率约在 15%左右,出射光经透镜会聚到光谱仪,直接由计算机进行信号处理。

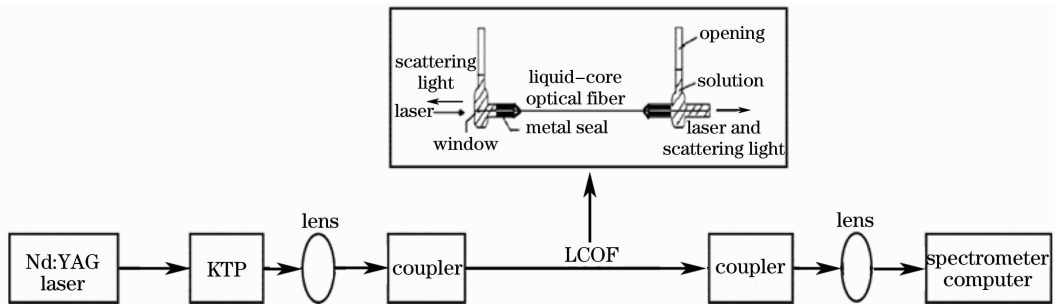


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

实验中分别将罗丹明 B($C_{28}H_{31}CLN_2O_3$)和 β -carotene($C_{40}H_{56}$)溶于分析纯(CS_2)中制成 1.72×10^{-8} mol/L 的 rhodamine B- CS_2 溶液和 1.86×10^{-6} mol/L 的 β -carotene- CS_2 溶液,实验使用的空芯石英光纤其内径为 400 μm ,外径为 600 μm ,液芯光纤长度为 100 cm^[19,20,23]。将配置好的溶液分别灌入液芯光纤中,测量并分析其受激拉曼散射光谱。

3 实验结果与分析

在 SRS 过程中,起始于自发拉曼量子噪声的斯托克斯光场输出强度为

$$I_s(L) = I_{SN} \{ \exp\{(gI_p)/\alpha_p \times [1 - \exp(-\alpha_p L)] - \alpha_s L\} - \exp(-\alpha_s L) \}, \quad (1)$$

式中 I_s 为 SRS 的斯托克斯光强, I_p 为抽运光强, I_{SN} 为 SRS 介质拉曼增益带内的自发拉曼量子噪声, g 为拉曼增益因子, L 为抽运光与拉曼介质的作用长度, α_s 和 α_p 为斯托克斯光和抽运光的吸收系数。

当工作物质内部存在荧光种子时,斯托克斯散射光不再仅仅依赖于自发拉曼量子噪声,而是由拉曼增益带内的拉曼量子噪声与荧光共同产生。此时,

$$I_s(L) = [I_{SN} + I_f(\omega_s)] \{ \exp\{(gI_p)/\alpha_p [1 - \exp(-\alpha_p L)] - \alpha_s L\} - \exp(-\alpha_s L) \}, \quad (2)$$

式中 $I_f(\omega_s)$ 为荧光种子在 ω_s 处的荧光强度。荧光强度正比于荧光散射截面和荧光物质分子数,自发拉曼散射强度正比于自发拉曼散射截面和拉曼介质分子数。荧光散射截面大于拉曼散射截面十几个数

量级^[12], 尽管样品的摩尔浓度不是很高, 但荧光强度都大于自发拉曼强度。因此根据(2)式可知, 荧光一定会降低斯托克斯光阈值。

3.1 罗丹明 B, β -carotene 的光学性质及其吸收与荧光光谱

罗丹明 B 染料是一种有机化合物[结构式如图 2(a)], 与激光发射有效的染料都含有一条交替的单键和双键的碳原子链—共轭双键构成的致色系统。

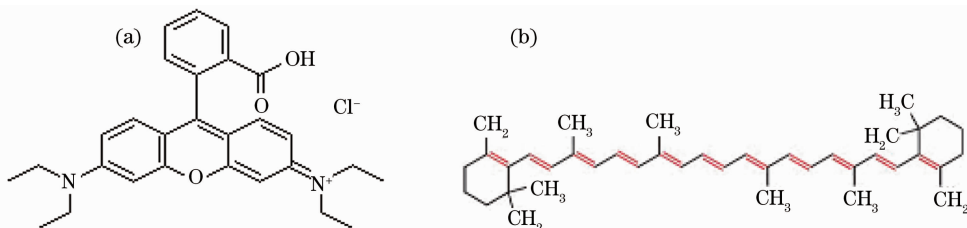


图 2 (a) 罗丹明 B 分子结构式, (b) β -carotene 分子结构

Fig. 2 Molecular structural formula of rhodamine B (a) and β -carotene (b)

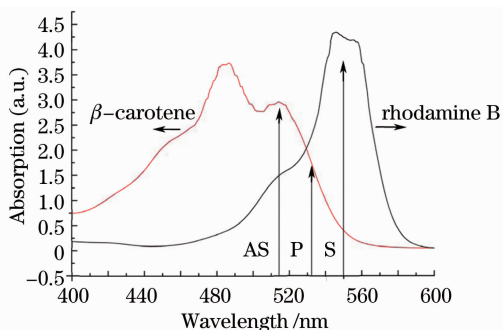


图 3 罗丹明 B 及 β -carotene 的紫外可见吸收光谱

Fig. 3 UV-vis absorption spectra of rhodamine B and β -carotene

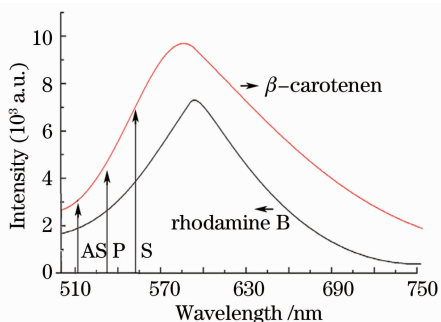


图 4 488 nm 激光抽运下的罗丹明 B 及 β -carotene 在 CS_2 溶液中的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of rhodamine B and β -carotene solutions excited by the 488 nm laser

罗丹明 B 和 β -carotene 的紫外可见吸收谱和荧光光谱如图 3 和图 4 所示, 图 3 中 AS 为一阶反斯托克斯光位置, P 为抽运光位置, S 为一阶斯托克斯光位置。图 4 中 AS 表示一阶反斯托克斯波长位置, P 表示抽运光波长位置, S 表示一阶斯托克斯波长位置。

荧光波长主要取决于碳原子链的长度, 链长则产生的荧光波长也长, 但链过长就会变得不稳定而容易断裂。

β 胡萝卜素 (β -carotene) 是多烯化合物[结构式如图 2(b)], 由于其有 11 个共轭双键的长链结构, 有很强的离域 π 电子, 因此容易产生荧光, 是胡萝卜素 (carotene) 类中光谱范围较大、荧光强度较强的一种。

实验使用的抽运光 532 nm 处于罗丹明 B 的吸收带内, 而一阶斯托克斯光位于吸收峰位置, 一阶反斯托克斯远离吸收峰。并且罗丹明 B 的荧光量子产率比 β -carotene 的荧光量子产率大 2 个数量级^[14], 因此摩尔浓度为 10^{-8} mol/L 的罗丹明 B 溶液的荧光强度等于摩尔浓度为 10^{-6} mol/L 的 β -carotene 溶液的荧光强度。 β -carotene 具有双荧光行为, 其荧光谱带很宽 (380~800 nm), 荧光量子产率比荧光染料 (如罗丹明 B) 小, 吸收也小, 这种特点使其通过改变浓度而特别适用于低浓度下的应用。

3.2 罗丹明 B 和 β -carotene 对 CS_2 的不同增强效果

罗丹明 B 被广泛应用, 主要由于其具有较高的荧光量子产率可以产生受激辐射和共振受激散射。由于反斯托克斯不存在阈值, 所以只要在入射介质中产生了斯托克斯光, 并且斯托克斯光足够强, 总能产生在三个场的相互作用下激发的反斯托克斯辐射, 这与量子力学相一致^[21]。实验中获得了较高强度的一阶反斯托克斯和强度较低的一阶斯托克斯光谱, 如图 5 所示其中 AS_1 表示一阶反斯托克斯位置, S_1 表示一阶斯托克斯位置。

生物分子 β -carotene 是有 11 个共轭双键的长链型结构, 并且本身的 π 电子链结构使其具有一定的三阶非线性光学特性^[22], 这一特性会使受激液体 (CS_2) 增加受激拉曼增益系数^[24]。其双荧光特性使得 CS_2 的受激拉曼谱线在很宽光谱范围内都得到增强, 由于 β -carotene 宽带荧光和液芯光纤对 CS_2 受激拉曼散射的双重作用, 实验中用较低的抽运能量 1.86 mJ 就获得了 7 阶斯托克斯谱线, 如图 6 所

示。在液芯光纤(样品池)中不同浓度下受激拉曼散射阈值^[25,26],如表 1 所示。罗丹明 B 增强条件下一

阶转化效率为 4.5%, β -carotene 增强下的一阶转换效率 6.9%^[27]。

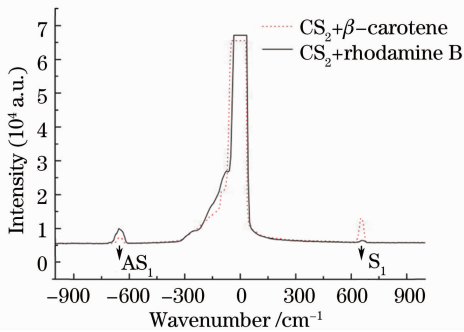


图 5 罗丹明 B 溶液和 β -carotene 溶液的一阶斯托克斯和反斯托克斯光谱

Fig. 5 First-order Stokes and anti-Stokes spectra of rhodamine B and β -carotene solutions

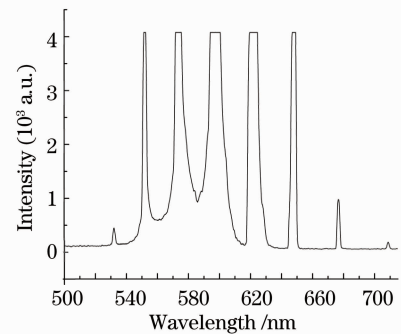


图 6 生物分子 β -carotene 溶液的 7 阶斯托克斯光谱

Fig. 6 Seventh-order Stokes spectrum of biological molecule β -carotene solution

表 1 在液芯光纤(样品池)中不同浓度下受激拉曼散射阈值

Table 1 Threshold of Stokes lines at different concentrations in LCOF (in sample cell)

| Concentration / (mol / L) | Order number | | | | | | |
|-------------------------------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| β -carotene / 10^{-6} | 0.26(2.7) | 0.32 | 0.35 | 0.41 | 0.61 | 0.70 | 1.86 |
| Rhodamine B / 10^{-8} | 0.40(3.2) | | | | | | |
| Neat CS ₂ | 0.71(38) | | | | | | |

4 结 论

荧光染料罗丹明 B 和生物分子 β -carotene 都具有很好的荧光性质,都可以作为荧光种子增强 CS₂ 的受激拉曼散射。由于罗丹明 B 和 β -carotene 的量子效率不同,吸收光谱和荧光光谱的位置不同,所以对 CS₂ 的增强效果不同。在相同的实验条件下,罗丹明 B 可以增强 CS₂ 的反斯托克斯线,而 β -carotene 由于其有很宽的荧光谱带,所以可以在小能量抽运光的条件下,获得高阶斯托克斯拉曼谱线。

参 考 文 献

- Zhang Yizhu, Chen Yanping, Li Zhiqiang *et al.*. Elliptical polarized single-cycle THz pulse generated by femtosecond laser filamentation in air [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 781~785
张逸竹, 陈燕萍, 李志强 等. 空气飞秒激光成丝现象中产生的椭圆偏振单周期太赫兹脉冲[J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 781~785
- Zhang Xianbin, Shi Wei. THz electromagnetic radiation based on the stimulated Raman scattering of polariton[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5): 1012~1016
张显斌, 施 卫. 基于耦合场量子受激拉曼散射的太赫兹波辐射[J]. *光学学报*, 2008, **28**(5): 1012~1016
- Zhang Yanli, Li Xiaoyan, Zhu Jianqiang. Small-scale self-focusing of divergent beams in gain medium[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 786~793
张艳丽, 李小燕, 朱健强. 增益介质中发散光束的小尺度自聚焦

- [J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 786~793
- Qin Zujun, Zhou Xiaojun, Wu Haocheng *et al.*. Design of multi-wavelength cascaded Raman fiber lasers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 244~248
秦祖军, 周晓军, 伍浩成 等. 多波长级联拉曼光纤激光器的设计[J]. *光学学报*, 2009, **29**(1): 244~248
- Sun Xiuping, Feng Kecheng, Zhang Xihe *et al.*. Study on temperature character of stimulated Raman scattering spectrum in silica fiber [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(10): 2049~2052
孙秀平, 冯克成, 张喜和 等. 单模石英光纤受激拉曼散射温度特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(10): 2049~2052
- Sun Xiuping, Feng Kecheng, Zhang Xihe *et al.*. Study of Raman scattering of plastic optical fiber [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(12): 2002~2004
孙秀平, 冯克成, 张喜和 等. 塑料光纤拉曼散射的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(12): 2002~2004
- Zhang Xiaoguang, Fang Guangqing, Zhao Xinyuan *et al.*. Experimental research of polarization stabilization in optical fiber communication systems[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 888~891
张晓光, 方光青, 赵鑫媛 等. 光纤中偏振稳定控制的实验研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 888~891
- R. H. Stolen, E. P. Ippen. Raman gain in glass optical waveguides[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **22**(6): 276~278
- R. H. Stolen, J. P. Gordon, W. J. Tomlinson. Raman response function of silica-core fibers[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**(6): 1159~1166
- Antonio Picozzi, Carlos Montes, Jean Botineau *et al.*. Inertial model for stimulated Raman scattering inducing chaotic dynamics [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998, **15**(4): 1309~1314
- D. Hollenbeck, C. D. Cantrell. Multiple-vibrational-mode model

- for fiber-optic Raman gain spectrum and response function[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2002, **19**(12): 2886~2892
- 12 A. S. Kwok, R. K. Chang. Fluorescence seeding of weaker-gain Raman modes in microdroplets; enhancement of stimulated Raman scattering, [J]. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(18): 1262~1264
- 13 A. Biswas, R. L. Armstrong, R. G. Pinnick. Stimulated Raman-scattering threshold behavior of binary mixture micrometer-sized droplets [J]. *Opt. Lett.*, 1990, **15** (21): 1191~1193
- 14 Pu Xiaoyun, Yang Zheng, Jiang Nan *et al.*. Observation of stimulated Raman scattering of weak-gain Raman modes by means of lasing gain[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(10): 2443~2448
普小云, 杨正, 江楠等. 用激光增益获取弱增益拉曼模式的受激拉曼散射光谱[J]. *物理学报*, 2003, **52**(10): 2443~2448
- 15 Zuo Jian, Li Zuowei, Tian Yanjie *et al.*. The influence of absorption and fluorescence from the solution on the stimulated Raman threshold of CS₂ in liquid-core optical fiber [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(2): 889~894
左剑, 里佐威, 田艳杰等. 液芯光纤中溶液吸收和荧光的性质对CS₂受激拉曼散射阈值的影响[J]. *物理学报*, 2007, **56**(2): 889~894
- 16 Zhong Xianqiong, Chen Xiaobo, Jin Lihong *et al.*. Experiment investigation on enhancement of stimulated Raman scattering by dye fluorescence [J]. *Chinese J. Light Scattering*, 1999, **11**(4): 293~296
钟先琼, 陈小波, 靳丽红. 染料荧光增强苯的受激拉曼散射[J]. *光散射学报*, 1999, **11**(4): 293~296
- 17 Zhong Xiaoqiong, Yang Jinguo, Ha Yuanqing *et al.*. Enhancement of high-order stimulated Raman scattering of carbon disulfide by using fluorescence of dye rhodamine B [J]. *High Power Laser And Particle Beams*, 2000, **12**(2): 172~174
钟先琼, 杨经国, 哈元清等. 若丹明B荧光增强二硫化碳高阶受激喇曼散射[J]. *强激光与粒子束*, 2000, **12**(2): 172~174
- 18 R. A. Lemons, C. F. Quate. Acoustic microscope-scanning version[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **24**(4): 163~165
- 19 Li Zuowei, Li Jinan, Gao Suqin. Resonance Raman spectrum of β -carotene in liquid-core optical fiber[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**: 1889~1891
- 20 Z. W. Li, S. Q. Gao, X. P. Sun *et al.*. Effect of optical fiber loss on resonance Raman spectra of samples with low concentration [J]. *Spectrosc. Lett.*, 2001, **34**: 569~578
- 21 Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics* [M]. New York: Wiley, 2003. 152
- 22 A. B. Bhattacherjee. Estimation of resonant third-order hyperpolarizability of beta-carotene from Raman and absorption spectroscopy[J]. *Bulg. J. Phys.*, 1998, **25**(3-4): 166~170
- 23 Y. J. Tian, J. Zuo, L. Y. Zhang *et al.*. Study of resonance Raman cross section of aqueous β -carotene at low concentrations [J]. *Appl. Phys. B*, 2007, **87**(7): 727~730
- 24 S. R. Marder, W. E. Torruellas, M. Blanchard-Desce *et al.*. Large molecular third-order optical nonlinearities in polarized carotenoids[J]. *Science*, 1997, **276**(5316): 1233~1236
- 25 Zhiwei Men, Wenhui Fang, Yunfeng Ding *et al.*. Stimulated Raman scattering influenced by concentration, fluorescence profile and bandwidth of β -carotene in liquid-core optical fiber[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2009, **40**(8): 1039~1042
- 26 Men Zhiwei, Sun Xiuping, Fang Wenhui *et al.*. Influence of amplified spontaneous emission and fluorescence of β -carotene on stimulated Raman scattering of carbon disulfide[J]. *Sci. China Ser. G; Phys. Mech. Astron.*, 2009, **52**(4): 529~533
- 27 Zhiwei Men, Wenhui Fang, ZuoWei Li *et al.*. Growth profile of stimulated Raman anti-Stokes scattering influenced by fluorescence seeding in liquid-core optical fiber[J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2010, **41**(1): 49~52