

光学学报

微纳结构光纤光谱学

靳伟^{1,2*}, 鲍海泓^{1,2**}, 齐云^{1,2}, 赵焱^{1,2}, 赵鹏程¹, 高寿飞¹, 何海律^{1,2}

¹香港理工大学电机工程学系, 香港;

²香港理工大学深圳研究院光子研究中心, 广东 深圳 518057

摘要 微纳结构光纤光谱学是指以空芯微结构或微纳光纤为样品池, 光和物质在纤芯内部或表面进行相互作用的光谱学技术。本文回顾空芯和微纳光纤导光的基本原理, 介绍气体、液体样品池构建的理论和方法, 综述基于光谱吸收、光热、光声、荧光、拉曼等效应的微纳结构光纤光谱学的最新进展及今后可能的发展方向。微纳结构光纤对光场的束缚能力强、模场能量在空气中的比例高, 可实现光和物质在其中的高效、长距离相互作用。微纳结构光纤样品池的采用, 可提升传统光谱学系统的性能或构建新型的光谱学系统; 应用传输光纤与其他光学元器件进行柔性连接, 可促进光谱学仪器和传感器的小型化和实用化。

关键词 光谱学; 激光光谱; 微结构光纤; 空芯光纤; 光纤传感器; 纳米光波导; 拉曼光谱学

中图分类号 TN25

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0130002

Micro/nano-Structured Optical Fiber Laser Spectroscopy

Jin Wei^{1,2*}, Bao Haihong^{1,2**}, Qi Yun^{1,2},

Zhao Yan^{1,2}, Zhao Pengcheng¹, Gao Shoufei¹, Ho Hoi Lut^{1,2}

¹Department of Electrical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China;

²Photonics Research Center, The Hong Kong Polytechnic University Shenzhen Research Institute, Shenzhen, Guangdong 518057, China

Abstract Micro/nano-structured optical fiber laser spectroscopy refers to laser spectroscopy with hollow-core or micro/nano-scale solid-core optical fibers as the sample cells. Light-matter interaction takes place inside or in the close vicinity of the core. This paper reviews the basics of light propagation in micro/nano-structured optical fibers, introduces the theory and construction of gas/liquid cells with these fibers, and reports the recent progress of gas/liquid detection with direct absorption, photothermal, photoacoustic, fluorescence and Raman spectroscopy as well as possible further research directions. A micro/nano-structured optical fiber tightly confines a light mode in or near the fiber core and has a large fraction of mode field in air, which enables strong light-matter interaction over a long distance. The use of micro/nano-structured optical fiber as the sample cells would improve the performance of existing spectroscopic techniques as well as create novel spectroscopic methods. The optical fiber sample cells may be flexibly connected to other photonic components, promoting miniaturization and practical applications of spectroscopic sensing and instrumentation.

Key words spectroscopy; laser spectroscopy; microstructured optical fiber; hollow-core optical fiber; optical fiber sensor; nano-optical waveguide; Raman spectroscopy

OCIS codes 300.6360; 060.4005; 060.2370; 300.6450

收稿日期: 2020-09-04; 修回日期: 2020-11-06; 录用日期: 2020-11-11

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB2203904)、国家自然科学基金重大科研仪器研制项目(61827820)、国家自然科学基金重点项目(61535004)、广东特支计划本土创新团队项目(2019BT02X105)

* E-mail: eewjin@polyu.edu.hk; ** E-mail: edward.bao@connect.polyu.hk

1 引言

激光光谱学在生物化学、环境监测、医疗诊断、燃烧等多个领域有着重要应用。典型的光谱学系统由光源、样品池、信号探测和处理单元等组成,如图 1 所示。实际应用中,常对光源进行调制或调谐,探测部分则使用光栅、干涉仪等光谱敏感元件和锁相放大、取样平均等弱信号检测技术来提升系统的性能。光与物质在样品池中相互作用后,光的强度、相位、偏振、传播方向等发生变化,或产生热量、声波或新的光波,探测这些变化可以确定样品池中物质的成分及含

量^[1-2]。激光技术的发展使光源的性能(定向性、相干性、功率、脉宽等)越来越好,可用的波长越来越多,结合不断提升的信号探测和处理能力及高等光谱学分析方法,使可检测物质的种类越来越多,探测灵敏度越来越高。低损耗光纤传输技术的发展使光源、样品池、探测单元之间的柔性光连接成为可能,减小了系统的体积、简化了光路的对准过程,推动了光谱学技术向实用化方向发展。然而,作为光和物质相互作用平台的样品池,目前绝大部分仍然是由自由空间光路构成的,如对气相物质进行探测时常用准直的单通或多通气室、液体分析时常用分立的玻璃比色皿等。

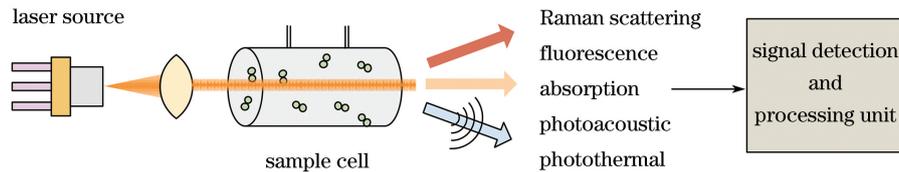


图 1 光谱学系统的基本组成部分

Fig. 1 Basic elements of a laser spectroscopy system

2 微纳结构光纤

微纳结构光纤通常由单一材料(石英)制成,包含沿光纤轴向延伸的空气通道^[3]。图 2 为几种可作为气体或液体样品池的微纳结构光纤,分别是光子

带隙空芯光纤(PBG-HCF)、反谐振空芯光纤(AR-HCF)、微纳光纤(NF)及悬挂芯光纤(SCF)。这些光纤的导光机理有所不同,但共同点是大部分的光模场能量局限在空气纤芯中或微纳纤芯表面附近的空气中,可实现光和样品的高效相互作用。

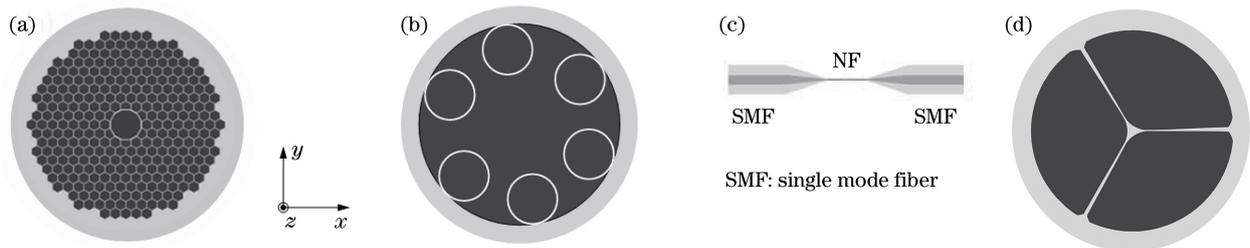


图 2 几种可作为气体或液体样品池的微纳结构光纤。(a)光子带隙空芯光纤;(b)反谐振空芯光纤;(c)微纳光纤;(d)悬挂芯光纤

Fig. 2 Different types of micro/nano-structured optical fibers that can be used for gas or liquid sample cells.

(a) PBG-HCF; (b) AR-HCF; (c) NF; (d) SCF

2.1 光子带隙空芯光纤

PBG-HCF 的纤芯为空气,包层为折射率呈周期性变化的石英-空气二维微结构,如图 2(a)所示。由于纤芯折射率比包层的平均折射率低,因此不能基于全反射原理将光束束缚在纤芯中传播。然而,周期性的包层微结构存在“面外”光子带隙,这里“面”指折射率呈周期性变化的横截面(x - y 面),“面外”指沿纵向(z 方向)的波矢分量(传播常数 β)不为零^[4]。当 β (常采用有效折射率 $n_{\text{eff}} = \beta/k, k = 2\pi/\lambda$) 的取值在一定范围时,一些光频率(ω)或波长(λ)的

光不能在微结构中沿横截面方向传播。这一 (β, ω) 或 $(n_{\text{eff}}, \lambda)$ 范围称为面外光子带隙,简称光子带隙。由于光子带隙包括 $n_{\text{eff}} < n_{\text{air}} = 1$ 的区域, n_{air} 为空气折射率,因此将这种微结构作为光纤的包层,可以将波长处于带隙范围内的光场限制在空气芯中进行低损耗传输。带隙光纤的特点是传输窗口比较窄,由包层微结构的光子带隙决定。带隙的中心波长由微结构的周期决定,而带隙的宽度与空气在微结构中所占的比例(占空比)有关。光纤能支持的纤芯模式由空气芯的尺寸决定,纤芯尺寸越大,模式

越多^[5]。目前已报道的 PBG-HCF 的传输中心波长从可见光至近红外波段,传输谱宽从几十到三百纳米不等。纤芯直径为 5~20 μm,光在空气芯中的比例可达 95%。传输损耗在 400 nm 工作波长附近稍大于 1 dB/m,而在 1500 nm 附近则小于 0.02 dB/m^[6]。图 3 为三种商用的近红外波段

PBG-HCF 的损耗谱。这些光纤的纤芯是在光纤中心区域省去 7 个周期单元形成的,支持基模(LP₀₁)和少数几个高阶模式(如 LP₁₁ 模)。基模场可用高斯分布来近似,模场直径为 5.5~9 μm。在实际应用中,可根据工作波长的需要来选用不同的 PBG-HCF。

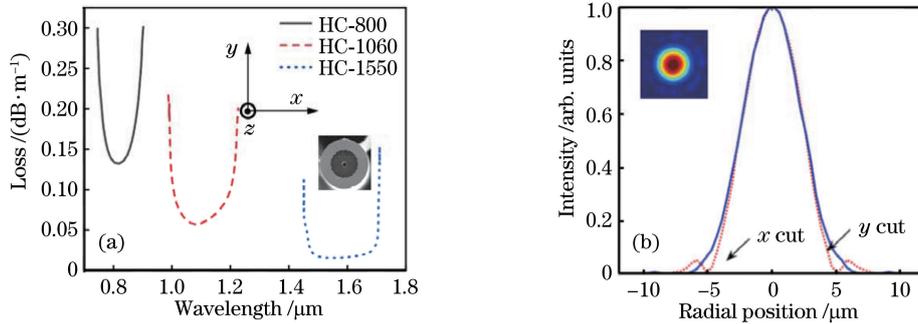


图 3 PBG-HCF 的传输特性。(a)三种 PBG-HCF 的损耗谱;(b) HC-1550 光纤的基模场强度分布

Fig. 3 Transmission properties of PBG-HCF. (a) Loss spectra of three types of PBG-HCF; (b) fundamental mode field intensity distribution of the HC-1550 fiber

2.2 反谐振空芯光纤

在 AR-HCF 中,光的传输主要依赖环绕空气芯的薄壁毛细管。这些毛细管互不接触,镶嵌在一个孔径较大的石英玻璃管的内壁上,形成光纤的内包层,如图 2(b)所示。这里光纤的内包层不是二维周期性结构,没有光子带隙。光在空气纤芯中的传导是基于“反谐振”或“禁耦合”原理的^[7]。根据光波导理论,模式之间的有效耦合需要同时满足纵向(轴向)相位匹配和横向模场的交叠积分不为零的条件^[8]。毛细管壁支持径向(厚度方向)和环向(角度方向)模式,毛细管内部也支持空气模式。合理设计参数,可以使这些“包层”模式和纤芯模式不发生耦合,实现光在空气纤芯中的低损耗传输。

纤芯模式和毛细管壁厚度方向模式之间的耦合可用介质薄膜-空气界面形成的法布里-珀罗腔来说明,如图 4(a)所示。若光线由空气入射到薄膜,入射角为 θ ,则薄膜内相邻反射光的光程差为 $\delta = 2nd \cos \theta_1$,其中 θ_1 为折射角,与入射角的关系为 $\sin \theta = n \sin \theta_1$, d 和 n 分别为薄膜的厚度和折射率^[9]。如果 $\delta = m\lambda$, m 为整数,则入射光与薄膜发生谐振,或者说薄膜的(泄露)模式与入射光耦合强烈,这时薄膜法布里-珀罗腔的透射率最大,反射率最小。对离开谐振点的其他波长,薄膜的反射率较高。特别是当 $\delta = (m + 1/2)\lambda$ 时,称为反谐振点,反射率最高。对于纤芯基模或低阶模式, θ 接近 90° (掠角入射),光在空气-石英界面的反射率很高,满

足反谐振条件时薄膜的反射率更高,此时 $\sin \theta_1 \approx 1/n$,谐振波长可用 $\delta \approx 2d \sqrt{n^2 - 1} = m\lambda$ 来估算^[7,10]。举例来说,对于厚度 $d = 370$ nm,折射率 $n = 1.45$ 的石英薄膜,与 $m = 1, 2$ 对应的谐振波长分别为 777 nm 和 389 nm。这些波长的光会透过薄膜,而其他波长的光大部分被反射,如图 4(b)所示。因此,用壁厚为 370 nm 的石英毛细管作为内包层,理论上可以在 800 nm 以上和 400~700 nm 波长范围内实现光在空气纤芯中的低损耗传输。

由于毛细管的周长比波长要大得多,因此毛细管壁的环向模式沿角度方向呈多次振荡形式,而且振荡次数较多,或者说角向模序数较大。纤芯基模或低阶模式的角向模序数为零或较小,和管壁环形模场的角模序数不匹配,在横截面上的重叠积分几乎为零,因此它们之间的耦合可以忽略不计^[10]。毛细管的直径比空气纤芯的尺寸要小,因此毛细管内的空气模式和纤芯基模的相位也不匹配,不会发生耦合。毛细管相对纤芯方向的负曲率特性,使得纤芯模场和管壁模场及毛细管内空气模场的重叠很小,进一步降低了传输损耗。进行合理参数设计,可以使纤芯的二阶模式(LP₁₁)与毛细管的基模发生谐振,从而加速纤芯二阶模式的泄露,实现准单模传输^[11]。AR-HCF 一般有多个传输窗口,光谱传输范围比 PBG-HCF 要宽。图 4(c)为三种 AR-HCF 的损耗谱,可以实现从深紫外到中红外的传输^[12]。AR-HCF 的纤芯基模场也可用高斯分布来近似,但

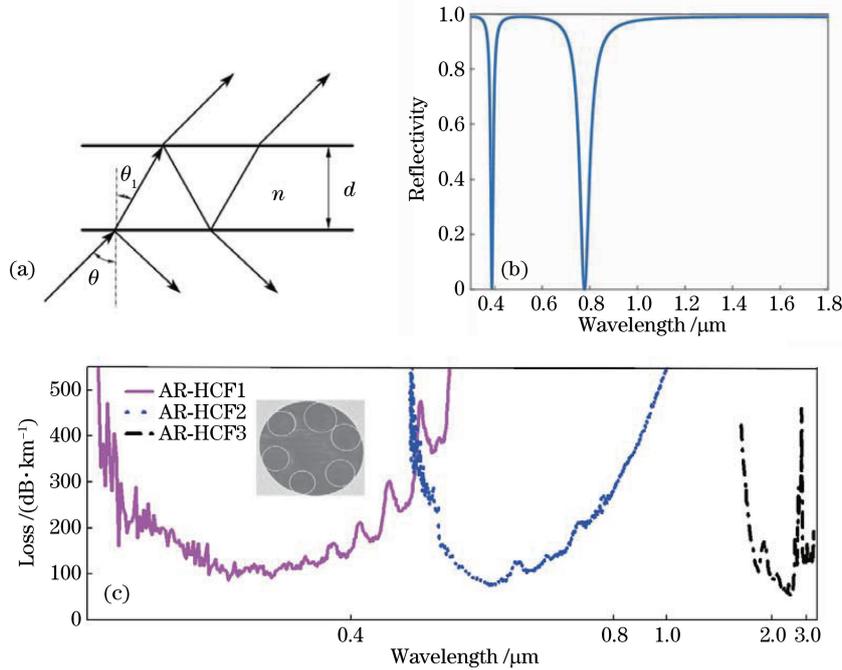


图 4 AR-HCF 导光特性。(a)薄膜法布里-珀罗腔中光的反射与折射;(b) $d=370\text{ nm}$, $n=1.45$ 的石英薄膜在 $\theta=87^\circ$ 时,反射率随波长的变化;(c)三种 AR-HCF 的损耗谱,插图是紫外传输 AR-HCF 的截面图^[12]

Fig. 4 Waveguiding in AR-HCF. (a) Reflection and refraction of light in thin-film Fabry-Perot cavity; (b) variation of reflectivity with wavelength for a silica thin film with $d=370\text{ nm}$ and $n=1.45$ at $\theta=87^\circ$; (c) loss spectra of three types of AR-HCF, and inset is the cross-sectional image of the AR-HCF that has transmission window in the ultraviolet^[12]

模场直径比 PBG-HCF 要大,一般为几十 μm 。基模场的能量在空气中的比例可达 99%^[7,12]。一般来说,高阶纤芯模式更容易和包层模式发生耦合,因此 AR-HCF 一般是单模或少模光纤,而且基模损耗比高阶模要小。也可以设计毛细管之间的相对位置等参数,使二阶纤芯模的损耗接近甚至低于纤芯基模的损耗^[13]。

2.3 微纳光纤

NF 是指直径在几百 nm 到几 μm 之间的固体

光纤。石英 NF 可由标准单模光纤通过加热-拉锥的方法来制作,如图 2(c)所示。这种 NF 和原始光纤自成一體,由锥型过渡区连接,插入损耗很小,直径可以小至几百 nm,长度可达 10 cm。拉锥后的光纤可以认为是简单的石英纤芯($n=1.45$)空气包层($n=1$)光纤。图 5(a)为石英 NF 几个低阶模式的色散曲线,当直径波长比 $D/\lambda < 0.75$ 时,为单模光纤。基模场能量在石英中的比例、模场面积、光纤表

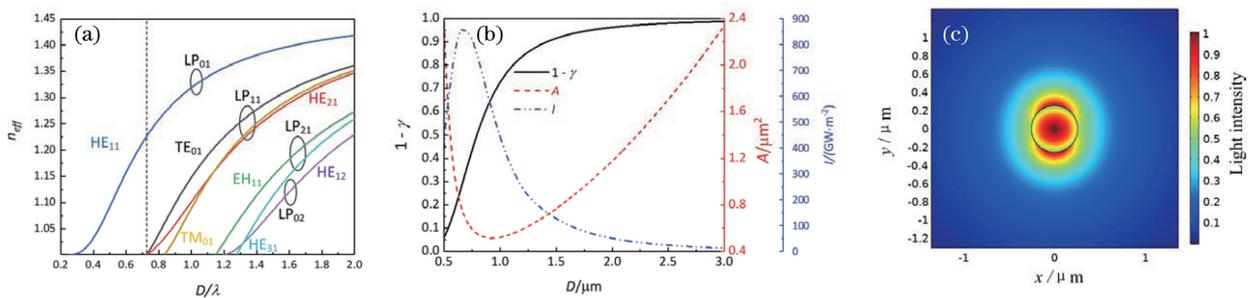


图 5 微纳光纤导光特性^[14]。(a)石英 NF 模式折射率随 D/λ 的变化;(b) $\lambda=1.55\text{ }\mu\text{m}$ 时,基模场能量在石英纤芯中的比例($1-\gamma$, γ 为在空气中的比例)、模场面积 A 、光纤表面最大光强 I 随直径的变化;(c) $D=0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的石英 NF 在 $\lambda=1.55\text{ }\mu\text{m}$ 时的光强分布

Fig. 5 Waveguiding properties of NF^[14]. (a) Variation of refractive index of a silica NF mode with D/λ ; (b) fraction of fundamental mode field energy in silica core ($1-\gamma$, γ is the fraction in air), the mode field area A , and the maximum intensity I on optical fiber surface as functions of fiber diameter at $\lambda=1.55\text{ }\mu\text{m}$; (c) light intensity distribution of silica NF with $D=0.5\text{ }\mu\text{m}$ at $\lambda=1.55\text{ }\mu\text{m}$

面最大光强随波长的变化如图 5(b) 所示。 $D/\lambda = 0.32$ 时的模场分布如图 5(c) 所示。由于电场的不连续性,基模场的分布和高斯分布有较大的不同,空气中倏逝场的能量约占 90%,模场直径在 $1\ \mu\text{m}$ 量级^[14]。NF 可以用石英或其他材料制成的套管进行封装,形成基于倏逝场和物质相互作用的样品池^[15]。SCF 可以看成是 NF 通过支撑结构镶嵌在光纤中心的结构。由于支撑的厚度远小于工作波长,引起的光泄露可以忽略不计^[16-17]。石英 NF 的损耗特性和传统石英光纤类似,可实现从可见光到 $2\ \mu\text{m}$ 左右的宽谱传输。

3 样品池设计

用微纳结构光纤作为样品池,首先要考虑样品填充对其传输特性的影响。气体折射率和空气非常接近,近似为 $n=1$,因此可以认为气体填充对微纳结构光纤的传输特性影响不大。而液体折射率大于 1 而且变化范围较大,这会对微纳结构光纤的传导特性产生较大的影响,因此需要根据具体情况对液体填充后光纤的传输特性进行分析。此外,光与样品之间的相互作用是在直径为 μm 量级的狭长通道中进行的,如何快速均匀地将样品填充到这些通道中而又不影响激光和光纤的耦合,也是需要考虑的问题。

3.1 空芯光纤气室

无论是 PBG-HCF 还是 AR-HCF,都可以通过空间光耦合或者光纤-光纤耦合的方式形成气体样品池(气室)。图 6(a) 为一个空间光耦合的气室,光的输入和输出通过透镜耦合实现,而气体样品通过光纤端面的气孔进入光纤^[18],加压或抽真空可以加快气体充放的速度。光纤-光纤耦合气室可以通过光纤之间的机械连接或熔接来实现。图 6(b) 为 1 个套管和 2 个陶瓷插芯进行机械对接而形成的气室,空芯光纤和传输光纤之间在接头处留有间隙,用于纤芯与外部气体的交换^[19]。

图 7(a) 为空芯光纤和固体传输光纤熔接形成的全光纤气室^[20-21]。使用商用光纤熔接机可以很方便地实现光纤之间的熔接,熔接损耗主要由传输光纤和空芯光纤模场的匹配情况决定。通过选择合适的光纤或应用适配光纤,熔接损耗可以低至 $1\ \text{dB}\sim 2\ \text{dB}$ ^[21]。然而,熔接封闭了空芯光纤端面的气孔,使气体无法从端部进入,解决的方法是在光纤侧面加工微通道,气体经过这些微通道进入到纤芯中。应用飞秒激光微加工技术,在一根 PBG-HCF 上加工上百个微通道,平均附加损耗只有每孔 $0.01\ \text{dB}$,如图 7(b) 所示^[22]。对图 6 所示的空间耦合气室或机械连接气室,也可以通过引入侧向微通道的方法加快气体充放的速度。

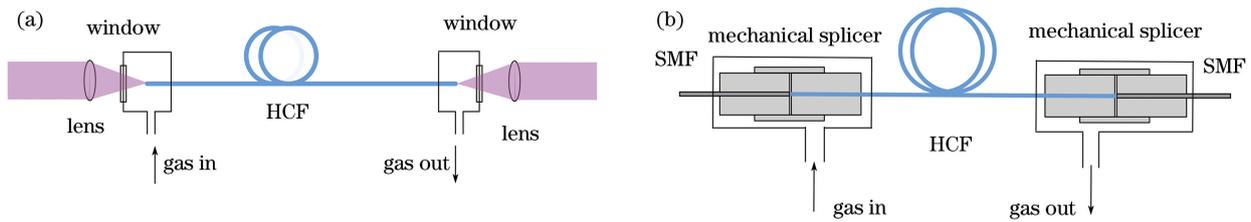


图 6 空芯光纤(HCF)气室。(a)空间耦合;(b)光纤之间机械连接
Fig. 6 HCF gas cells. (a) Free-space coupling; (b) fiber-to-fiber mechanical splicing

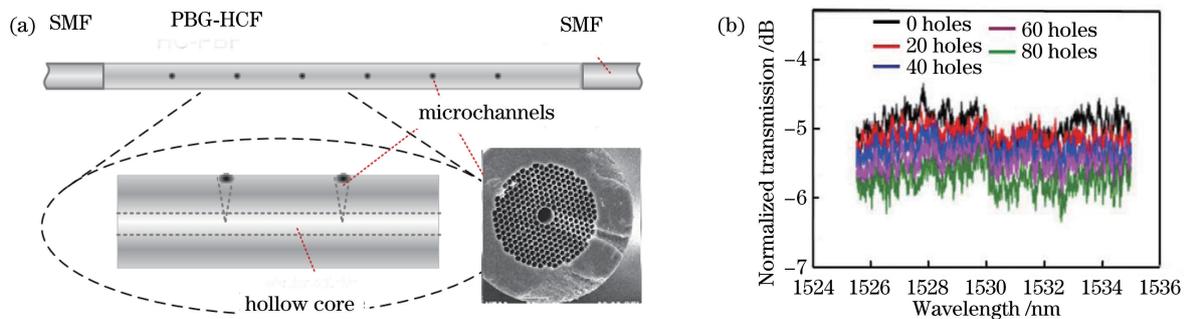


图 7 HCF 气室的侧面微通道。(a)气室和供气体充放用的微通道示意图;(b)在一段 2.3 m 长的 PBG-HCF 上加工不同数目微通道后的传输光谱^[22]
Fig. 7 Microchannels on the side of the HCF. (a) Schematic of gas cell and microchannels for gas charging and discharging; (b) transmission spectra for different number of microchannels fabricated on PBG-HCF with length of 2.3 m^[22]

3.2 空芯光纤液体样品池

图 8 为一根 PBG-HCF 中所有气孔填充不同折射率液体时,计算所得的损耗谱^[23]。计算时只考虑了周期性包层微结构对光的限制损耗,而液体和光纤材料的吸收和散射并没有考虑。随着液体折射率的增大,传输窗口发生蓝移,如水溶液($n=1.33$)填充后光纤的传输窗口从原来的 1550 nm 变为 600 nm 左右。因此要针对液体样品的折射率,事先计算填充后光纤能传输的波长范围,再决定是否适合某一具体应用。

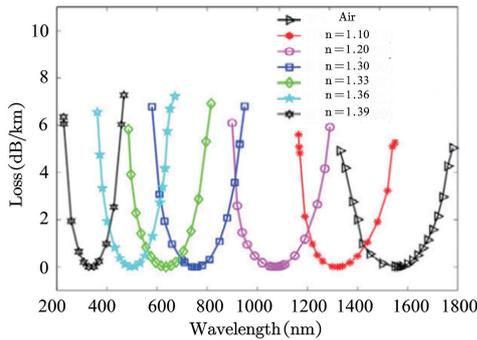


图 8 不同折射率液体填充 HC-1550-02 光纤中的所有气孔时,计算所得的损耗谱^[23]

Fig. 8 Calculated loss spectra when the all holes of HC-1550-02 fiber are filled with liquid of different refractive index^[23]

另一种选择是只填充纤芯,而保留包层中的空气孔结构,称为液芯光纤。电弧放电等方法可使空芯光纤的包层气孔塌陷而封闭,纤芯气孔则仍然对外开放,这样可以使液体样品只进入纤芯空气孔^[24]。对于不同的液体折射率和工作波长,液芯光纤的导光机理可能不同,可以是光子带隙导光,也可以是折射率导引导光^[25-26]。图 9 为一根石英光子带隙光纤包层微结构的光子带隙色散图^[26-27],其中 n_{fsm} 为光纤包层微结构空间填充基模的有效折射率。以纤芯填充水溶液为例,在波长满足 $\lambda/\Lambda > 0.25$ 时,为折射率导光,而当 $\lambda/\Lambda \approx 0.2$ 时,为光子带隙导光,其中 Λ 为包层空气孔中心之间的距离。

AR-HCF 纤芯的尺寸和周围毛细管的直径都比较大,方便同时对所有气孔进行填充。图 10 为计算所得的一根 AR-HCF 在填充水溶液前后的传输损耗谱^[28],填充前后的传输波长范围都很宽。应用空芯光纤构建液体样品池时,可采用图 6 所示的空间或机械耦合方式,也可以采用图 11 所示的微流芯片集成方式。其中空芯光纤样品池和传输光纤通过 V 型槽对接,而液体样品通过微流通道经光纤端面

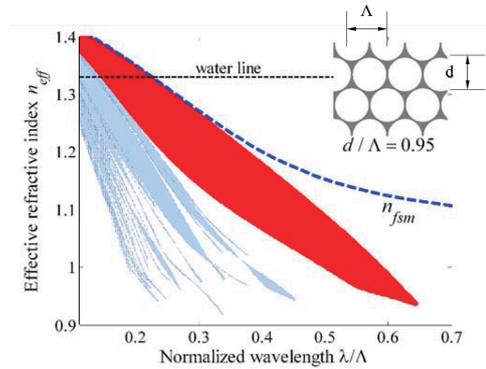


图 9 石英-空气微结构包层的光子带隙色散图,插图为包层微结构及参数^[27]

Fig. 9 Photonic band-gap dispersion diagram of air-silica microstructure cladding, and inset is the cladding microstructure and its parameters^[27]

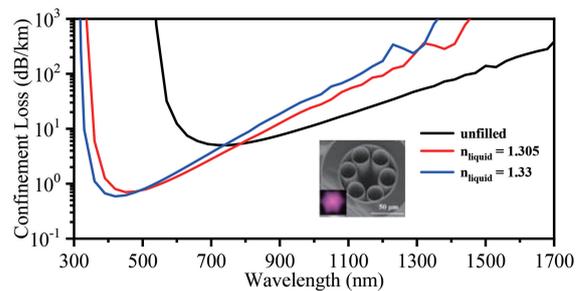


图 10 AR-HCF 填充不同折射率液体时,计算所得的损耗谱图,插图是 AR-HCF 的横截面和导模场的分布^[28]

Fig. 10 Calculated loss spectra of AR-HCF filled with liquid of different refractive index, and inset is cross-sectional image of the AR-HCF and its fundamental mode field intensity profile^[28]

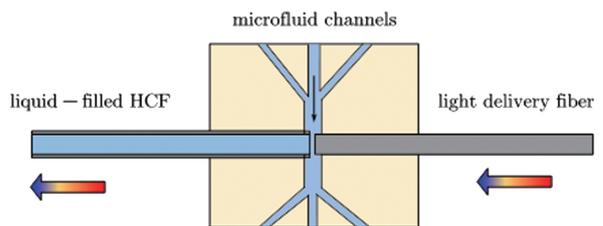


图 11 填充水溶液的 AR-HCF 及微流通道示意图^[29]

Fig. 11 Schematic of a water-filled AR-HCF and microfluid channel^[29]

之间的空隙进入到光纤的空芯中^[29]。

3.3 微纳光纤气室和液体池

NF 可以封装形成如图 12(a)所示的样品池,封装时 NF 锥腰区部分要避免弯曲,封装套管和 NF 互不接触,而是保持一定距离(大于 1 mm),套管和较粗的标准单模尾纤固定,并留有样品出入口^[15]。这一样品池可以直接与其他光纤元器件相互熔接

或通过活动连接器连接,形成全光纤系统。封装套管不是导光结构的一部分,因此侧向开孔或开槽一般不会影响样品池的导光特性,但液体填充后会引入模场的变化,因此需要事先对其模场特性进行评估。图 12(b)为液体折射率为 1.36 时计算所得的基模场强度分布。液体填充后,倏逝场中模场能量的比例增大,模场半径也显著增加。

图 12(c)为液体中模场能量的比例 γ 、模场面积 A 、NF 表面的最大光强 I 随样品折射率的变化关系。随着折射率的增加,模场面积和液体中模场能量的比例都单调增加,但增加的速率不一样。表面最大光强先增加后减小,有一个最大值,因此有优化余地。当液体折射率接近石英折射率时,模场从纤芯中逐渐泄露。

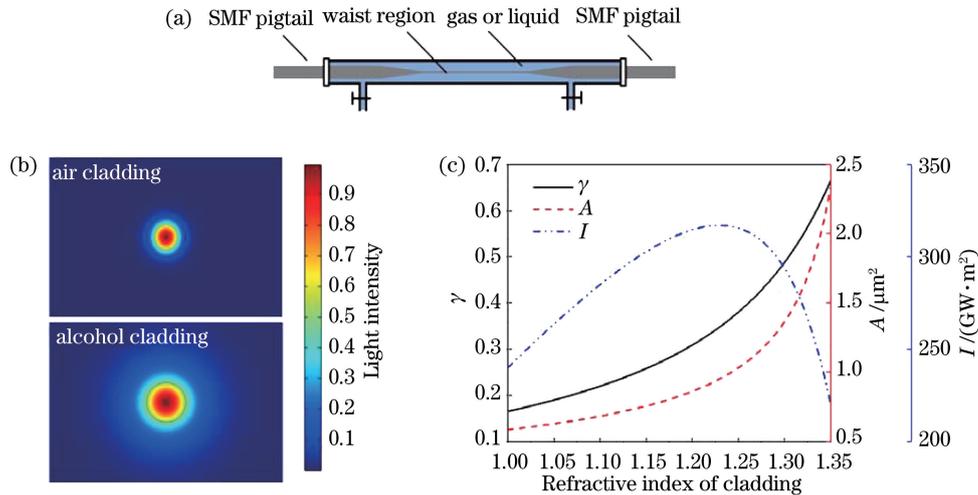


图 12 NF 样品池及其导光特性。(a) 封装的 NF 样品池;(b) 直径为 $1.2 \mu\text{m}$ 的石英 NF 在空气包层和折射率为 1.36 的酒精包层中的模场分布对比。(c) 直径为 $1.2 \mu\text{m}$ 的石英 NF 在 $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$ 时,液体样品中模场能量的比例、模场面积、光纤表面最大光强随包层液体折射率的变化

Fig. 12 NF sample cell and its waveguiding properties. (a) Encapsulated NF sample cell; (b) comparison between mode field distributions of silica NF with diameter of $1.2 \mu\text{m}$ in air cladding and alcohol (refractive index is 1.36) cladding; (c) variation of fraction of mode field energy in liquid sample, the mode field area, and the maximum intensity on optical fiber surface with refractive index of liquid cladding for a silica NF with diameter of $1.2 \mu\text{m}$ at $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$

4 空芯光纤气体光谱检测技术

4.1 吸收光谱技术

吸收光谱测量的基础是比尔-朗伯定律^[30],表达式为

$$P = P_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)\gamma CL], \quad (1)$$

式中:入射光频率 $\nu = \omega/2\pi$; α 为气体分子的吸收系数; C 为分子浓度; L 为光和样品相互作用的距离; P_0 和 P 分别为吸收前后光的功率。对自由空间光束, $\gamma = 1$; 对微结构光纤, $\gamma < 1$ 。定义有效作用距离 $L_{\text{eff}} = \gamma L$, 用来比较自由空间气室和光纤气室的性能。对于空芯微结构光纤,模场能量主要集中在空气纤芯中, γ 接近 1。增加光纤气室的长度,可以增加作用距离,从而增大吸收信号,提高探测灵敏度。图 13(a)为一个基于波长调制和谐波检测的吸收光谱乙炔气体检测系统^[31]。Yang 等^[31]采用 13 m 长

的 PBG-HCF(HC-1550-2)作为气室,将体积分数为 982×10^{-6} (982 ppm) 的乙炔和氮气的混合气体从空芯光纤一端加压注入到气室中。当激光波长扫过乙炔在 1530.371 nm 附近的 P(9)吸收线时,二次谐波输出信号如图 13(b)所示。使用 1 s 的锁相放大时间常数,得到的噪声等效探测下限约为 1×10^{-6} (1 ppm)。由于 HC-1550-2 光纤不是纯单模光纤,系统的性能主要受到模式干涉噪声的限制,采用单模单偏振空芯光纤^[32]可以克服这一问题。同时研究了引入侧向微通道对气体充放时间的影响。在 2 m 长的空芯光纤上加工两百多个微通道,使气体从这些通道进入到纤芯,在没有额外加压的条件下,实现了小于 40 s 的响应时间^[22]。应用 PBG-HCF,多个研究小组对乙炔、甲烷、氨气等气体进行了测量,取得了良好的结果^[33-35]。

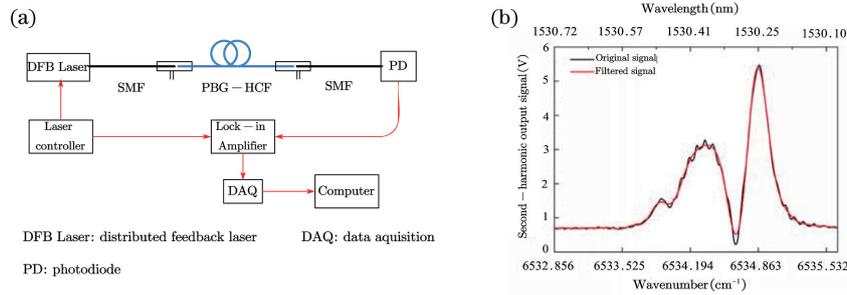


图 13 基于激光吸收光谱的 HCF 气体探测系统^[31]。(a)基于 PBG-HCF 气室和光谱吸收的乙炔测量系统；(b)当泵浦光波长扫描过乙炔吸收线时，系统的二次谐波输出信号

Fig. 13 HCF gas detection system based on laser absorption spectroscopy^[31]. (a) Measurement setup for acetylene based on PBG-HCF gas cell and direct absorption spectroscopy; (b) second harmonic output as the pump wavelength is scanned across an acetylene absorption line

4.2 光热干涉光谱技术

光热干涉光谱技术是一种间接测量光谱吸收的方法，通常采用泵浦-探测方案^[36]。气体分子吸收泵浦光后，跃迁到高能受激态，以弛豫的方式将吸收的能量转换成热能，导致气体介质局部温度和密度分布发生变化，引起折射率的改变。调制泵浦光的波长或强度，可以使吸收引起的折射率呈周期性变化，从而在频域上区分气体吸收和环境温度变化引起的折射率变化。如果一束探测光和泵浦光沿同一路径传输，探测光的相位会被周期性调制，调制的幅度^[36-37]可表示为

$$\Delta\varphi = k\alpha(\nu)CLP_{\text{pump}}, \quad (2)$$

式中： P_{pump} 为泵浦光功率； k 为一个系数，对自由空间光束，它与泵浦光及探测光的模场分布、气体的热力学参数、泵浦光的调制频率等有关。对空芯光纤， k 还与纤芯的尺寸、包层的结构参数有关。采用空芯光纤气室，可以实现较长的作用距离 L ，从而提高灵敏度，还可以方便地与光纤耦合器等元器件进行连接而形成灵活的光纤干涉仪，用于检测相位调制，促进光热干涉技术的小型化和实用化。根据光热效

应，热产生的速率正比于泵浦光的强度，因此气体的温度分布由泵浦光的强度来决定，呈高斯分布。由于光纤基模场的面积比自由空间光束的模斑面积要小得多，对同样的泵浦光功率，光纤中心点的温度变化比自由光束的温度变化要大得多。但这并不意味着相位调制的幅度一定会大，其他因素如纤芯的尺寸、气体的热传导特性及分子热释放的时间、泵浦光与探测光的模场交叠、泵浦光调制的频率等都会影响相位调制的幅度^[38-39]。

Jin 等^[37] 研究了 PBG-HCF (HC-1550-02) 中气体的光热效应，并用图 14 所示的 Mach-Zehnder 干涉仪对光热相位调制进行了测量。采用分布反馈激光器 (DFB) 作为泵浦光源，光源波长以 50 kHz 频率进行调制，同时缓慢地扫过乙炔在 1530.371 nm 处的吸收线，产生光热相位调制。以单频外腔激光器 (ECDL) 作为探测光源，干涉仪通过光电探测器 (PD1) 和压电相位调制器 (PZT) 形成的伺服反馈回路稳定在正交工作点上。光热相位调制经干涉仪转换为强度调制，由探测器 (PD2) 检测，再通过锁相放

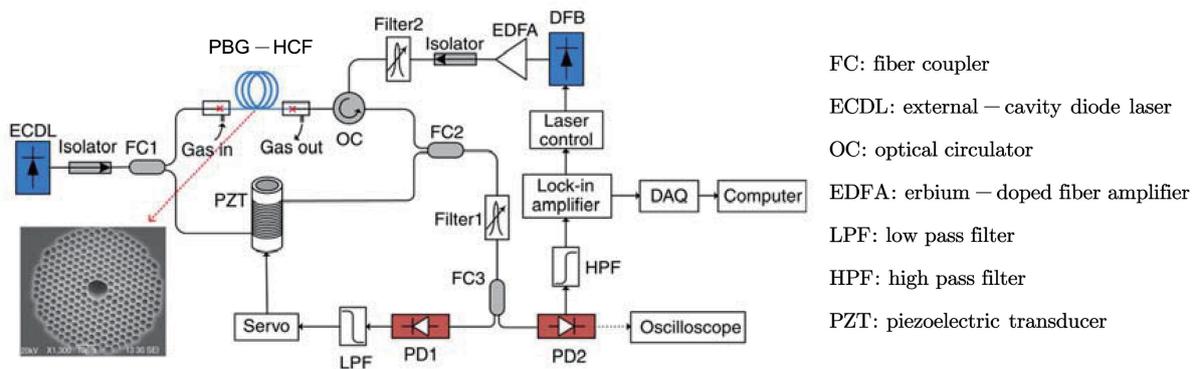


图 14 基于光纤 Mach-Zehnder 干涉仪的光热气体检测系统^[37]

Fig. 14 Photothermal gas detection system based on optical fiber Mach-Zehnder interferometer^[37]

大器解调二次谐波信号。应用 10 m 长的 PBG-HCF 作为气室,在氮气中混合不同体积分数的乙炔时,系统的输出如图 15(a)所示,其噪声等效探测下

限为 2×10^{-9} (2 ppb)。二次谐波输出信号随气体体积分数变化呈线性增长,动态范围近 6 个数量级,如图 15(b)所示。

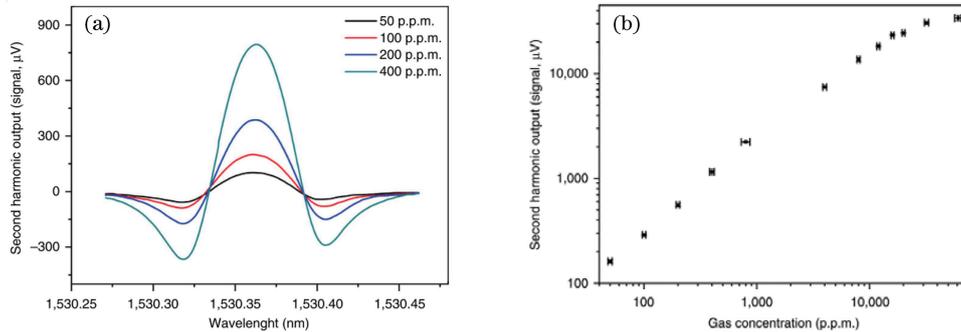


图 15 HCF 光热干涉气体测量结果^[37]。(a)不同乙炔体积分数对应的二次谐波输出信号;
(b)二次谐波输出信号峰峰值随乙炔体积分数的变化

Fig. 15 Results of gas detection with HCF photothermal interferometry^[37]. (a) Second harmonic output corresponding to different acetylene volume fractions; (b) variation of peak-peak value of second harmonic output with acetylene volume fractions

Lin 等^[38-41]进一步研究了光热相位调制的动态过程,并采用不同结构的空芯光纤和不同的光纤干涉仪对乙炔等气体进行了测量。图 16 为在两种不同的空芯光纤中,氮气中乙炔气体光吸收引起的相位调制 $\Delta\varphi$ 随泵浦光调制频率的变化关系^[39-40]。两种光纤的结构不同,尺寸也不同,因此相位调制的大小和频率响应不同。图 17 为一个空芯光纤法布里-珀罗干涉仪气室,空芯光纤的长度为 5~15 cm,结构非常简单,便于实用。泵浦光在空芯光纤中被气体吸收,产生光热相位调制;探测光在空芯光纤和单模光纤连接处自然反射,形成一个低锐度的法布里-珀罗干涉仪,用来测量光热相位调制^[41]。由于气室较短,两束反射的探测光几乎同时返回到传输单模光纤中,因此两束光的相位差基本不受环境扰动对传输

光纤的影响。利用 5 cm 长的 AR-HCF,实现了 30×10^{-9} (30 ppb)的乙炔探测下限,动态范围超过了 6 个数量级。通过伺服控制将法布里-珀罗干涉仪和探测光锁定在正交工作点上,实现了良好的长期稳定性,光热信号幅值在 24 h 内的波动小于 2.5%^[40]。

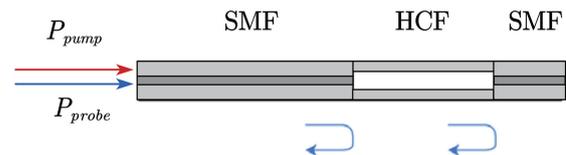


图 17 基于空芯光纤法布里-珀罗干涉仪的光热干涉气体测量原理示意图^[41]

Fig. 17 Schematic of photothermal interferometry gas detection based on hollow fiber Fabry-Perot interferometer^[41]

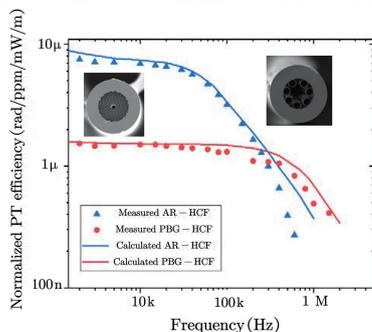


图 16 填充乙炔和氮气混合气体的 PBG-HCF 和 AR-HCF 中光热相位调制的频响特性^[40]

Fig. 16 Frequency responses of photothermal phase modulation in PBG-HCF and AR-HCF filled with acetylene and nitrogen gas mixture^[40]

4.3 模式相位差光热干涉光谱技术

Zhao 等^[42]利用光纤特有的模式传导特性,演示了一种基于模式相位差测量的光热干涉光谱气体检测技术。图 18(a)为所用的 AR-HCF,这一光纤只支持两个低损耗模式,即 LP_{01} 和 LP_{11} 模式,如图 18(b)、(c)所示。周期性调制的泵浦光从空芯光纤的一端输入,主要激发空芯光纤的 LP_{01} 模式,如图 18(d)所示。气体吸收泵浦光后,加热了空芯区内的气体,从而调制了气体折射率。折射率调制的大小与待测气体的浓度成正比,其空间分布和泵浦光的模场分布一致,接近高斯分布。探测激光从另一端输入,同时激发空芯光纤的 LP_{01} 和 LP_{11} 两个模式,如图 18(e)所示。探测光的 LP_{01} 模场也近似

高斯分布,与气体吸收引起的折射率调制的空间分布一致,交叠积分大;而 LP₁₁ 模的光强度呈双峰分布,峰与峰之间电场的相位相反,与折射率调制的交叠积分小。因此探测光两个模式相位调制的程度不一样,模式之间的相位差对气体吸收敏感,与气体浓度之间的关系^[42]为

$$\delta\phi = \Delta\phi_{01} - \Delta\phi_{11} = k^* \alpha(\nu) CLP_{\text{pump}}, \quad (3)$$

式中: k^* 为一个系数。然而,由于光纤的直径非常小,外界温度、压力等变化只会引起空芯区域折射率

的均匀变化,对 LP₀₁ 和 LP₁₁ 模式的相位影响相似,因此模式之间的相位差对环境扰动不敏感,降低了探测噪声,提高了信噪比。搭建如图 18(f) 所示的单模-空芯双模-单模光纤模式干涉相位差测量系统对乙炔气体进行测量。用 4.7 m 长的空芯光纤,实现了 68×10^{-12} (68 ppt) 的探测下限和 7 个数量级的动态范围,测量系统在 3 h 内的稳定性优于 1%。应用飞秒激光在空芯光纤上加工侧向微通道,可以使响应时间小于 1 min。

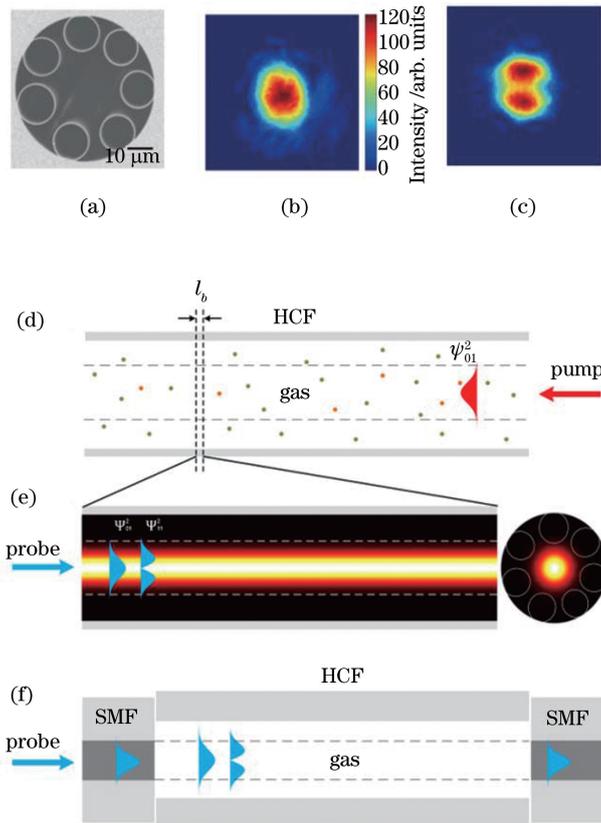


图 18 模式相位差光热干涉光谱技术原理^[42]。(a) 双模 AR-HCF 的扫描电镜图;(b)(c) AR-HCF 的 LP₀₁ 和 LP₁₁ 模式近场强度图;(d) 激发生成的 LP₀₁ 模式;(e) 气体吸收泵浦光产生的温度(折射率)分布及探测光两个模式(LP₀₁ 和 LP₁₁)的光强分布;(f) 双模干涉仪

Fig. 18 Principle of mode-phase-difference photothermal spectroscopy technology^[42]. (a) Scanning electron microscope image of the two-mode AR-HCF; (b)(c) near field intensity profiles of LP₀₁ and LP₁₁ modes of the AR-HCF; (d) pump LP₀₁ mode; (e) temperature (refractive index) distribution due to gas absorption of pump and intensity distribution of LP₀₁ and LP₁₁ modes of the probe light; (f) a dual-mode interferometer

4.4 光声干涉光谱技术

气体吸收泵浦光导致气体介质局部温度及压力分布发生变化,从而产生声压波,其频率由泵浦光的调制频率决定。空心微结构光纤本身是一个复杂的声学谐振结构,包括空芯区域内气体的谐振和光纤内石英微结构的谐振。当声波与微结构光纤发生共振时,声波、光纤内气体、光纤微结构的相互作用加

强,探测光模式的有效折射率和相位调制也增大。相位调制的幅度与气体浓度、泵浦光功率、空芯光纤长度的关系也可用(2)式描述,但光声相位调制的频率比光热相位调制的频率要高,在 MHz 波段。在 1.2 m 长的 AR-HCF 中填充了 10 个大气压的乙炔和氮气混合气体,采用脉冲泵浦激光对准乙炔在 1532.83 nm 处的 P(13) 吸收线,产生相位调制,采

用类似于图 14 的 Mach-Zehnder 干涉仪进行相位检测,测量结果如图 19 所示。其中低频指数衰减信号为光热调制信号,而高频振荡信号为光声调制信号。光声相位调制的幅度和气体浓度成正比,也可用于气体探测。将相位调制沿光纤长度方向的积累效应和光纤干涉仪优良的相位探测灵敏度结合,有可能实现基于光声干涉光谱的高灵敏度气体测量。

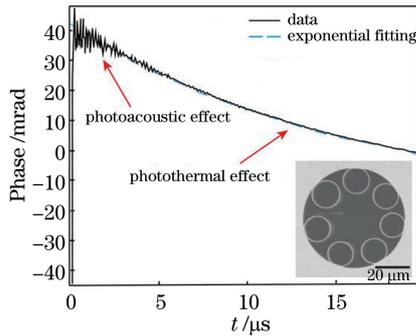


图 19 空芯 AR-HCF 中填充 10 个大气压、 100×10^{-6} (100 ppm) 乙炔和氮气混合气体时的光热和光声信号,插图是所用 AR-HCF 的横截面图

Fig. 19 Photothermal and photoacoustic signals in AR-HCF filled with 10 bar acetylene and nitrogen gas mixture with 100×10^{-6} (100 ppm), inset is a cross-sectional image of the AR-HCF

4.5 拉曼光谱技术

利用空芯光纤损耗小、模场面积小、数值孔径大等特点,可以增强拉曼信号的产生和收集效率,实现高灵敏的拉曼光谱探测^[43-46]。采用泵浦-探测方案,研究了基于受激拉曼光谱的气体检测技术。当泵浦光和探测光的频率差($\Delta\omega_{\text{diff}} = \omega_{\text{pump}} - \omega_{\text{probe}}$)与待测气体分子的拉曼频移 ω_0 相匹配时,气体分子从基态跃迁至激发态,气体介质的复折射率变化^[47]可表示为

$$n_R(\Delta\omega_{\text{diff}}) = -i \frac{vg_0 I_{\text{pump}} C}{2\omega_{\text{probe}} [1 - 2i(\omega_0 - \Delta\omega_{\text{diff}})/\Gamma_R]}, \quad (4)$$

式中: g_0 为待测气体的拉曼增益系数; v 为光速; $\Gamma_R/2\pi$ 为拉曼增益谱的半峰全宽; I_{pump} 为泵浦光的强度。在受激拉曼散射的过程中,泵浦光能量转移到探测光(Stokes 光),产生受激拉曼增益,其大小和 n_R 虚部成正比;同时还伴随着气体折射率改变,即受激拉曼色散,其大小与 n_R 的实部成正比。

由(4)式可知,受激拉曼增益和色散都正比于气体分子浓度,同时正比于泵浦光的强度。由于空芯光纤的模场直径通常在 μm 量级,比典型的空间光束直径小 1~2 个数量级,因此模场面积要小 2~4

个数量级。这意味着在相同的泵浦功率下,空芯光纤的纤芯中能够获得更高的功率密度(光强),大大增强了受激拉曼信号,增强的倍数可用自由光束模场面积(A_0)与光纤模场面积(A)之比 A_0/A 来计算。受激拉曼增益和色散可以通过探测光沿空芯光纤传播一定距离 L 后的光信号增益和相位变化来测量,相应的气体检测技术分别称为受激拉曼增益光谱技术和受激拉曼色散光谱技术。

Yang 等^[48] 基于受激拉曼增益光谱技术,用 15 m 长的 PBG-HCF 气室进行了氢气检测,实验系统如图 20(a)所示。泵浦光和探测光的波长分别在 1530 nm 和 1620 nm 附近,位于空芯光纤的低损耗传输窗口之内,它们之间的频率差与氢气的 $S_0(0)$ 拉曼转动跃迁相对应。泵浦光以 50 kHz 频率进行快速调制,同时以 10 mHz 的速率在 1530.24 nm 附近来回扫描,锁相放大器检测得到的二次谐波输出如图 20(b)所示。拉曼信号随泵浦功率的增加而线性增加,用 36 mW 的泵浦光功率和 1 s 的锁相放大时间常数,得到噪声等效氢气探测下限为 140×10^{-6} (140 ppm)^[48]。

Bao 等^[49] 用 7 m 长的 PBG-HCF 气室和与如图 14 类似的 Mach-Zehnder 干涉仪,对氢气受激拉曼色散引起的相位调制进行了测量。所用的泵浦光和探测光的波长与图 20 一样。拉曼色散引起的相位调制经干涉仪转为输出探测光功率的变化,通过锁相放大器获得二次谐波信号,如图 21 所示。输出信号随氢气浓度增加而增加,呈线性关系。用 100 mW 的泵浦功率和 1 s 的锁相放大时间常数,实现了 25×10^{-6} (25 ppm) 的氢气探测下限^[49]。

5 微纳光纤气体光谱检测技术

5.1 光热光谱技术

Tai 等^[50] 用熔融-拉锥石英光纤的方法,制备了直径为 1.8 μm 、长度约 1 cm 的 NF,并利用甲烷分子在 3.392 μm 处的吸收线,演示了基于直接光谱吸收的甲烷测量。但是,由于有效作用长度 $L_{\text{eff}} = \gamma L$ 有限,甲烷体积分数的测量下限仅为 1%,进一步提高探测灵敏度有困难。

然而,基于 NF 的光热干涉光谱技术可以实现非常灵敏的气体探测。图 22(a)展示了基于 NF 光热干涉光谱的气体探测原理^[51]。泵浦光的能量通过倏逝场被气体分子吸收,转换为热能,进而加热周围的空气。通过热传导效应,NF 的温度上升,热光效应(TOE)引起光纤材料折射率的变化以及热膨

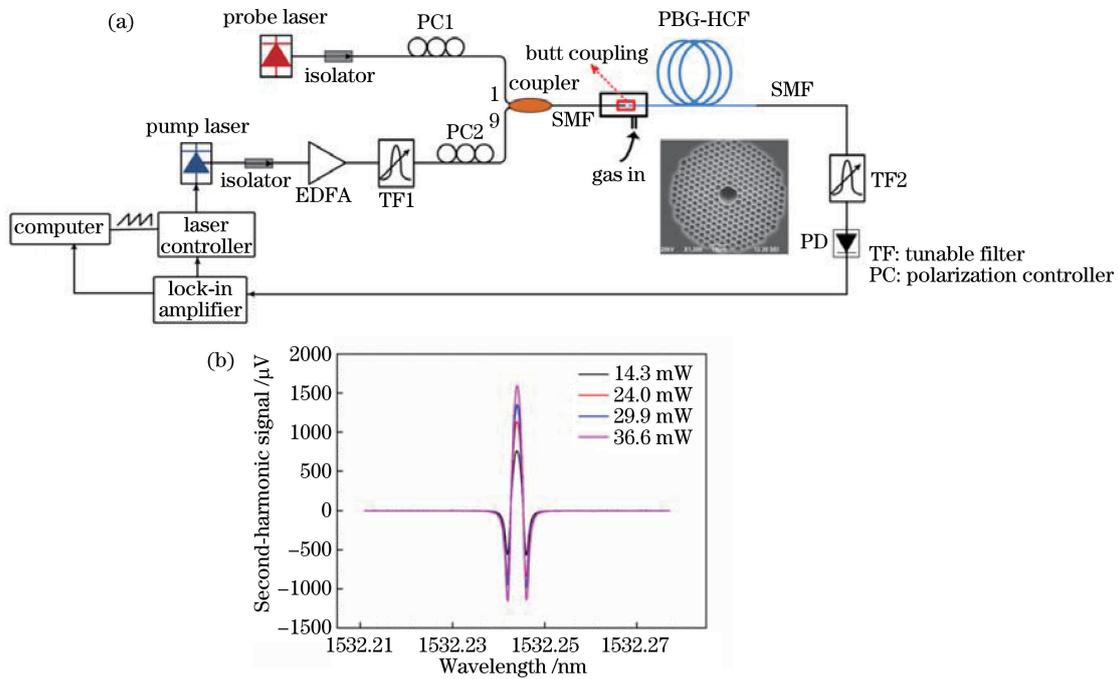


图 20 基于受激拉曼增益光谱技术的 HCF 气体探测系统^[48]。(a)基于受激拉曼增益的全光纤氢气检测系统；(b)在不同泵浦光功率下，系统的二次谐波输出信号

Fig. 20 HCF gas detection system with stimulated Raman gain spectroscopy^[48]. (a) All fiber hydrogen detection system based on stimulated Raman gain; (b) second harmonic output signal for different pump power level

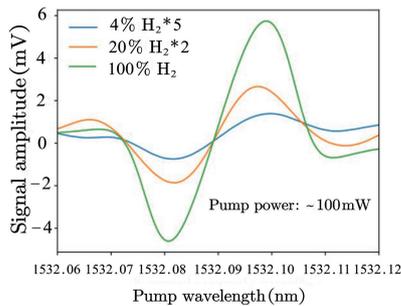


图 21 在不同氢气浓度下，拉曼色散引起的二次谐波输出信号^[49]

Fig. 21 Second harmonic output due to Raman dispersion for different hydrogen concentration^[49]

胀效应(TEE)引起光纤几何尺寸的变化。探测光的波长远离气体吸收线,沿同一 NF 进行传输,其相位被调制,调制的幅度与气体分子的浓度、泵浦光的功率成正比。然而,石英材料的热光系数比空气要大得多,因此 NF 折射率的调制比空气要大,单位长度上探测光的相位调制比空芯光纤要大。

图 22(b)为探测光波长为 1.553 μm 时,不同直径的石英 NF 的基模折射率调制与 PBG-HCF(HC-1550-02)的基模折射率调制大小的比较。当 NF 的直径为 700 nm 时,光热相位调制效率最高,约为商用 HC-1550-02 光纤的 10 倍。理论仿真表明,用较

短的探测波长($\lambda_1 < \lambda_2$),可以使更多的模场能量集中在 NF 中进行传播,进一步提高了相位调制的效率。采用热光系数或热膨胀系数更大的材料,如聚合物或半导体材料,可以使 NF 单位长度的相位调制大小比 HC-1550-02 空芯光纤高 2~3 个数量级。Qi 等^[51]利用一根腰区长度为 12 mm、直径为 800 nm 的 NF,实现了待测气体中体积分数下限为 600×10^{-9} (600 ppb) 的乙炔气体测量。

5.2 光声光谱技术

气体吸收 NF 的倏逝场,产生的热梯度会在空气中激发声压波。声波的频率和泵浦光的调制频率一致,振幅与气体的浓度、吸收系数、泵浦光功率成正比。图 23 为一个应用石英音叉(QTF)作为声波探测器的气体测量系统^[52]。声压使音叉发生形变,通过压电效应,产生电信号作为输出。当声波与音叉发生共振时,音叉的振幅得到加强,输出信号最大。Cao 等^[52]采用直径为 1.1 μm 的 NF,用功率为 10 mW、波长为 1.53 μm 的泵浦激光器对乙炔气体进行测量。在锁相时间常数为 30 ms 时,噪声等效测量下限为 235×10^{-6} 。Li 等^[53]将 NF 和微声学谐振腔相结合,进一步提高了光声信号的幅值,在积分时间为 210 s 时,实现了 20×10^{-6} (20 ppm) 的一氧化碳测量。

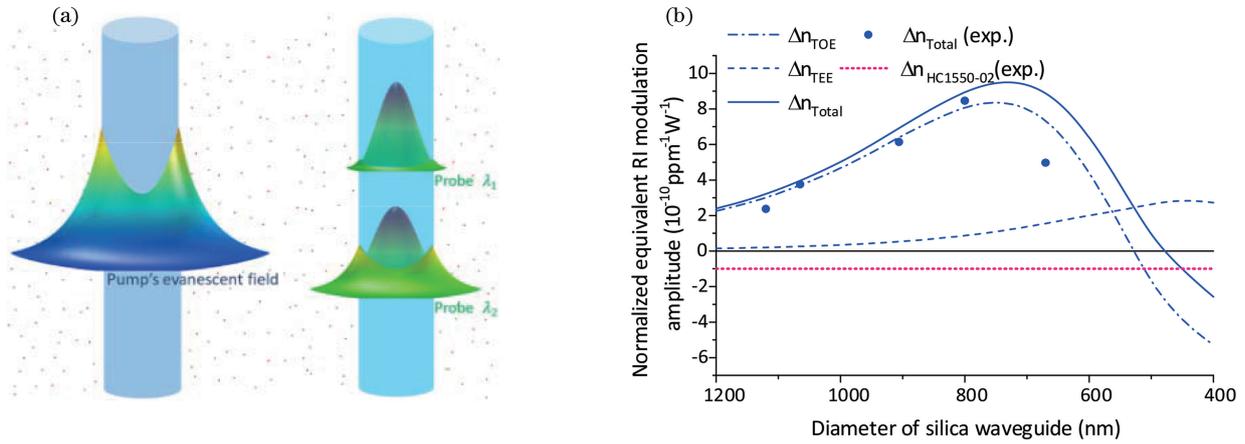


图 22 微纳光纤光热光谱技术的原理^[51]。(a)NF 光热相位调制原理, 左边为泵浦光的倏逝场分布, 右边为不同波长的探测光的模场分布;(b)不同直径的 NF 基模的光热相位调制效率

Fig. 22 Principle of photothermal spectroscopy with a NF^[51]. (a) Principle of photothermal phase modulation in NF, left is the evanescent field distribution of pump, and right is the mode field distribution of probe with different wavelength; (b) photothermal phase modulation efficiency of fundamental modes for NF with different diameters

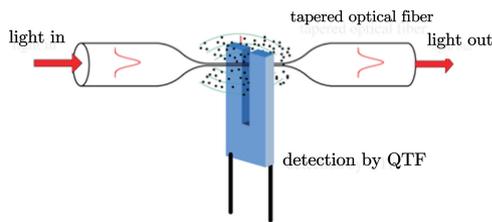


图 23 基于 NF 和 QTF 的光声气体探测原理^[52]
Fig. 23 Principle of photoacoustic gas detection based on the NF and QTF^[52]

5.3 拉曼光谱技术

由图 5(b)可知,对于固定的传输光波长,NF 中倏逝场能量的比例(γ)随光纤直径的减小而增大。然而,模场面积(A)并不是直径的单调函数,而是存

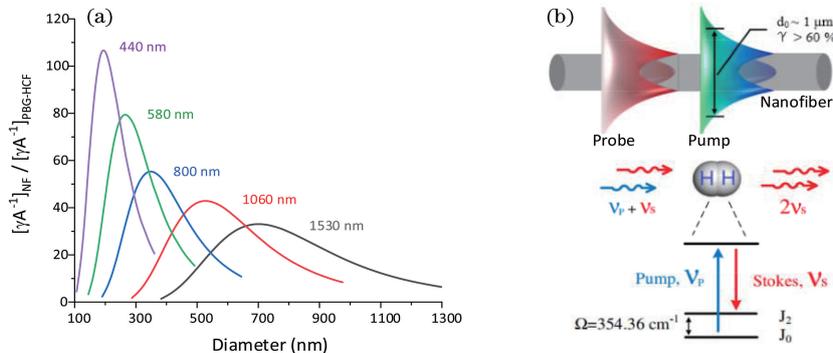


图 24 NF 受激拉曼光谱技术氢气检测原理^[54]。(a)不同直径 NF 的拉曼散射效率及其与商用 PBG-HCF(HC-1550-02、HC-1060-02、HC-800-02、HC-580-02 及 HC-440-02)的比较。(b)基于 NF 倏逝场和受激拉曼增益的氢气测量原理

Fig. 24 Principle of hydrogen detection based on stimulated Raman spectroscopy with a NF^[54]. (a) Comparison of Raman scattering efficiency between NF with different diameters and selected commercial PBG-HCF (HC-1550-02, HC-1060-02, HC-800-02, HC-580-02, and HC-440-02); (b) hydrogen measurement principle based on NF evanescent field and stimulated Raman gain

值为 HC-580-02 光纤的 70~80 倍。

Qi 等^[54]演示了基于受激拉曼增益的 NF 氢气传感器,原理如图 24(b)所示。泵浦光和探测光的波长分别为 1530 nm 和 1620 nm,和氢气分子的 $S_0(0)$ 转动拉曼跃迁匹配。两束光从 NF 的一端同向输入,通过倏逝场与氢气分子相互作用。在氢气分子的拉曼跃迁过程中,部分泵浦光转换为探测光,使出射端口收集到的探测光功率增加,增益的大小与氢气分子的体积分数成正比。利用一根长为 4.8 cm、直径为 700 nm 的 NF,实现了测量下限为 8.6×10^{-6} (8.6 ppm)、动态范围为 5 个量级、响应时间小于 10 s 的氢气测量^[54]。

6 液体光谱检测技术

采用微纳结构光纤作为液体样品池,需要对液体填充后光纤的导光特性进行详细评估。首先要保证光纤在所需工作波长范围内能够有效导光;对一些高精度应用,还要对其模式特性进行分析,尽可能保证光纤的单模传输或少模传输,从而降低模式噪声对测量的影响。对激光诱导荧光或拉曼光谱进行测量时,要同时保证激发(泵浦)光、荧光或拉曼散射光都在光纤的低损耗传输窗口内。液芯光纤中模场能量和样品交叠率较高,作用长度较长,但不易保证单模传输。由标准单模光纤拉锥而成的微纳芯液体包层光纤可以实现很好的单模传输,也容易与其他元器件通过光纤连接形成光纤系统,但作用长度有限。然而,和自由空间光学系统相比,微纳结构空芯光纤和 NF 对传播光场的束缚都比较强,提高了受激拉曼等非线性效应的激发和收集的效率,为高灵敏度液体光谱学测量奠定了基础。

6.1 吸收光谱技术

Jensen 等^[55]将 Cy5 标记的 DNA Oligo 水溶液注入到一根 PBG-HCF 的所有气孔中,对其透射谱进行了测量。图 25 为 20 cm 长微结构光纤中分别注入浓度为 5×10^{-3} mol/L Cy5 标记的 DNA 水溶液和纯净水时测得的透射谱,以及由此计算得到的溶液的吸收谱。样品吸收在 650 nm 处最大,和 Cy5 分子的吸收谱一致,Cy5 标记的 DNA 测量下限在 10^{-7} mol/L 量级。值得指出的是,这里样品的吸收波长并不在液体填充后微结构光纤的光子带隙之内,液体纤芯并没有起到导光的作用,图 25 实际上是液体填充后微结构包层的传输谱。理论分析表明,在水溶液填充的微结构包层中,传输光的能量主要集中在石英材料中,水溶液中倏逝场的比例 $\gamma =$

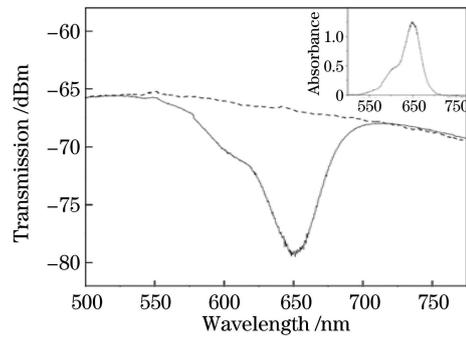


图 25 PBG-HCF 灌注 Cy5 标记的 DNA 水溶液(实线)和纯净水溶液(虚线)后的透射谱,插图为 Cy5 标记的 DNA 水溶液的吸收谱^[55]

Fig. 25 Transmission spectra of PBG-HCF filled with Cy5-labeled DNA solution (solid curve) and pure water (dashed curve), respectively, and inset is absorption spectrum of the Cy5-labeled DNA solution^[55]

5.2%,因此实际上有效作用长度只有 $L_{\text{eff}} = \gamma L = 1$ cm。如果吸收波长处于光子带隙范围内, γ 可以接近 100%,这就可以大大增加有效作用长度,提高探测灵敏度。Sun 等^[56]将 Alex Fluor 700 标记的 DNA 水溶液注入到 30 cm 长的 PBG-HCF (HC-1550-02)所有气孔中,液体填充后的光纤的传输窗口覆盖 Alex Fluor 700 的吸收波长(约为 700 nm),探测光主要集中在液体纤芯中进行传输, γ 约为 95%,有效长度 $L_{\text{eff}} = \gamma L = 28.6$ cm,浓度检测下限低至 7×10^{-9} mol/L。

Smolka 等^[57]将含有罗丹明 6G (R6G)的乙二醇溶液注入到 10 cm 长的 PBG-HCF (HC-532-01)的空气纤芯中,在 530 nm 波长附近测量了其吸收光谱,如图 26 所示。乙二醇溶剂的折射率为 1.43,比包层微结构空间填充模的有效折射率高,因此液体填充后的光纤变为折射率导引,传输窗口覆盖可见光至近红外波段。模场能量主要集中在液体纤芯区域,基模场与液体样品几乎完美的重叠,R6G 的浓度测量下限为 5×10^{-8} mol/L。Nissen 等^[29]利用 AR-HCF 对溶解在水中的不同药物的紫外(250~320 nm)吸收光谱进行了测量。他们将 AR-HCF 的所有气孔都注入含有药物的水溶液,液体填充后光纤的传输窗口很宽,覆盖紫外和可见波段,模场能量主要集中在液体纤芯中。光与 AR-HCF 的耦合及液体的注入是通过类似于图 11 所示的光学芯片完成的。应用 1 m 长 AR-HCF,对磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole)和水杨酸钠(sodium salicylate)的浓度检测下限分别为 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.4 $\mu\text{mol/L}$ 。

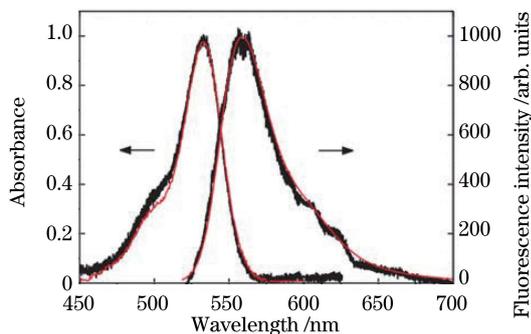


图 26 粗线是在 PBG-HCF (HC-532-01) 中填充浓度为 5×10^{-7} mol/L R6G 溶液的吸收谱和填充 1×10^{-9} mol/L R6G 溶液的荧光谱。细线是用自由空间光学系统测得的浓度为 1.7×10^{-6} mol/L R6G 溶液的吸收谱和荧光谱^[57]

Fig. 26 Thick lines are absorption and fluorescence spectra of the PBG-HCF (HC-532-01) filled with R6G solution with concentrations of 5×10^{-7} mol/L and 1×10^{-9} mol/L, respectively. Thin lines are absorption and fluorescence spectra of R6G solution with concentration of 1.7×10^{-6} mol/L measured by free space optical system^[57]

6.2 荧光光谱技术

微纳结构光纤样品池的长度 L 、激发(泵浦)光模场在样品中的比例 γ 、荧光信号和光纤导模之间的耦合效率 η 都影响激光诱导荧光光谱的探测性能。Afshar 等^[58]对微纳 SCF 填充染料溶液后的荧光激发和收集效率进行了研究,发现纤芯表面局域化的高强度倏逝场(近似和模场面积 A 成反比)可以增强荧光与光纤导模之间的耦合,提高了荧光捕获效率 η 。光纤输出端荧光信号的大小与 γ 成正比,与 A 成反比,因此可以通过优化光纤参数,提高总体探测效率。微纳纤芯表面高强度的倏逝场源自纤芯材料和样品界面处电场的非连续性,应用高折射率的材料(如氧化铍)和亚波长的纤芯尺寸,可以使荧光收集效率比石英 NF 高 1~2 个数量级。这一发现为基于纤芯表面荧光材料涂敷的高灵敏化学传感和生物传感奠定了基础。然而,由于 SCF 很细,光源和纤芯模场失配较大,因此耦合损耗较大,可以通过使用中间过渡光纤的方法来降低耦合损耗^[21]。

对于液体填充 PBG-HCF 纤芯形成的液芯光纤,模场与样品重叠率 γ 高,荧光捕获效率(正比于液芯光纤数值孔径的平方)高,可以实现很高的荧光激发与收集效率,而且作用长度 L 较长,基模场和标准单模光纤也基本匹配,因此是荧光探测的理想

平台。Smolka 等^[57]用波长为 514 nm 的 Ar^+ 激光器作为激发光源,对填充 R6G 乙二醇溶液的 10 cm 长的液芯光纤的荧光光谱进行了测量,结果如图 26 所示,对 R6G 的浓度测量下限为 10^{-10} mol/L。

6.3 拉曼光谱技术

应用 NF、SCF 或空芯微结构光纤作为样品池,可以大大提高拉曼和受激拉曼效应^[59-62]。与 NF 或 SCF 相比,液芯光纤光场在液体样品中的比例高,和样品的重叠好,而且受光纤材料(石英)的拉曼背景散射光影响较小。在液体纤芯中加入金属纳米颗粒,表面等离子体共振效应会进一步提高激发光的强度,提升受激拉曼的激发效率^[62-63]。Han 等^[62]采用液芯微结构光纤进行了常规拉曼和表面增强拉曼散射(SERS)的光谱测量实验。对商用 PBG-HCF (HC19-1550-01)的纤芯填充溶液,使其转换为折射率导引的宽谱传输液芯光纤。该光纤的传输窗口既覆盖了拉曼激发波长(632.8 nm),同时也覆盖了待测溶液的拉曼光谱范围。使用 30 cm 长的液芯光纤,对水(A)、乙醇(B)、乙醇和水的混合溶液的拉曼光谱进行了测量。水中溶解体积分数为 1% 的乙醇(C)的拉曼信号清晰可见,如图 27(a)所示。在同样的条件下,将硫氰酸钠(NaSCN)和银纳米粒子的混溶液注入到纤芯中,利用表面增强拉曼效应,可以检测到浓度为 10^{-7} mol/L 的硫氰酸根离子(SCN^-),如图 27(b)所示。使用传统玻璃皿无法检测到这样高的探测灵敏度。

7 结 论

采用微纳结构光纤作为样品池,可能在以下几个方面促进激光光谱学的发展。1)微纳结构光纤损耗低,可实现光和样品物质之间的长距离相互作用,提高了光谱信号的强度,提升因子为 $\gamma L/L_0$ 。2)微纳结构光纤模场面积小,对于同样的激光功率,和物质作用的功率密度高,相互作用强。这一特点对非线性光谱学系统尤为重要,可以将拉曼等非线性效应提升 $\gamma A_0/A$ 倍。3)微纳结构光纤样品池的样品消耗量非常小,对 1 m 长的光纤,只需纳升量级的样品,尤其适合对有限样品进行高灵敏分析。4)微纳结构光纤可以盘绕,可以构建小型化的样品池,同时通过光纤方便和其他光学元器件进行连接,形成柔性光纤系统,实现远程测量,推动激光光谱技术在传感及分析仪器等领域的实际应用。5)利用光纤特有的性质,如特征光学模式、声学谐振特性及光纤光路的灵活性等,可以实现新型的高性能光谱分析技

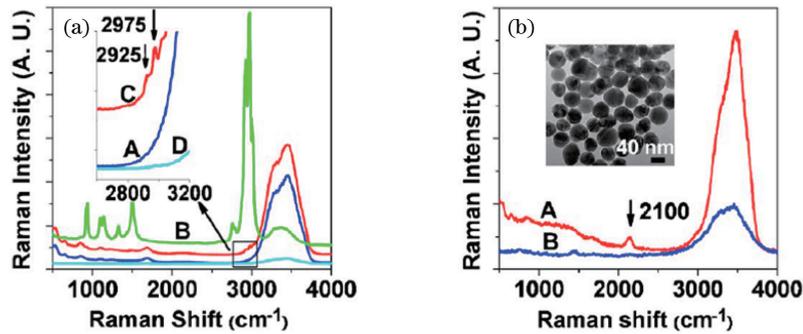


图 27 不同液芯光纤中的拉曼信号^[62]。(a)PBG-HCF(HC19-1550-01)的纤芯中填充纯净水(A),乙醇(B),1%乙醇水溶液(C)和玻璃皿中加入1%乙醇水溶液(D)后的常规拉曼谱;(b)纤芯中填充胶体银纳米颗粒和浓度为 1.7×10^{-7} mol/L的 SCN^- 溶液(A)、玻璃皿中装有同样溶液(B)的表面增强拉曼光谱,插图是银纳米颗粒的电镜照片

Fig. 27 Raman signal of different liquid-filled HCFs^[62]. (a) Normal Raman spectra acquired using PBG-HCF (HC19-1550-01) filled with water (A), ethanol (B), 1% ethanol in water (C), and using a glass vial containing 1% ethanol in water (D); (b) surface enhanced Raman spectra obtained using PBG-HCF (HC19-1550-01) filled with colloidal silver nanoparticles and SCN^- solution with solution of 1.7×10^{-7} mol/L (A), and using a glass vial filled with the same solution (B). Inset is an electron micrograph of the Ag nanoparticles

术。文中所述的模式相位差光热干涉光谱技术和光声干涉光谱技术就是很好的例子。

目前已报道的微纳结构光纤光谱学系统包括基于直接吸收、光热、光声及拉曼光谱学的气体测量系统和基于吸收、拉曼及荧光光谱学的液体测量系统。这些系统在浓度探测灵敏度等方面已经达到甚至超过了一些较复杂的自由空间光学系统。今后可能的研究方向包括光热干涉液体光谱分析技术、激光腔内和外腔吸收光谱技术、非线性光谱学技术、光化学反应在线分析技术^[64]及实用化光纤光谱仪器和传感系统等。

参 考 文 献

[1] Lu T X, Lu Y Q. Principle and application of laser spectroscopy [M]. 2nd Ed. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2009.
陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 2版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.

[2] Demtröder W. Laser spectroscopy [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2008.

[3] Russell P S J. Photonic-crystal fibers[J]. Journal of Lightwave Technology, 2006, 24(12): 4729-4749.

[4] Birks T A, Atkin D M, Shepherd T J, et al. Full 2-D photonic bandgaps in silica/air structures [J]. Electronics Letters, 1995, 31(22): 1941-1943.

[5] Dignonnet M J F, Kim H K, Kino G S, et al. Understanding air-core photonic-bandgap fibers: analogy to conventional fibers [J]. Journal of Lightwave Technology, 2005, 23(12): 4169-4177.

[6] Roberts P, Couny F, Sabert H, et al. Ultimate low loss of hollow-core photonic crystal fibres[J]. Optics

Express, 2005, 13(1): 236-244.

[7] Wei C L, Joseph Weiblen R, Menyuk C R, et al. Negative curvature fibers[J]. Advances in Optics and Photonics, 2017, 9(3): 504-561.

[8] Snyder A W, Love J D. Optical waveguide theory [M]. New York: Chapman and Hall, 1983: 66.

[9] Hecht E. Optics [M]. 4th Ed. Mass: Addison Wesley, 2002.

[10] Benabid F, Roberts P J. Linear and nonlinear optical properties of hollow core photonic crystal fiber [J]. Journal of Modern Optics, 2011, 58(2): 87-124.

[11] Uebel P, Günendi M C, Frosz M H, et al. Broadband robustly single-mode hollow-core PCF by resonant filtering of higher-order modes [J]. Optics Letters, 2016, 41(9): 1961-1964.

[12] Ding W, Wang Y Y, Gao S F, et al. Recent progress in low-loss hollow-core anti-resonant fibers and their applications[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2020, 26(4): 1-12.

[13] Osório J H, Chafer M, Debord B, et al. Tailoring modal properties of inhibited-coupling guiding fibers by cladding modification [J]. Scientific Reports, 2019, 9: 1376.

[14] Tong L M, Sumetsky M. Optical waveguiding properties of MNFs: theory and numerical simulations [M] // Tong L M, Sumetsky M. Subwavelength and nanometer diameter optical fibers. Advanced topics in science and technology in China. Heidelberg: Springer, 2010: 15-72.

[15] Jin W, Xuan H, Wang C, et al. Robust microfiber photonic microcells for sensor and device applications [J]. Optics Express, 2014, 22(23): 28132-28141.

- [16] Monro T M, Warren-Smith S, Schartner E P, et al. Sensing with suspended-core optical fibers [J]. *Optical Fiber Technology*, 2010, 16(6): 343-356.
- [17] Wang C, Jin W, Ma J, et al. Suspended core photonic microcells for sensing and device applications [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(11): 1881-1883.
- [18] Russell P S J, Hölzer P, Chang W, et al. Hollow-core photonic crystal fibres for gas-based nonlinear optics[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(4): 278-286.
- [19] Tan Y Z, Jin W, Yang F, et al. Hollow-core fiber-based high finesse resonating cavity for high sensitivity gas detection [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, 35(14): 2887-2893.
- [20] Benabid F, Couny F, Knight J C, et al. Compact, stable and efficient all-fibre gas cells using hollow-core photonic crystal fibres [J]. *Nature*, 2005, 434(7032): 488-491.
- [21] Xiao L M, Demokan M S, Jin W, et al. Fusion splicing photonic crystal fibers and conventional single-mode fibers: microhole collapse effect [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2007, 25(11): 3563-3574.
- [22] Yang F, Jin W, Lin Y C, et al. Hollow-core microstructured optical fiber gas sensors[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, 35(16): 3413-3424.
- [23] Xuan H F, Jin W, Ju J, et al. Low-contrast photonic bandgap fibers and their potential applications in liquid-base sensors[J]. *Proceedings of SPIE*, 2007, 6619: 661936.
- [24] Xiao L, Jin W, Demokan M, et al. Fabrication of selective injection microstructured optical fibers with a conventional fusion splicer [J]. *Optics Express*, 2005, 13(22): 9014-9022.
- [25] Fini J M. Microstructure fibres for optical sensing in gases and liquids [J]. *Measurement Science and Technology*, 2004, 15(6): 1120-1128.
- [26] Kubota H, Kawanishi S, Notomi M. Simple analysis of water-filled hollow-core silica photonic bandgap fiber[J]. *IEICE Electronics Express*, 2009, 6(12): 870-875.
- [27] Jin W, Xuan H F, Ho H L. Sensing with hollow-core photonic bandgap fibers [J]. *Measurement Science and Technology*, 2010, 21(9): 094014.
- [28] Liu X L, Ding W, Wang Y Y, et al. Characterization of a liquid-filled nodeless anti-resonant fiber for biochemical sensing [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(4): 863-866.
- [29] Nissen M, Doherty B, Hamperl J, et al. UV absorption spectroscopy in water-filled antiresonant hollow core fibers for pharmaceutical detection [J]. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2018, 18(2): E478.
- [30] Stewart G, Culshaw B. Optical waveguide modelling and design for evanescent field chemical sensors[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 1994, 26(3): S249-S259.
- [31] Yang F, Jin W, Cao Y, et al. Towards high sensitivity gas detection with hollow-core photonic bandgap fibers[J]. *Optics Express*, 2014, 22(20): 24894-24907.
- [32] Fini J M, Nicholson J W, Mangan B, et al. Polarization maintaining single-mode low-loss hollow-core fibres [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5085.
- [33] Hoo Y L, Jin W, Ho H L, et al. Gas diffusion measurement using hollow-core photonic bandgap fiber[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 105(2): 183-186.
- [34] Kornaszewski L W, Gayraud N, Stone J M, et al. Mid-infrared methane detection in a photonic bandgap fiber using a broadband optical parametric oscillator [J]. *Optics Express*, 2007, 15(18): 11219-11224.
- [35] Cubillas A M, Hald J, Petersen J C. High resolution spectroscopy of ammonia in a hollow-core fiber [J]. *Optics Express*, 2008, 16(6): 3976-3985.
- [36] Bialkowski S E. *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis [M]*. New Jersey: John Wiley & Sons, 1996.
- [37] Jin W, Cao Y, Yang F, et al. Ultra-sensitive all-fibre photothermal spectroscopy with large dynamic range[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6767.
- [38] Lin Y, Jin W, Yang F, et al. Pulsed photothermal interferometry for spectroscopic gas detection with hollow-core optical fibre [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 39410.
- [39] Lin Y C, Jin W, Yang F, et al. Performance optimization of hollow-core fiber photothermal gas sensors[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(22): 4712-4715.
- [40] Bao H, Hong Y, Jin W, et al. Modeling and performance evaluation of in-line Fabry-Perot photothermal gas sensors with hollow-core optical fibers[J]. *Optics Express*, 2020, 28(4): 5423-5435.
- [41] Yang F, Tan Y, Jin W, et al. Hollow-core fiber Fabry-Perot photothermal gas sensor [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(13): 3025-3028.
- [42] Zhao P C, Zhao Y, Bao H H, et al. Mode-phase-difference photothermal spectroscopy for gas detection with an anti-resonant hollow-core optical fiber[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 847.
- [43] Buric M P, Chen K P, Falk J, et al. Enhanced spontaneous Raman scattering and gas composition

- analysis using a photonic crystal fiber [J]. *Applied Optics*, 2008, 47(23): 4255-4261.
- [44] Doménech J L, Cueto M. Sensitivity enhancement in high resolution stimulated Raman spectroscopy of gases with hollow-core photonic crystal fibers [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(20): 4074-4077.
- [45] Westergaard P G, Lassen M, Petersen J C. Differential high-resolution stimulated CW Raman spectroscopy of hydrogen in a hollow-core fiber [J]. *Optics Express*, 2015, 23(12): 16320-16328.
- [46] Hanf S, Bögözi T, Keiner R, et al. Fast and highly sensitive fiber-enhanced Raman spectroscopic monitoring of molecular H₂ and CH₄ for point-of-care diagnosis of malabsorption disorders in exhaled human breath [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(2): 982-988.
- [47] Khurgin J B, Tucker R S. *Slow light: science and applications* [M]. Florida: CRC press, 2018.
- [48] Yang F, Jin W. All-fiber hydrogen sensor based on stimulated Raman gain spectroscopy with a 1550-nm hollow-core fiber [J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 1032: 103233C.
- [49] Bao H H, Jin W, Miao Y P, et al. Laser-induced dispersion with stimulated Raman scattering in gas-filled optical fiber [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2019, 37(9): 2120-2125.
- [50] Tai H, Tanaka H, Yoshino T. Fiber-optic evanescent-wave methane-gas sensor using optical absorption for the 3.392-microm line of a He-Ne laser [J]. *Optics Letters*, 1987, 12(6): 437-439.
- [51] Qi Y, Yang F, Lin Y C, et al. Nanowaveguide enhanced photothermal interferometry spectroscopy [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, 35(24): 5267-5275.
- [52] Cao Y C, Jin W, Ho L H, et al. Evanescent-wave photoacoustic spectroscopy with optical micro/nano fibers [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(2): 214-216.
- [53] Li Z, Wang Z, Qi Y, et al. Improved evanescent-wave quartz-enhanced photoacoustic CO sensor using an optical fiber taper [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 248: 1023-1028.
- [54] Qi Y, Zhao Y, Bao H H, et al. Nanofiber enhanced stimulated Raman spectroscopy for ultra-fast, ultra-sensitive hydrogen detection with ultra-wide dynamic range [J]. *Optica*, 2019, 6(5): 570.
- [55] Jensen J B, Pedersen L H, Hoiby P E, et al. Photonic crystal fiber based evanescent-wave sensor for detection of biomolecules in aqueous solutions [J]. *Optics Letters*, 2004, 29(17): 1974-1976.
- [56] Sun J, Chan C C, Zhang Y F, et al. Analysis of hollow-core photonic bandgap fibers for evanescent wave biosensing [J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2008, 13(5): 054048.
- [57] Smolka S, Barth M, Benson O. Highly efficient fluorescence sensing with hollow core photonic crystal fibers [J]. *Optics Express*, 2007, 15(20): 12783-12791.
- [58] Afshar V S, Warren-Smith S C, Monroe T M. Enhancement of fluorescence-based sensing using microstructured optical fibres [J]. *Optics Express*, 2007, 15(26): 17891-17901.
- [59] Vienne G, Shan L Y, Lebrun S, et al. Stimulated Raman scattering in the evanescent field of liquid immersed tapered nanofibers [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(20): 201110.
- [60] Khaing Oo M K, Han Y, Kanka J, et al. Structure fits the purpose: photonic crystal fibers for evanescent-field surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(4): 466-468.
- [61] Yiou S, Delaye P, Rouvie A, et al. Stimulated Raman scattering in an ethanol core microstructured optical fiber [J]. *Optics Express*, 2005, 13(12): 4786-4791.
- [62] Han Y, Khaing Oo M K, Zhu Y, et al. Index-guiding liquid-core photonic crystal fiber for solution measurement using normal and surface-enhanced Raman scattering [J]. *Optical Engineering*, 2008, 47(4): 040502.
- [63] Yang X, Shi C, Wheeler D, et al. High-sensitivity molecular sensing using hollow-core photonic crystal fiber and surface-enhanced Raman scattering [J]. *Journal of the Optical Society of America. A, Optics, Image Science, and Vision*, 2010, 27(5): 977-984.
- [64] Unterkofler S, McQuitty R J, Euser T G, et al. Microfluidic integration of photonic crystal fibers for online photochemical reaction analysis [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(11): 1952-1954.