

低折射率液芯光纤喇曼光谱的实验研究*

高淑琴
(吉林工业大学, 长春, 130023)

里佐威 孙 昕 张 伟
(吉林大学物理系, 长春, 130023)

摘要: 低折射率液体 CCl_4 溶于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, C_6H_6 , CS_2 等有机溶剂中, 充入空心石英光纤, 获得了 10^2 倍以上的喇曼光谱。实验结果表明, 有机溶剂浓度既影响 CCl_4 某些喇曼光谱线的强度(散射系统), 也影响光纤数值孔径的大小。低折射率液体的光纤喇曼光谱存在着一个最佳溶液浓度。本文给出了实验结果, 并进行简要讨论。

关键词: 液芯光纤 喇曼光谱

An experimental study on Raman spectrum of optical fiber filled up with low refractive index liquid

Gao Shuqin

(Jilin University of Technology, Changchun, 130023)

Li Zuowei, Sun Xin, Zhang Wei

(Department of Physics, Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract: Raman spectrum of CCl_4 is enhanced by factor of $10^2 \sim 10^3$ by means of hollow-core quartz optical fiber fills up with the CCl_4 solution. The experimental results show that the concentration of the solution effects not only the intensity (scattering factor) of some Raman spectrum lines, but also the numerical aperture of the liquidcore fiber. There is a optimal concentration at which the maximum Raman spectrum can be obtain.

Key words: liquidcore optical fiber Raman spectra

一、引 言

最近发展起来的光纤喇曼光谱技术, 它可以提高自发喇曼光谱强度 10^3 倍^[1], 降低受激喇曼光谱的阈值功率密度 10^{-3} 。故引起国内外科学工作者的兴趣^[2~4]。液芯光纤芯材料的折射率必须大于光纤石英包皮的折射率, 才能构成纤维光波导。也就是说, 低折射率样品不能直接获得光纤喇曼光谱^[1]。

我们将低折射率样品 CCl_4 溶于高折射率溶剂中。溶液充入空心石英光纤中, 构成液芯光纤, 溶液的喇曼光谱扣除溶剂(高折射率液体)的喇曼光谱而获得溶质(样品)的喇曼光谱。应用该法, 获得了 CCl_4 的 10^2 倍以上的喇曼光谱(与普通毛细管方法获得的喇曼光谱强度比较)。本文讨论了有机溶剂及光纤参数对 CCl_4 喇曼光谱强度的影响。导出了获得最大 CCl_4 喇曼光谱强度的最佳浓度公式, 并用实验进行了验证, 二者规律基本符合。

* 国家自然科学基金委资助。

二、低折射率样品 CCl_4 光纤喇曼光谱

我们应用液芯光纤技术,将大于石英折射率的(1.462)物质的喇曼光谱强度提高 10^2 倍以上^[5]。本文对低折射率样品 CCl_4 ($n = 1.4608$) 进行了光纤喇曼光谱研究。将低折射率样品 CCl_4 分别以不同体积比例溶于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, C_6H_6 , CS_2 等较高折射率溶剂,制成不同折射率的光纤芯材料,充入空心光纤中。构成液芯光纤,获得最大喇曼光谱强度的光纤最佳长度^[2] 分别为 4.10~4.50m (对 CS_2 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 芯光纤) 和 5.20~5.35m (对 C_6H_6 芯光纤)。光纤内径为 100 μm , 实验中光纤弯曲半径为 12.0cm。测量方法与以前相同^[5]。应用该方法提高了喇曼光谱强度 $10^2 \sim 10^3$ 倍(见图 1)。

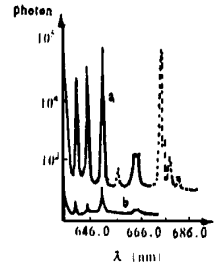


Fig. 1 The Raman spectra (real line) of CCl_4 a—while CCl_4 dissolved in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ and filled in 4.2m hollow-core optical fiber (2mW He-Ne laser beam) b—the capillary (7mW He-Ne laser beam)

三、溶液对溶质 CCl_4 喇曼散射系数的影响

我们对 CCl_4 在几种有机溶剂中不同体积比例浓度的喇曼光谱强度进行了多次的测量。数据结果表明: CCl_4 在高折射率有机溶剂中($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, C_6H_6 , CS_2) 其喇曼光谱线的强度(散射系统)与有机溶剂的种类、浓度有关;同种溶剂对 CCl_4 的不同喇曼光谱线影响也不同(见附表)。

Table Data summary of Raman spectrum intensity(459cm^{-1}) of CCl_4 in variety of solvents. The length of the liquid-core optical fiber is 4.3m for $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ and CS_2 , and 5.2m for C_6H_6 . The He-Ne laser power is 2mW

solvent	CS_2		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$		C_6H_6	
	459cm^{-1} photon	relative intensity	459cm^{-1} photon	relative intensity	459cm^{-1} photon	relative intensity
10	2960	1.62	2713	1.33	3274	1.39
20	2905	1.59	2571	1.27	3132	1.33
30	2704	1.48	2471	1.22	2991	1.27
40	2686	1.47	2450	1.21	2944	1.25
50	2576	1.41	2348	1.16	2732	1.16
60	2302	1.26	2187	1.10	2685	1.14
70	2284	1.25	2147	1.08	2638	1.12
80	2219	1.16	2128	1.07	2520	1.07
90	1919	1.05	2085	1.03	2450	1.04

1. 溶液浓度对 CCl_4 喇曼散射系统的影响

实验证明 CCl_4 在高折射率有机溶剂中其喇曼光谱线强度 y (散射系数) 与其在有机溶剂中的浓度 x 为线性关系 $y = kx + b$, 式中, k , b 是与 CCl_4 及有机溶剂有关的常数(如图 2)。 CCl_4 的一些喇曼光谱线在有机溶剂中强度发生变化, 这是因为 CCl_4 在高折射率中液体的浓度不同, 溶液的折射率不同。 CCl_4 浓度越大, 溶液的折射率 n_s 越小, Donald^[6], Giancardi^[7], Rea^[8] 等人已证明, CCl_4 在有机溶剂中的散射系数与溶剂折射率大多数情况下为线性关系, 即 CCl_4 喇曼散射系数正比于溶液的折射率。

2. 溶剂种类对溶质 CCl₄ 喇曼散射系数的影响

CCl₄ 的一些喇曼光谱线在不同的高折射率有机溶剂中, 其散射系数不同。我们分别对 CCl₄ 在不同浓度的 C₆H₅Br, C₆H₆, CS₂ 中的 459cm⁻¹ 线强度进行了测量。实验结果表明, 同体积浓度下, CS₂ 中的 CCl₄ 的 459 线强度高于 C₆H₆, C₆H₅Br 中强度(如图 2)。两种液体相混合, 液体种类不同, 其分子间相互作用不同, 引起每种分子微观参量变化不同。其溶液折射率也不同, 不同溶液分子对泵浦光影响不同, 被激发的 CCl₄ 459 线强度也不会相同。特别是由于溶液折射率 n_s 不同, 使 459 线喇曼散射系数不同, 对接收系统的光学影响也不同。

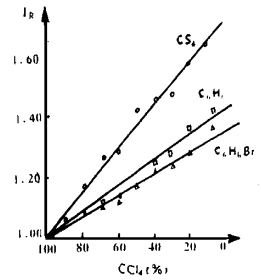


Fig. 2 Relative Raman intensity I_R (459cm⁻¹) vs volume concentration in CS₂, C₆H₆ and C₆H₅Br

3. 溶剂对 CCl₄ 不同谱线强度的影响

我们对 CCl₄ 的 459, 314, 218 线在不同浓度的苯溶剂中

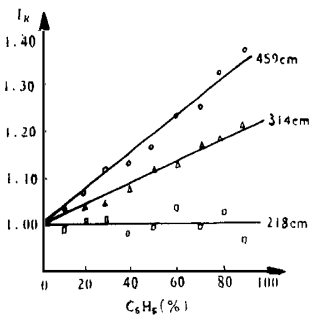


Fig. 3 Relative Raman intensities I_R of CCl₄ dissolved in benzene (459cm⁻¹, 314cm⁻¹, 218cm⁻¹)

的强度(散射系数)进行测量, 其结果是, 459cm⁻¹, 314cm⁻¹ 线受苯影响较大, 218cm⁻¹ 线基本不受影响(图 3)。理论已证明, CCl₄ 在各种溶剂中的喇曼线强度, 主要决定于 CCl₄ 的 C—Cl 键极化率参数(导数)变化程度^[6]。218cm⁻¹ 线(ν_2 , 为 CCl₄ 分子的 C—Cl₂ 弯曲振动)决定其强度的极化率参数 ν_2 (极化率各向异性对坐标的导数)在各种溶剂浓度情况下基本为常数, 而使 218 线强度在各种不同溶剂中不同浓度下, 基本不受影响。459cm⁻¹ 线(ν_1 , CCl₄ 的 C—Cl 拉伸振动)决定其强度的极化率参数 α_i' (极化率各向同性参数对坐标的导数)在溶剂中随 CCl₄ 浓度减少而增大。同样 314cm⁻¹ 线(ν_4 , 为 C—Cl₂ 弯曲振动)决定其强度的极化率参数 ν_4' 也随 CCl₄ 浓度减少而增加, 只是增加百分数小些。

四、获得最大强度的光纤喇曼光谱的最佳浓度

低折射率液体获得光纤喇曼光谱必须溶于高折射率溶剂中, 由上节的叙述我们看出, 很多溶剂对样品的喇曼光谱强度(散射系数)是有影响的。在我们的实验中, 低折射率样品 CCl₄ 溶于高折射率有机溶剂中(C₆H₅Br, C₆H₆, CS₂)。样品在溶剂中的比例越大, 其喇曼光谱强度(散射系数)越小, 在考虑用光纤方法获得最大喇曼光谱强度时, 我们认为, 有以下几个因素要考虑:

1. 样品的总体积(粒子数)。
2. 样品在高折射率溶剂中散射系数的大小及变化规律, 即样品与溶剂分子间的相互影响(内部场影响)。
3. 系统的光学影响, 尤其光纤光学特征的影响(光学影响)。

综合以上三种因素, 当应用光纤方法测量低折射率样品的喇曼光谱时, 样品某一喇曼线在接收系统显示强度为 I_i

$$I_i = a \cdot x_i \cdot (kx_i + b) \cdot NA^2 \tag{1}$$

式中, a 为与整个测量系统有关的比例系数; x_i 为低折射率样品在溶液中的浓度; $kx_i + b$ 为样

品浓度为 x_i 时, 样品相对纯样品时的散射系数, k, b 是与样品和高折射率溶剂有关的常数(见图 2); NA 为光纤的数值孔径。 $NA = (n^2 - n_c^2)^{1/2}$, n 为光纤芯折射率, n_c 为光纤包皮折射率。

我们把样品在光纤内散射光看成均匀向 4π 立体角内散射。为讨论方便和计算简单, 我们把溶液折射率看成光纤芯的折射率。

由于光纤较长, 测量时一定要弯曲, 这时样品某一喇曼线强度为:

$$I_i = a \cdot x_i \cdot (kx_i + b) \cdot [n^2 - (1 + 2D/R)^2 n_c^2]^{19} \quad (2)$$

式中, D 为光纤内径, R 为光纤弯曲半径, 我们应用 (2) 式, 对 CS_2 和 C_6H_5Br 中不同浓度的 CCl_4 459 线强度进行了估算和实际测量。二者变化规律符合较好(图 4, 图 5)二者之间的差异, 可能是理论近似, 测量误差等原因引起的。不同浓度的 CCl_4 溶液折射率 n 用阿贝折射仪测量(18 °C 时), $kx_i + b$ 及 x_i 值选自图 2 结果。

五、结 论

折射率低于石英包皮折射率的

液体样品(或固体样品)溶于不发生化学反应的高折射率溶剂中, 构成液芯光纤。可以提高喇曼光谱强度 $10^2 \sim 10^3$ 倍。样品的一些谱线强度(散射系数)与样品在高折射率液体中浓度有关。用光纤方法获得样品的喇曼光谱, 其强度与样品在高折射率液体中浓度有关, 也与光纤的光学特性有关。对每种样品与不同高折射率液体相混合, 构成液芯光纤, 都存在着获得最大喇曼光谱强度的一个最佳浓度。

参 考 文 献

- 1 杨国光. 近代光学测试技术. 北京:机械工业出版社, 1986
- 2 Letevre C. Electron Lett, 1988; 24(21): 133
- 3 Hanna. Electron Lett, 1989; 25(9): 593
- 4 李 劬. 光学学报, 1990; 10(4): 362
- 5 里佐威. 光学学报, 1991; 11(9): 786
- 6 Donald A. J Chem Phys, 1968; 48(3): 1251
- 7 Giancardi. J Mol Spec, 1968; 28: 144~ 160
- 8 Rea D G. J Mol Spec, 1960; (4): 507~ 518
- 9 徐大雄. 纤维光纤的物理基础. 北京:高等教育出版社, 1985: 20

* * *

作者简介:高淑琴,女,1946年3月出生。副教授。多年来一直从事近代光学、光纤喇曼光谱等方面的工作。

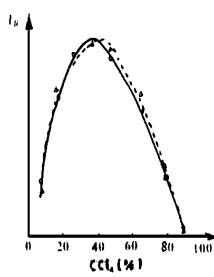


Fig. 4 Relative Raman intensity I_R (459cm^{-1}) in liquid core optical fiber vs volume concentration of CCl_4 in CS_2 . The real line is count value. The dotted line is measurement value

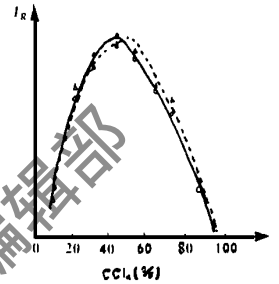


Fig. 5 Relative Raman intensity I_R (459cm^{-1}) in liquid core optical fiber vs volume concentration of CCl_4 in C_6H_5Br . The real line is count value. The dotted line is measurement value

