

用染料激光增益降低二元混合物中少量化合物的 受激拉曼散射可探测浓度^{*}

普小云 杨 睿 王亚丽 陈天江 江 楠

(云南大学物理系,昆明 650091)

(2003 年 8 月 4 日收到,2003 年 12 月 4 日收到修改稿)

在二元混合物构成的圆形谐振腔中,用染料的激光增益增强了少量化合物(乙醇溶液中的甲醇、水溶液中的乙醇)的受激拉曼散射(SRS)光谱,将少量化合物在悬垂液滴中的瞬态 SRS 探测极限提高了近一个数量级.用受激拉曼散射理论,解释了增强少量化合物 SRS 的机理.

关键词:受激拉曼散射,染料激光增益,二元混合物,最小可探测浓度

PACC:3320F,4255M,4260D

1. 引 言

普通拉曼散射是一个弱光的自发辐射过程,需要用时间积分方法才能获取信噪比较高的拉曼光谱.所以,普通拉曼散射不能做瞬态过程的光谱分析.在强激光脉冲作用下产生的受激拉曼散射(SRS)是一个相干光的强光辐射过程,可以做飞秒(10^{-15} s)量级的瞬态过程分析.然而,SRS 是一个对分子自发拉曼噪声的放大过程,分子振动模式中,拉曼散射截面的最大者首先在增益介质中获得放大,它形成的斯托克斯光场消耗了抽运光能量,抑制了分子其他拉曼活性模式的放大.所以,在稳态条件下,分子的 SRS 光谱仅仅是拉曼活性模式中散射截面最大者的多级级联光谱^[1].为了获取单元化合物中弱增益拉曼模式和多元混合物中少量化合物的 SRS 光谱,通常采用荧光内部种子植入^[2-4]和可调谐激光外部种子植入^[5-7]方法,用强度较大的“种子”光子取代分子的自发拉曼噪声,增加 SRS 的初始放大光强.然而,“种子”光的植入仅能线性地增加 SRS 的强度,对 SRS 的指数增长部分没有贡献.让某一拉曼活性模式位于介质的激光增益范围内,激光增益和受激拉曼增益的共同作用,可以使其 SRS 的指数部分快速增长.根据上述考虑,我们在

单元化合物(乙醇)形成的悬垂液滴中掺入罗丹明 640 激光染料,用 YAG 脉冲激光在染料中产生的激光增益增强了乙醇分子 C—H 伸缩振动模式中弱增益模式的 SRS 光谱^[8].本文报道我们在二元混合物形成的悬垂液滴中,用染料的激光增益增强少量化合物(乙醇溶液中的甲醇、水溶液中的乙醇)的 SRS 光谱,降低少量化合物的瞬态可检测浓度的实验和理论分析工作.

2. 实 验

YAG 激光器(美国 Quantum-ray 公司产品)二倍频后产生的 532 nm 激光,经可调中性滤光片衰减后,由两个柱面透镜会聚在悬垂液滴的赤道平面上.由二维 CCD 探头(1530 × 1024 像元,美国 SBIG 型)和光栅多色仪(光栅密度 1200/mm,北京 WGB II 型)组成光学多道分析仪.液滴经高通滤光片(滤除 532 nm 激光线)和聚焦透镜后,成像于缝宽为 100 μm 的多色仪入口狭缝上.用手动方式触发 532 nm 激光脉冲(脉冲宽度为 7 ns).光学多道分析仪将 5 个激光脉冲激励产生的光谱累加后存盘.悬垂液滴的形状如图 1 所示,其赤道平面(X-Y 面)是一个直径为 3.2 mm 的圆盘,沿 Z 轴方向的长度为 3.9 mm.抽运激光的光斑在液滴上的尺寸为 3.5 mm(X 方向) ×

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10174060)、云南省自然科学基金(批准号:2003A0009R)和云南省教育厅科研基金(批准号:03Y166A)资助的课题.

0.5 mm(Z 方向). 当 Z 轴方向的抽运光斑尺寸远小于液滴尺寸时, 受激辐射放大过程局限于液滴的赤道平面附近, 悬垂液滴构成一个二维的圆形谐振腔^[9-12]. 圆形腔中高品质因数($Q \approx 10^8$)的“口哨廊模”(whispering-gallery-modes, WGM), 降低了受激辐射放大过程的抽运光阈值, 使 SRS^[8, 13-15] 容易在悬垂液滴中产生. 实验布置的详情见文献 [8].

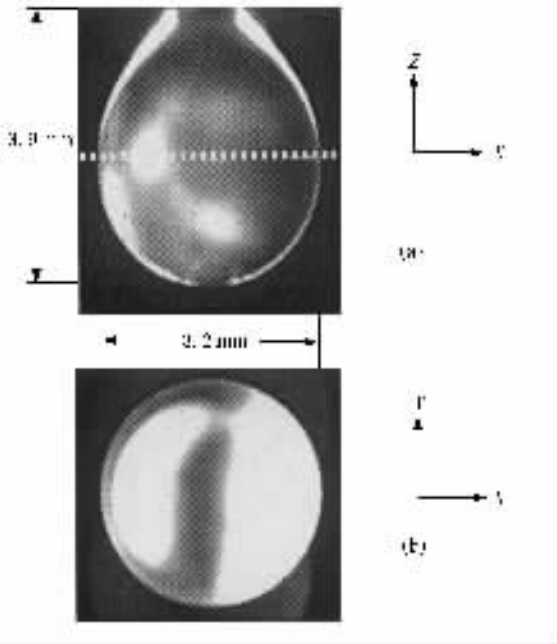


图 1 由悬垂液滴的赤道平面构成的二维圆形谐振腔 (a) 为主视图 (b) 为底视图, 虚线标明赤道平面位置

液滴中的激光染料浓度(C)和液滴上的激光抽运功率密度(I_p)决定了激光增益对拉曼模式的增强效率^[8]. C 值过量或不足将使待研究的拉曼模式偏离染料的激光增益范围; 弱的 I_p 值不能产生足够的拉曼增益, 而过强的 I_p 值将使强增益拉曼模式抑制了弱增益拉曼模式 SRS 的产生, 乃至直接损坏液滴. 根据文献 [8] 对染料浓度和抽运光强度的分析结果, 我们取罗丹明 640 激光染料(美国 Exciton 公司产品)在乙醇(分析纯)、甲醇(分析纯)和蒸馏水中的浓度 $C = 3.05 \times 10^{-5}$ mol/L; 取抽运光强度 $I_p = 2.3 \times 10^8$ W/cm².

3. 实验结果及讨论

3.1. 甲醇、乙醇混合液中少量化合物甲醇的探测

在甲醇、乙醇混合液中, 甲醇是少量化合物, 其

C—H 伸缩振动模式在频移为 2900 cm^{-1} 附近有两个拉曼峰, 分别是 ν_m^1 (频移为 2835 cm^{-1})和 ν_m^2 (频移为 2944 cm^{-1}). 取 ν_m^1 的 SRS 谱线作为分析线. 在 532 nm 激光线的激励下, 两个拉曼模式的斯托克斯波长分别在 630.2 和 628.2 nm 位置, 自发放拉曼散射的强度比^[16]为 $80:55$. 乙醇的 C—H 伸缩模式在频移为 2800 cm^{-1} 附近有 4 个拉曼峰, 它们分别是 ν_e^1 (频移为 2928 cm^{-1}), ν_e^2 (频移为 2877 cm^{-1}), ν_e^3 (频移为 2974 cm^{-1})和 ν_e^4 (频移为 2730 cm^{-1}). 这 4 个模式的自发放拉曼散射强度比^[17]为 $83:50:36:5$, 在 532 nm 激光线的激励下, 斯托克斯波长分别为 630.2 , 628.2 , 632.0 和 622.4 nm .

纯甲醇、纯乙醇和甲醇、乙醇混合液的 SRS 光谱如图 2 所示. 图 2 曲线 a 是纯乙醇的 C—H 伸缩振动模式 ν_e^1 的 SRS 谱线, 此拉曼峰抑制了乙醇其他 3 个拉曼模式的 SRS^[8]. 图 2 曲线 b 是纯甲醇的 SRS 谱线, 由于 ν_m^1 和 ν_m^2 的自发放拉曼散射强度较为接近, 两个拉曼模式均获得了放大. 图 2 曲线 c 、曲线 d 和曲线 e 分别是甲醇、乙醇按 $4:1$, $1:1$ 和 $1:2$ 的体

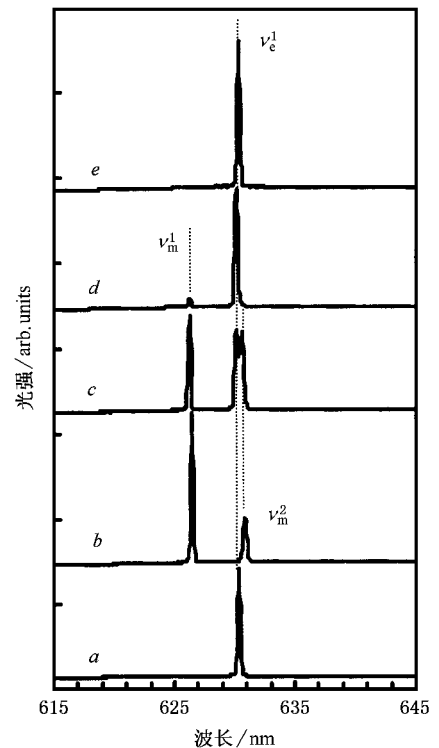


图 2 纯甲醇、纯乙醇和甲醇、乙醇混合液的 SRS 光谱. 曲线 a 为纯乙醇, 曲线 b 为纯甲醇, 曲线 c 、曲线 d 和曲线 e 分别表示甲醇、乙醇的体积比为 $4:1$, $1:1$ 和 $1:2$ 的混合液

积比混合后的 SRS 谱线,可见,当甲醇、乙醇的体积比等于或小于 1:2 后, ν_e^1 在不同拉曼模式对抽运光能量的竞争中占据优势,图 2 曲线 *e* 仅仅是拉曼活性模式中最大拉曼增益模式 ν_e^1 的 SRS 光谱. 换言之,在由甲醇、乙醇混合液形成的圆形谐振腔中,用普通的 SRS 方法,甲醇的最小可探测浓度大于 33%.

在甲醇、乙醇混合液中掺入罗丹明 640 激光染料,使混合液中染料浓度为 $C = 3.05 \times 10^{-5}$ mol/L. 当甲醇、乙醇的体积比减少到 1:5 时(图 3 曲线 *a*),甲醇 C—H 伸缩振动模式的两个 SRS 峰 ν_m^1 和 ν_m^2 均已出现(ν_m^2 合并到 ν_e^1 中). 此外,乙醇 C—H 伸缩振动模式的另外 3 个 SRS 峰 ν_e^2 、 ν_e^3 和 ν_e^4 也出现在图 3 曲线 *a* 中. 由于 SRS 场对染料激光增益的饱和作用^[8],波长在 615—635 nm 之间的激光辐射已基本猝灭. 当甲醇、乙醇的体积比减少到 1:19 时(图 3 曲线 *b*),甲醇 ν_m^1 模式的 SRS 谱线仍然可以分辨. 可见,采用激光染料增益方法,甲醇在甲醇、乙醇混合液中的最小可探测浓度减少到 5%.

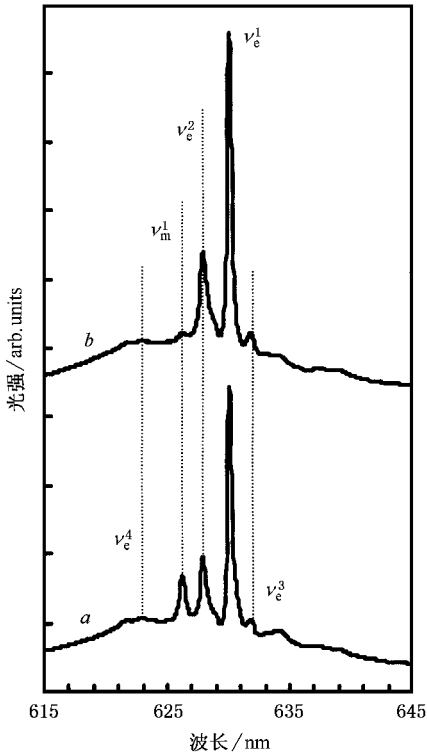


图 3 染料激光增益支持下的甲醇、乙醇混合液的 SRS 光谱 其中甲醇、乙醇混合液的体积比分别为 1:5(曲线 *a*)、1:19(曲线 *b*)

3.2. 乙醇水溶液中少量化合物乙醇的探测

在乙醇水溶液中,乙醇是少量化合物,取其 ν_e^1 模式的 SRS 谱线作为分析线. 水的 O—H 伸缩振动模式的拉曼频移在 3100—3600 cm^{-1} 间(斯托克斯波长为 637—658 nm),其拉曼增益仅仅是乙醇 ν_e^1 模式拉曼增益的 1/10. 当乙醇和水的体积比为 3:7 时(图 4 曲线 *a*),乙醇 ν_e^1 模式的 SRS 抑制了水的 O—H 伸缩振动模式的 SRS. 当体积比为 3:15 时,水的 O—H 伸缩振动模式的拉曼增益接近乙醇 ν_e^1 模式的拉曼增益,二者的 SRS 谱线同时出现在图 4 曲线 *b* 中. 当体积比为 3:17 时, O—H 伸缩振动模式的 SRS 抑制了 ν_e^1 模式的 SRS,我们仅能获得图 4 曲线 *c* 所示水的受激拉曼散射宽峰. 换言之,在乙醇水溶液形成的圆形谐振腔中,用普通的 SRS 方法,乙醇的最小可探测浓度大于 15%.

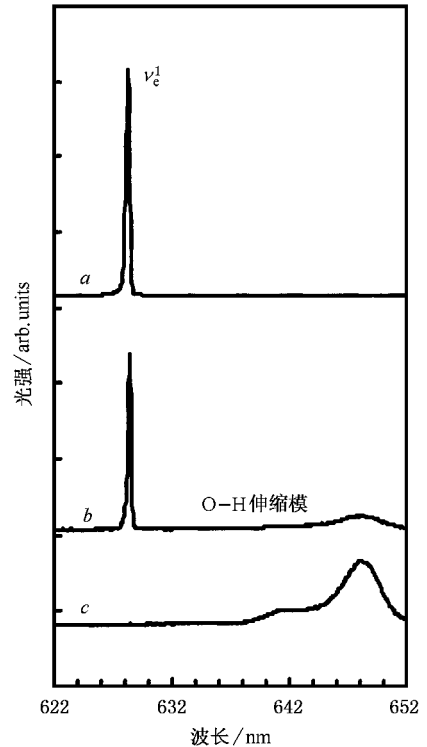


图 4 乙醇水溶液的 SRS 光谱 其中乙醇与水的体积比分别为 3:7(曲线 *a*)、3:15(曲线 *b*)、3:17(曲线 *c*)

在乙醇水溶液中掺入罗丹明 640 激光染料,使混合液中染料浓度为 $C = 3.05 \times 10^{-5}$ mol/L. 图 5 给出乙醇和水按不同体积比混合时的染料激光-SRS 光谱图. 波长在 615—635 nm 范围内的宽峰是染料的激光辐射,在低浓度的乙醇水溶液中,乙醇的 SRS

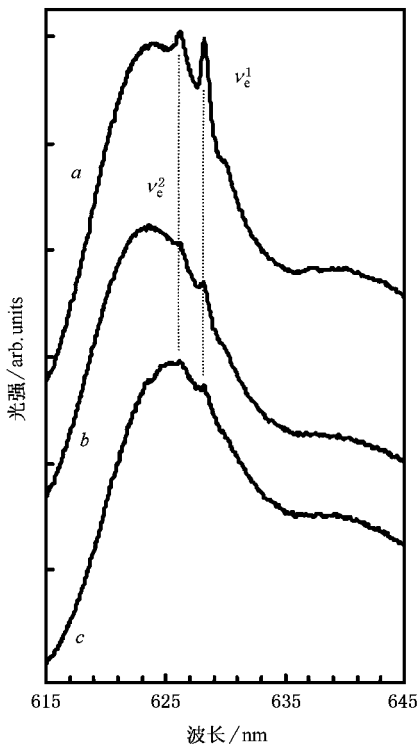


图5 染料激光增益支持下的乙醇水溶液的SRS光谱
其中乙醇与水的体积比分别为1:9(曲线a),1:19(曲线b)和1:49(曲线c)

场对染料的激光增益影响甚微^[81]. 在图5中, ν_e^1 和 ν_e^2 均已出现, 并叠加在染料的激光光谱曲线上. 波长在635 nm之外的宽峰是水O—H伸缩振动模式的SRS. 此拉曼模式的高频部分重叠在染料的激光增益内, 获激光增益而使其SRS得到增强. 当乙醇和水的体积比减至1:49时(图5曲线c), ν_e^1 的SRS信号仍然可以分辨. 此结果表明, 采用激光染料增益方法, 乙醇在其水溶液中的最小可探测浓度减少到2%.

3.3. 激光增益增强少量化合物SRS光谱的机理

对振动频率为 ν_q 的某一拉曼模式, 在频率为 ν_p 强度为 I_p 的抽运光作用下, 其SRS的强度 $I_s(\nu_s, L)$ 可表示为

$$I_s(\nu_s, L) = I_{sn}(\nu_s) [\exp(G_s(\nu_s)L) - 1] \approx I_{sn}(\nu_s) \exp(G_s(\nu_s)L), \quad (1)$$

式中, $\nu_s = (\nu_p - \nu_q)$ 是斯托克斯频率; $I_{sn}(\nu_s)$ 是自发拉曼噪声的强度; L 是抽运光和介质的作用长度; $G_s = I_p N(d\sigma/d\Omega)/\Gamma = I_p g_s$ 是拉曼增益, 其中, N 为分子浓度, $d\sigma/d\Omega$ 为某一模式的拉曼散射截面, Γ 为

拉曼线宽, g_s 是拉曼增益系数. 在单元化合物中, 设最大拉曼增益模式和其他任意一个拉曼模式的斯托克斯频率分别为 ν_{sm} 和 ν_{si} , 则有 $g_s(\nu_{sm}) > g_s(\nu_{si})$. 此结果使得 $I_{sn}(\nu_{sm}) > I_{sn}(\nu_{si})$ 和 $\exp(G_s(\nu_{sm})L) > \exp(G_s(\nu_{si})L)$ 并导致 $I_s(\nu_{sm}, L) \gg I_s(\nu_{si}, L)$. 在抽运时间内快速增长的 ν_{sm} 模式的SRS信号消耗了抽运光能量, 抑制了 ν_{si} 模式SRS信号的放大. 这是图2曲线a中仅出现乙醇 ν_e^1 模式SRS峰的原因. 在二元混合物中, 设 ν_{sm} 和 ν_{si} 分别为主化合物以及少量化合物中的最大拉曼增益模式的斯托克斯频率, ν_{sm} 模式的SRS信号仍然将抑制了 ν_{si} 模式的SRS信号的放大. 这是图2曲线e和图4曲线a中仅出现乙醇 ν_e^1 模式SRS峰、图4曲线c中仅仅出现水的受激拉曼散射宽峰的原因.

在二元混合物的液滴中掺入激光染料, 当 ν_{sm} 和 ν_{si} 两个拉曼模式位于染料的激光增益范围内时, 设激光增益分别为 $G_1(\nu_{sm})$ 和 $G_1(\nu_{si})$, 对应的荧光强度分别为 $K(\nu_{sm})$ 和 $K(\nu_{si})$. 考虑到斯托克斯光在染料中的吸收损耗, 设损耗系数为 α_{tol} , 则两个拉曼模式的SRS强度分别为

$$I_s(\nu_{sm}, L) = [I_{sn}(\nu_{sm}) + K(\nu_{sm})] \times [\exp(G_1(\nu_{sm}) + G_s(\nu_{sm}) - \alpha_{tol})L], \quad (2)$$

$$I_s(\nu_{si}, L) = [I_{sn}(\nu_{si}) + K(\nu_{si})] \times [\exp(G_1(\nu_{si}) + G_s(\nu_{si}) - \alpha_{tol})L]. \quad (3)$$

在(2)(3)式中, $K(\nu_{sm}) \gg I_{sn}(\nu_{sm})$, $K(\nu_{si}) \gg I_{sn}(\nu_{si})$, SRS过程不再起始于低强度的拉曼噪声, 染料荧光为SRS过程提供了较高强度的初始放大光强. 此即“荧光内部种子植入方法^[2-4]”的原理. 种子植入方法仅能线性地增加SRS的强度, 激光增益则能够指数性地增加SRS的强度. 设 $K(\nu_{sm}) \approx K(\nu_{si})$, $G_1(\nu_{sm}) \approx G_1(\nu_{si}) = G_1$, 在抽运光不是很强的条件下, $G_1 > G_s$, $I_s(\nu_{sm}, L) \sim I_s(\nu_{si}, L)$. 可见, 在激光增益的支持下, 主化合物和少量化合物中的拉曼模式的SRS信号均可以获得放大. 根据以上原理, 在瞬态辐射条件下, 我们分别获得了如图3曲线b和图5曲线c所示的低浓度少量化合物甲醇以及乙醇的SRS光谱, 显著地提高了二元混合物中少量化合物的SRS探测极限.

在普通拉曼散射实验中, 荧光背景是影响拉曼信号信噪比提高的主要因素. 在用荧光和激光增益

增强 SRS 的实验中, 荧光分子确能够为 SRS 过程提供必需的荧光“种子”和激光增益。但是, 对微米尺度的液滴, WGM 在荧光和激光光谱曲线上的分离谱线容易影响 SRS 谱线的辨识^[2-4]。设 λ 为某一 WGM 的波长, m_r 和 d 分别为圆形谐振腔的相对折射率及直径, 第一阶 WGM 的光谱间距可以由下式估计: $\delta\lambda = \lambda^2/m_r\pi d$ 。设 $\lambda = 630 \text{ nm}$, $m_r = 1.33$, 对直径为 $d_1 = 30 \text{ }\mu\text{m}$ 和 $d_2 = 3 \text{ mm}$ 的圆形谐振腔, $\delta\lambda$ 分别为 3.2 和 0.032 nm 。 3.2 nm 的光谱间距很容易被光谱仪分辨, 并使微米尺度圆形谐振腔的荧光和激光光谱曲线具有分离谱线特征。 0.032 nm 的光谱间距则不能被具有中、低光谱分辨率的光谱仪分辨, 并使毫米尺度的圆形谐振腔的荧光和激光光谱曲线非

常光滑(如图 5 曲线 a 、曲线 b 和曲线 c 所示), 由此可避免从荧光和激光光谱的分离谱线中分辨 SRS 谱线的困难。

4. 结 论

用染料的激光增益可以有效地增强二元混合物中少量化合物的瞬态受激拉曼散射光谱。用此方法, 我们将乙醇溶液中的甲醇, 以及水溶液中的乙醇的最小可探测浓度从常规受激拉曼散射方法的 33% 和 15% 以上分别降低到 5% 和 2%。由毫米尺度的悬垂液滴构成的高 Q 值圆形谐振腔, 有利于获取少量化合物的 SRS 光谱。

- [1] Shen Y R 1984 *The Principle of Nonlinear Optics* (New York : Wiley) Chap10 pp141—186
- [2] Kwok A S , Chang R K 1992 *Opt. Lett.* **17** 1262
- [3] Kwok A S , Chang R K 1992 *Opt. Lett.* **18** 1597
- [4] Pasternack L , Fleming J W , Owrutsky J C 1996 *J. Opt. Soc. Am. B* **13** 1510
- [5] Schlucher S , Roman V E , Kiefer E *et al* 2001 *Anal. Chem.* **73** 3146
- [6] Popp J , Roman V E 1999 *J. Mol. Structure* **480—481** 323
- [7] Roman V E , Popp J , Fields M H *et al* 1999 *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 370
- [8] Pu X Y , Yang Z , Jiang N *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2443 (in Chinese) [普小云、杨 正、江 楠等 2003 物理学报 **52** 2443]
- [9] Pu X Y , Chan C W , Lee W K 2000 *Opt. Lett.* **25** 1514
- [10] Pu X Y , Xia Y J , Lee W K 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 500
- [11] Pu X Y , Lee W K 2000 *Chin. Phys.* **9** 827
- [12] Pu X Y , Zhang S , Chan C W *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1179
- [13] Chang S , Rex N B , Chang R K 1999 *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 1224
- [14] Wu Y , Yang X , Leung P T 1999 *Opt. Lett.* **24** 345
- [15] Uetake S , Katsmagawa M , Suznki M *et al* 2000 *Phys. Rev. A* **61** 1803
- [16] Schrader B , Meier W 1974 *Raman-Infrared Atlas of Organic Compounds* (Weinheim : Verlag Chemie GmbH) spectrum A 3-03 , A 3-11

Enhancement of stimulated Raman scattering of minority species of binary mixture in pendant drops by dye lasing gain^{*}

Pu Xiao-Yun Yang Rui Wang Ya-Li Chen Tian-Jiang Jiang Nan

(*Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091, China*)

(Received 4 August 2003; revised manuscript received 4 December 2003)

Abstract

The enhancement of stimulated Raman scattering (SRS) of minority species of binary mixture is demonstrated in pendant drops by overlapping the Stokes wavelengths of the Raman modes of minority species with Rhodamine 640 dye lasing gain. The limit of detectable concentration for the minority species, methanol in methanol-ethanol and ethanol in ethanol-water mixtures, is greatly reduced. Based on the theory of SRS, the mechanism for enhancing SRS of minority species is explained.

Keywords : stimulated Raman scattering, dye lasing gain, binary mixture, limit of detectable concentration

PACC : 3320F, 4255M, 4260D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174060), the Natural Science Foundation of Yunnan Province, China (Grant No. 2003A0009R), and the Science Foundation of Education Bureau of Yunnan Province, China (Grant No. 03Y166A).