

# 液芯光纤中溶液吸收和荧光的性质对 CS<sub>2</sub> 受激拉曼散射阈值的影响<sup>\*</sup>

左 剑 里佐威<sup>†</sup> 田艳杰 陈 健 高淑琴 陆国会

(吉林大学物理学院光学系, 长春 130021)

(2006 年 9 月 15 日收到, 2006 年 10 月 16 日收到修改稿)

利用液芯光纤技术研究了不同浓度的  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液的吸收与荧光的特性对 CS<sub>2</sub> 的一、二阶 Stokes 谱线阈值的影响. 实验发现随溶液浓度 ( $10^{-8}$ — $10^{-6}$  mol/L) 增加, CS<sub>2</sub> 的一阶 Stokes 谱线的激发阈值相对变高, 并且与纯 CS<sub>2</sub> 芯液的受激拉曼散射相比较, 在低抽运能量激发下, 就观察到 CS<sub>2</sub> 的二阶 Stokes 谱线. 这主要是由于在 CS<sub>2</sub> 的受激拉曼谱线产生的过程中,  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液的吸收和荧光共同影响了 CS<sub>2</sub> 的一、二阶 Stokes 谱线的阈值. 我们进行了理论上的拟合与分析, 其结果与实验符合很好.

关键词: CS<sub>2</sub> 受激拉曼散射阈值, 液芯光纤, 吸收与荧光

PACC: 4265C, 4281D, 8750E, 3350

## 1. 引 言

受激拉曼散射(stimulated Raman scattering)在非线形光学、等离子体、拉曼激光器、拉曼放大器等方面有着重要应用<sup>[1-6]</sup>. 为了降低受激拉曼散射的阈值, 人们应用了液芯光纤(liquid core optical fiber)技术取得了良好的效果<sup>[4,7]</sup>. 最近研究人员在微米级液滴中利用某种物质的较强荧光很好地增强了溶液中较弱的拉曼模式的受激拉曼散射<sup>[8-10]</sup>, 并且他们发现利用球型微腔的高 Q 值及荧光的种子作用, 可以使微滴中的受激拉曼阈值降低和一些弱的拉曼模式得到增强, 但是实验中微滴的大小、信号采集以及 Stokes 谱线的强度起伏不容易被控制. 因此我们利用液芯光纤技术以及  $\beta$ -Carotene 在 CS<sub>2</sub> 溶液中的荧

光特征, 将  $\beta$ -Carotene 溶于 CS<sub>2</sub> 作为液芯光纤的芯液体, 研究  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液的吸收损耗以及荧光对 CS<sub>2</sub> 一、二阶受激拉曼谱线的阈值的影响, 并且进一步作了理论上拟合和解释, 这对于理解荧光增强受激拉曼机理, 考查一些生物分子的非线性特征的物理运用<sup>[11]</sup>以及寻求新的光纤拉曼放大器有重要意义.

## 2. 实 验

$\beta$ -Carotene(C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>)溶于 CS<sub>2</sub> 中并配成  $10^{-5}$ — $10^{-12}$  mol/L 不同浓度的溶液, 充入内径为 100  $\mu$ m, 外径为 300  $\mu$ m 的空心石英光纤中, 构成不同浓度的长度约在 1.2 m 左右的液芯光纤. 这种光纤的制造在其他的论文中已经介绍<sup>[12,13]</sup>. 实验装置如图 1 所示.

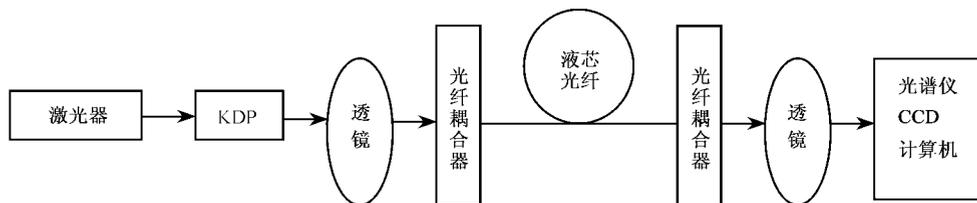


图 1 实验仪器装置图

<sup>\*</sup> 吉林大学种子基金(批准号: 41907402411)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: highways@yaho.com.cn

激光光源为 Nd:YAG 脉冲激光器(能量 0—3 mJ 连续可调),波长为 1064 nm 经 KDP 晶体倍频后为 532 nm 作为抽运光源.激光经透镜和光纤耦合器进入到液芯光纤,出射光经透镜会聚到光谱仪(法国产 DILOR-OMARS89 型),由 CCD 接受后进入计算机进行信号处理.实验中得到了纯 CS<sub>2</sub> 液芯光纤的 CS<sub>2</sub> 受激拉曼散射光谱,同时也测量了 10<sup>-5</sup>—10<sup>-12</sup> mol/L 溶液的 CS<sub>2</sub> 的一、二阶 Stokes 谱线的阈值等物理量.

### 3. 实验结果与分析

液芯光纤是一种新型光纤.在折射率满足光纤全反射的条件下,某一个种类的液体或多种液体的混合溶液都可以作为液芯光纤的液芯材料.当抽运光入射光纤后与芯中的液体相互作用,激发出拉曼信号光,于是该受激拉曼光在光纤内形成全反射得到了累积和加强,信号被增强,同时抽运光、受激拉曼光也由于光纤内的吸收损耗而产生衰减.按照光纤中受激拉曼阈值定义,我们可以得出光纤的有效长度为<sup>[14]</sup>

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha_p L}}{\alpha_p}, \quad (1)$$

其中,  $L$  为光纤实际的总长度,  $\alpha_p$  为光纤对抽运光的吸收损耗.我们的实验结果也证明,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<sup>2</sup>—10<sup>3</sup> 倍<sup>[12,13]</sup>,同样应用液芯光纤可以有效的降低受激拉曼光谱阈值.我们的这一实验结果与 Stone 和 Ippen 等人<sup>[4,7]</sup>的研究结果是一致的.

$\beta$ -Carotene 是一种比较重要的生物分子,它具有 11 个共轭双键的长链型结构,在溶于 CS<sub>2</sub> 的溶液中能够为 CS<sub>2</sub> 分子的某一阶受激拉曼 Stokes 谱线提供荧光种子作用.同时  $\beta$ -Carotene 本身的  $\pi$  电子链结构也让它具有一定的三阶非线性特征<sup>[11]</sup>,因此利用这种特征运用到非线性光谱如受激拉曼中,将会有所提高溶液的受激拉曼增益系数<sup>[15]</sup>.

因此应用  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液的液芯光纤,可以降低受激拉曼散射的阈值,使研究受激拉曼散射变得容易和方便,用能量不高的激光我们就可以获得 CS<sub>2</sub> 一、二阶 Stokes 线.我们发现在 10<sup>-8</sup>—10<sup>-6</sup> mol/L 范围内,随着  $\beta$ -Carotene 在 CS<sub>2</sub> 中的浓度增加,其溶液吸收增大,CS<sub>2</sub> 的一阶受激拉曼谱线阈值增加.同时与无荧光种子时的纯 CS<sub>2</sub> 比较,由于  $\beta$ -Carotene 的

荧光作用,CS<sub>2</sub> 的二阶 Stokes 谱线阈值降低,从而可以在较低能量激光下被观察到.

#### 3.1. $\beta$ -Carotene 对 CS<sub>2</sub> 一阶 Stokes 谱线阈值的影响

$\beta$ -Carotene 在 CS<sub>2</sub> 中的吸收对 CS<sub>2</sub> 一阶受激拉曼散射阈值影响很大.当浓度大于 10<sup>-6</sup> mol/L 时,由于  $\beta$ -Carotene 对抽运光有强烈吸收使抽运能量损耗,那么作用在 CS<sub>2</sub> 分子上产生受激拉曼的有效抽运能量减少;同时产生的 CS<sub>2</sub> 的一阶 Stokes 谱线又处于溶液中  $\beta$ -Carotene 的吸收带之内则被强烈的吸收,由以上的原因可以看到用液芯光纤方法很难获得这种情况下的理想的拉曼光谱.当浓度小于 10<sup>-8</sup> mol/L 时,不但芯液体对抽运光和拉曼光的吸收损耗很小,而且此时  $\beta$ -Carotene 由于浓度太低而产生的荧光也很弱,所以此时的液芯光纤损耗与纯 CS<sub>2</sub> 液芯的损耗接近,其受激拉曼散射的阈值变化亦不是很大.实验上发现当浓度从 10<sup>-8</sup> mol/L 增加时受激阈值增加,当浓度升为 10<sup>-6</sup> mol/L 时的阈值约为纯 CS<sub>2</sub> 时的阈值的 1.4 倍,见图 2.

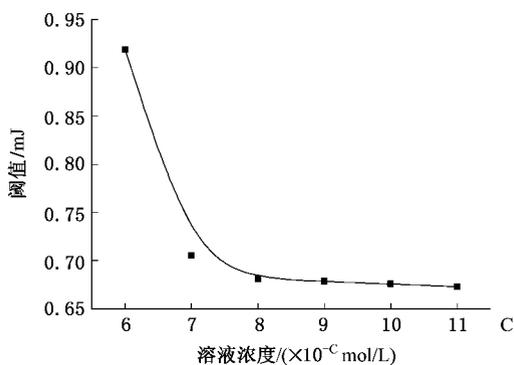


图 2 CS<sub>2</sub> 的一阶 Stokes 线受激阈值与溶液浓度关系

CS<sub>2</sub> 的一阶受激拉曼阈值随  $\beta$ -Carotene 分子在 CS<sub>2</sub> 溶液中的增加而增大,其原因主要是随浓度增加  $\beta$ -Carotene 在 CS<sub>2</sub> 中对抽运光和一阶 Stokes 光的吸收损耗也都随着增加,从而对受激阈值产生综合性的影响.由于  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液对抽运光的吸收损耗( $\alpha_p$ )和对一阶 Stokes 光的吸收损耗( $\alpha_s$ )的差别较大,因此在下面的受激拉曼光谱理论中对于这两个参量我们将分别对待处理;同时为了从理论上考察一阶 Stokes 阈值,可以忽略抽运光的消耗,于是有下列的方程(2)(2)为已忽略抽运消耗计算得出的一阶 Stokes 光强表达式,方程(3)为受激拉曼阈值定义式<sup>[14]</sup>

$$I_s(L) = I_{sn} \exp(g_R I_0 L_{eff} - \alpha_s L), \quad (2)$$

$$I_p(L) = I_p(L) = I_0 \exp(-\alpha_p L), \quad (3)$$

(2)式中,  $I_s$  代表了一阶 Stokes 谱线强度,  $I_{sn}$  为一阶 Stokes 波长处的自发拉曼噪声强度,  $g_R$  为拉曼增益系数,  $I_p$  为光纤输出端的抽运光强度,  $I_0$  为  $\lambda$  射抽运光强度. 从  $\beta$ -Carotene 在 CS<sub>2</sub> 中的吸收光谱与荧光光谱带位置图可以看到(图 3):抽运光(532 nm)与 CS<sub>2</sub> 的一阶 Stokes 谱线(其拉曼频移为 655 cm<sup>-1</sup>, 在本实验中对应于 551 nm 位置)在其吸收带之内, 同时一阶 Stokes 谱线位于  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液的荧光带的边缘处, 相对比较所受荧光影响小, 因此可以看作“荧光种子”作用很弱. 因此可以把方程(1)(2)(3)联立求解可作出一阶 Stokes 谱线激发所需要的阈值强度与溶液浓度的变化关系图, 如图 4 所示.

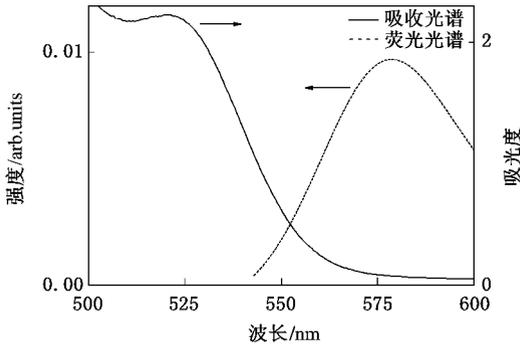


图 3  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液的吸收光谱(实线)与荧光光谱(虚线, 532 nm 激发)图

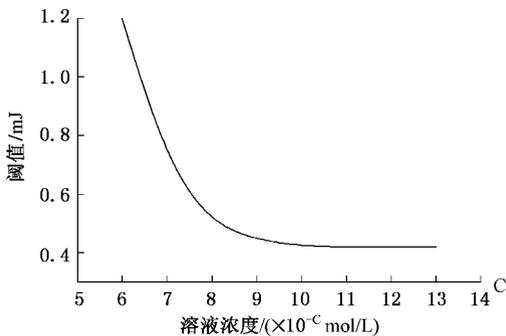


图 4 CS<sub>2</sub> 的一阶 Stokes 线受激阈值与溶液浓度关系的数值模拟  
其中  $L = 120$  cm,  $g_R$  取为 0.01 cm/MW,  $I_{sn}$  取为 0.001 W/cm<sup>2</sup>[16]

由图 4 可以看到, 数值模拟结果显示:一阶受激阈值随浓度变高而增大的趋势基本与实验值(图 2)一致. 说明由于  $\beta$ -Carotene 溶于 CS<sub>2</sub> 中后浓度越高, 吸收越强, 对抽运光和一阶 Stokes 拉曼光吸收损耗

也变大, 那么达到阈值也就需要更高的抽运能量, 因此其一阶 Stokes 拉曼光的阈值也就越大.

### 3.2. $\beta$ -Carotene 对 CS<sub>2</sub> 的二阶 Stokes 线阈值的影响

CS<sub>2</sub> 溶液中  $\beta$ -Carotene 的荧光位置如图 3 所示, CS<sub>2</sub> 的二阶 Stokes 线(在本实验中对应于 572 nm 处)接近此荧光谱带的最大值, 因此 CS<sub>2</sub> 的二阶 Stokes 谱线的阈值将会受到  $\beta$ -Carotene 提供的荧光种子的作用而得到降低. 在实验中, 我们分别考察了纯 CS<sub>2</sub> 液体和 10<sup>-7</sup> mol/L 的  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液这两种情况下的 CS<sub>2</sub> 分子的二阶 Stokes 谱线的阈值情况, 如图 5 所示:(a)图表示 2.5 mJ 抽运能量的纯 CS<sub>2</sub> 液体的谱图, 只出现了很强的一阶的 Stokes 谱线, 而没有出现二阶 Stokes 线; 当抽运能量增大到 2.8 mJ 时, 一阶 Stokes 谱线的增长达到饱和; 当抽运能量继续增大时, 根据受激拉曼的级联散射机理, 二阶 Stokes 谱线开始出现. 这说明在没有  $\beta$ -Carotene 分子的荧光种子作用下, 纯 CS<sub>2</sub> 液体的二阶 Stokes 谱线的阈值较大, 此阈值约为 3.0 mJ. 而对 10<sup>-7</sup> mol/L  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液而言(如图 5(b)所示), 在 1.4 mJ 的抽运能量下出现了二阶 Stokes 谱线. 这说明  $\beta$ -Carotene 的荧光对 CS<sub>2</sub> 的二阶 Stokes 阈值起了重要的影响, 它能够明显地降低 CS<sub>2</sub> 的二阶 Stokes 谱线的阈值. 下面采用耦合波方程理论分析. 这里由于 3 阶 Stokes 谱线未达到阈值可以不用考虑; 而且本实验中较长液芯光纤中的液体不易满足相位匹配条件所以 anti-Stokes 谱线很难产生, 可忽略它的影响[16]. 因此二阶 Stokes 的增长主要与下列项有关:

$$\frac{\partial E_{s2}}{\partial z} \propto \chi^{(3)} |E_{s1}|^2 E_{s2}, \quad (4)$$

上式  $\chi^{(3)} |E_{s1}|^2 E_{s2}$  表示一阶 Stokes 光  $E_{s1}$  可以充当二阶 Stokes 光的抽运源; 而且二阶 Stokes 频率处的自发拉曼噪声强度的大小也影响着二阶 Stokes 谱线的形成与增长[16-19], 因此综合考虑上述影响, 并且利用 Stokes 谱线强度表达式  $I_{s2}$  替换(4)式中的电场幅度表达式  $E_{s2}$  计算可得到关于二阶 Stokes 谱线的耦合波方程[16,19]

$$\frac{dI_{s2}}{dz} + \alpha_{s2} I_{s2} = g_{s2} (I_{N2} + I_{s2}) (I_{N1} + I_{s1}), \quad (5)$$

其中,  $I_{N2}$ ,  $I_{N1}$  表示二阶、一阶 Stokes 频率处对应的自发拉曼噪声强度.

当溶液中加入  $\beta$ -Carotene 以后, 在抽运光作用下它在二阶 Stokes 频率处有较强的荧光, 此荧光强度

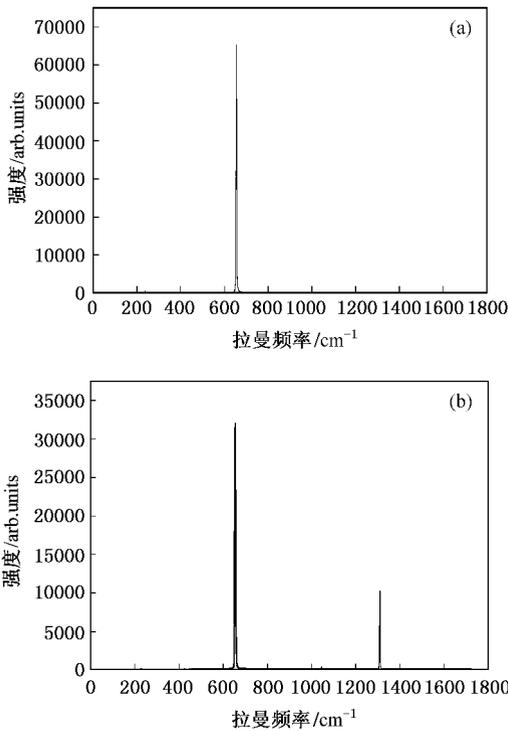


图 5 纯 CS<sub>2</sub> 液体 (a) 与 10<sup>-7</sup> mol/L β-Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液 (b) 中 CS<sub>2</sub> 的 Stokes 谱线

要比相应的自发拉曼噪声要大(荧光散射界面比自发拉曼散射界面要大)<sup>[8]</sup>,因此(5)式中二阶 Stokes 频率处的  $I_{N2}$  可以等价的看成被该频率处的荧光信号  $I_{N2\_fl}$  有效地放大了,于是二阶 Stokes 光会优先地从该频率处的荧光信号上得到增长<sup>[8,17,19,20]</sup>.这时候的 β-Carotene 荧光起了种子的作用,较好的诱发了二阶 Stokes 的增长.下面对这个过程利用物理模型进行估算,抽运光与一、二阶 Stokes 光作用的耦合波方程组如下<sup>[19,21,22]</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{dI_p}{dz} + \alpha_p I_p &= g_p (I_{N1} + I_{s1}) I_p, \\ \frac{dI_{s1}}{dz} + \alpha_{s1} I_{s1} &= g_{s1} (I_{N1} + I_{s1}) I_p \\ &\quad - g_{s1} (I_{N1} + I_{s1}) (I_{N2\_fl} + I_{s2}), \\ \frac{dI_{s2}}{dz} + \alpha_{s2} I_{s2} &= g_{s2} (I_{N2\_fl} + I_{s2}) (I_{N1} + I_{s1}), \end{aligned} \quad (6)$$

其中,  $I_i$  表示各个光的强度( $i$  为  $p$  时表示抽运光,  $i$  为  $s1$  时表示一阶 Stokes 光,  $i$  为  $s2$  时表示二阶 Stokes 光);  $\alpha_i$  表示各个吸收系数;  $g_i$  表示拉曼增益系数;  $I_{N1}$  表示一阶 Stokes 频率处对应的自发拉曼噪声强度;  $I_{N2\_fl}$  表示受到 β-Carotene 荧光影响以后的等效的自发噪声强度,其大小可近似用荧光强度

大小衡量<sup>[23,24]</sup>:  $I_{N2\_fl} = 2.3 \eta_{ph} \eta_f I_{pump} \epsilon C l$  ( $\eta_{ph}$  是光电收集效率,  $\eta_f$  是 β-Carotene 的荧光量子产率,  $I_{pump}$  是抽运光能量,  $\epsilon$  是摩尔吸收率,  $C$  是溶液浓度,  $l$  是光程长度). 由于二阶 Stokes 谱线位于 β-Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液的吸收带的边缘(如图 3),其吸收值  $\alpha_{s2}$  与其在纯 CS<sub>2</sub> 溶液中的值相差不大,所以  $\alpha_{s2}$  变化不大,不会对二阶 Stokes 谱线造成吸收的影响.利用此方程组拟合出了溶液中加入 β-Carotene 前后的 Stokes 谱线随抽运能量的变化图(图 6).从图 6(a)中可以看出没有 β-Carotene 的荧光种子作用,二阶 Stokes 光需要较大的抽运能量激发,大约需要 3.15 mJ,而在图 6(b)中,有了 β-Carotene 的荧光作用,二阶 Stokes 线大约在 1.55 mJ 抽运能量下就得到了激发开始增长.这说明 β-Carotene 的荧光对于 CS<sub>2</sub> 的二阶 Stokes 光的生长起到了种子的作用.这与实验结果比较一致.

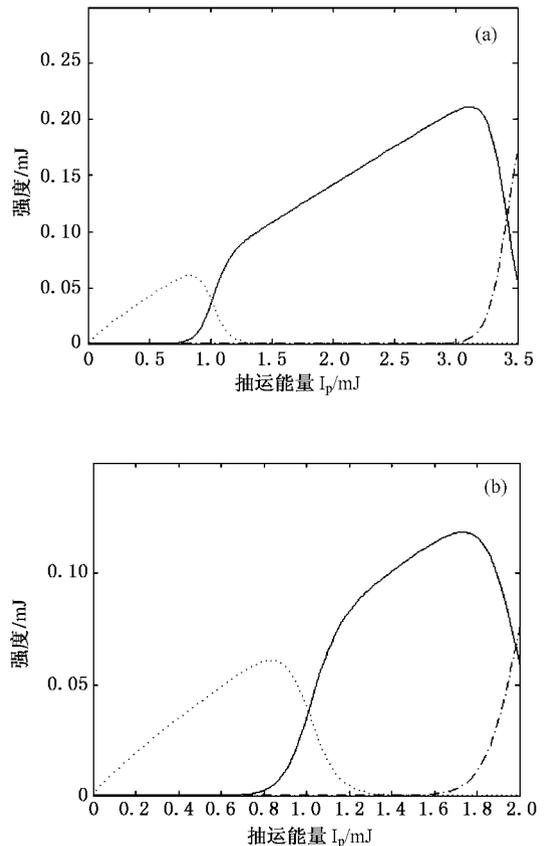


图 6 (a) 表示未加入 β-Carotene 的纯 CS<sub>2</sub> 液体中抽运光与 Stokes 谱线随抽运能量变化图 (b) 表示 10<sup>-7</sup> mol/L 的 β-Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液中抽运光与 Stokes 谱线随抽运能量的变化图 虚线表示抽运光 实线表示一阶 Stokes 光 点划线表示二阶 Stokes 光

## 4. 结 论

应用液芯光纤在生物分子  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液中进行了 CS<sub>2</sub> 的受激拉曼散射研究. 实验与理论结果表明, 在  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  mol/L 浓度范围内, 随浓度增加, 由于  $\beta$ -Carotene 的吸收和荧光对 CS<sub>2</sub> 受激拉曼散射的共同影响, CS<sub>2</sub> 的一阶 Stokes 谱线受激拉曼

散射阈值增加; 与纯 CS<sub>2</sub> 液体比较,  $\beta$ -Carotene 的 CS<sub>2</sub> 溶液中的 CS<sub>2</sub> 的二阶 Stokes 谱线的受激拉曼阈值由于受到来自  $\beta$ -Carotene 的荧光作用而降低. 同时我们进行了理论上的拟合和解释, 这对于理解荧光增强受激拉曼机理, 考查一些生物分子的非线性特征的物理运用以及寻求新的光纤拉曼放大器有重要意义与价值.

- [ 1 ] Borloni A , Reali C C 1998 *Appl. Phys.* **1367** 5
- [ 2 ] Garruthers T F , Duling I N , Horowitz M , Menyuk C R 2000 *Opt. Lett.* **25** 153
- [ 3 ] Dirda P T , Millot G , Wabnicz S 1998 *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 1433
- [ 4 ] Ippen E P 1970 *Appl. Phys. Lett.* **16** 308
- [ 5 ] Zhang J T 2005 *Chin. Phys.* **14** 169
- [ 6 ] Xu B , Yue G M , Zhang Y C , Hu H L , Zhou J , Hu S X 2003 *Chin. Phys.* **12** 1021
- [ 7 ] Stone J 1975 *Appl. Phys. Lett.* **24** 163
- [ 8 ] Kwok A S , Chang R K 1992 *Opt. Lett.* **17** 1262
- [ 9 ] Biswas A , Armstrong R L 1990 *Opt. Lett.* **15** 1191
- [ 10 ] Pu X Y , Yang Z , Jiang N , Chen Y K , Dai H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2443 ( in Chinese ) [ 普小云、杨 正、江 楠、陈永康、戴 宏 2003 物理学报 **52** 2443 ]
- [ 11 ] Marder S R , Torruellas W E 1997 *Science* **276** 1233
- [ 12 ] Li Z W , Li J N , Gao S Q 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 1889
- [ 13 ] Li Z W , Gao S Q , Sun X , Liu X M , Sun C L , Zhang W 2001 *Spectrosc. Lett.* **34** 569
- [ 14 ] Agrawal G P 2005 *Nonlinear Fiber Optics 3rd edition* ( New York : Academic ) p298 - 303
- [ 15 ] Bhattacharjee A B 1998 *Bulg. J. Phys.* **25** 166
- [ 16 ] Penzkofer A , Laubereau A , Kaiser W 1979 *Prog. Quant. Electron.* **6** 55
- [ 17 ] Hsieh W F , Zheng J B , Chang R K 1988 *Opt. Lett.* **13** 497
- [ 18 ] Stolen R H , Lee C 1984 *J. Opt. Soc. Am. B* **1** 652
- [ 19 ] Jiang C Y , Snyder A W 1989 *J. Lightwave Technol.* **7** 1109
- [ 20 ] Herrmann J , Wienecke J 1974 *Opt. Commun.* **11** 261
- [ 21 ] Shen Y R 2003 *The Principle of Nonlinear optics* ( New York : Wiley-Interscience ) p141 - 157
- [ 22 ] Yiou S , Delaye P , Rouvie A , Chinaud J , Frey R , Roosen G , Viale P , Février S , Roy P , Auguste J L , Blondy J 2005 *Opt. Express.* **13** 4786
- [ 23 ] Schulman S G 1985 *Molecular Luminescence Spectroscopy ( Methods and Applications : Part 1 )* ( New York : Wiley-Interscience ) p5
- [ 24 ] Demtröder W 1995 *Laser Spectroscopy ( Basic Concepts and Instrumentation ) : Second Enlarged Edition* ( Berlin : Springer ) p384 , 385

# The influence of absorption and fluorescence from the solution on the stimulated Raman threshold of CS<sub>2</sub> in liquid-core optical fiber

Zuo Jian Li Zuo-Wei<sup>†</sup> Tian Yan-Jie Chen Jian Gao Shu-Qin Lu Guo-Hui

( *Department of Optics , College of Physics , Jilin University , Changchun 130021 , China* )

( Received 15 September 2006 ; revised manuscript received 16 October 2006 )

## Abstract

It is shown from experiments that the stimulated Raman thresholds of the first and the second Stokes lines of CS<sub>2</sub> are influenced by the absorption and fluorescence from the solution of  $\beta$ -Carotene in CS<sub>2</sub> in liquid core optical fiber. The threshold of the first Stokes line of CS<sub>2</sub> becomes higher when the concentration of the solution increases. And the second Stokes line of CS<sub>2</sub> can be observed at a lower pump energy in the solution of  $\beta$ -Carotene in CS<sub>2</sub> compared with that of the solution of pure CS<sub>2</sub>. Then the theoretic explanations are given and the theoretic results agree well with the experimental results.

**Keywords** : stimulated Raman threshold , liquid core optical fiber , absorption and fluorescence

**PACC** : 4265C , 4281D , 8750E , 3350

\* Project supported by the Seeding Foundation of Jilin University ( Grant No.41907402411 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : highways@ yahoo . com . cn