

TiBa 玻璃微球拉曼光谱的结构共振*

王吉有 徐晓轩 张春平 张存洲

(南开大学物理学院光子学研究中心, 天津, 300071)

王文明

(河北省沧县职业教育中心, 061023)

陆颖

(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津, 300072)

摘要 分别测量了 TiBa 玻璃微球和 TiBa 平板玻璃的拉曼光谱, 发现 TiBa 玻璃微球的拉曼光谱上有明显的结构共振, 根据微球腔理论对其进行了分析, 并利用 Mie 散射峰位计算公式对测量结果进行拟合, 得到微球的直径为 $25.01\mu\text{m}$, 在拉曼位移 300cm^{-1} (对 632.8nm 的激发光) 附近的折射率为 1.895.

关键词 TiBa 玻璃, 拉曼光谱, 微球, 结构共振.

STRUCTURAL RESONANCES IN RAMAN SPECTRUM OF TiBa GLASS MICROSPHERE*

WANG Ji-You XU Xiao-Xuan ZHANG Chun-Ping ZHANG Cun-Zhou

(Photonic Center, College of Physical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

WANG Wen-Ming

(Centre of Vocational Education of Cangxian, Cangxian, Hebei 061023, China)

LU Ying

(School of Precision Instruments and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract The Raman spectra of TiBa glass plate and TiBa glass microsphere were measured and the structural resonance in Raman spectrum of glass microsphere was found. According to the microcavity theory, the structural resonance was analyzed, and the Mie scattering theory was used to fit the experimental results, showing the investigated microsphere diameter of $25.01\mu\text{m}$ and the refractive index of 1.895 at a wavelength close to 632.8nm (with a Raman shift of 300cm^{-1}).

Key words TiBa glass, Raman spectra, microsphere, structural resonance.

引言

随着实验技术的发展, 拉曼光谱可以测量越来越小的样品, 特别是显微镜与拉曼光谱系统的结合使显微拉曼光谱技术得到了迅速发展^[1], 可以对微米量级的区域或微米级的粒子进行测量, 且能得到较好信噪比的谱图. 人们在测量中发现, 对于某些直径在 $1\sim 200\mu\text{m}$ 的介电微球, 其拉曼光谱与体材料的拉曼光谱有很大的区别, 介电微球中的一些拉曼信号得到增强, 还有一些受到抑制^[2]. 对于吸收系数

较小的介电微球, 它对光的限制效应就是一种微腔效应, 进入微腔内部的人射光、微腔内部发射的荧光或拉曼散射光中的一部分, 可在微球内表面形成连续全内反射, 光束沿内表面传播一周后, 光束又返回到它的起始位置且相位相同, 从而形成光学共振, 这些光束要满足一定的频率(它与球的尺寸及折射率等因素有关)才能在微球内部形成共振, 这称之为回音壁模(WGM 模, Whispering Gallery Mode). 存在于这个共振模中的能量要经过很长的时间才会泄漏出微球, 这使得共振模中有非常大的能量密度, 许多光

* 国家自然科学基金(编号 69678015, 69778007)资助项目
稿件收到日期 2000-08-14, 修改稿收到日期 2000-11-01

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 69678015, 69778007)
Received 2000-08-14, revised 2000-11-01

学效应在这个模中得到加强. 原子的发射频率与腔的共振频率重合时, 原子的辐射速率得到增强^[3]. R. Thurn 和他的同事研究了液体微球的拉曼光谱, 发现与相应体材料的拉曼光谱有着显著的差别^[4]. 我们使用配有三维自动平台和显微镜的显微拉曼光谱仪, 对折射率较高的 TiBa 玻璃微球进行了测量, 发现了微球对拉曼光谱的显著调制并对其进行了分析.

1 实验方法

TiBa 玻璃微球材料中含有 SiO₂ (10%)、TiO₂ (40%) 和 BaO 等其它材料, 它对钠黄光的折射率为 $n_D = 1.90$. 我们用 502 胶把 TiBa 微球粘到直径约 40 μm 的光纤端头(用氢氟酸腐蚀普通通信光纤得到), 微球的被测截面与光纤垂直, 即防止光纤对共振模的影响. 测量仪器使用的是 RENISHAW 公司生产的 2000 型 Raman 光谱仪. 光纤固定于载玻片上, 而且微球悬空, 在白光照下, 用显微镜对准要测量的微球, 然后让激发光通过显微镜的物镜 (20X) 从上向下照射微球, 调整显微镜的焦点, 使出射光斑最小, 并处于微球的边缘(可从计算机显示屏上观察到微球被照射的情况). 采用背向(即与泵浦光使用同一个物镜)接受微球发射的拉曼光谱. 激发光源是波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光, 照射到微球上的功率约 5 mW, 测量时间 10 s. 安装在显微镜上部的彩色 CCD 把微球的图象传送到计算机, 并在显示屏上显示出来, 使用显示屏上的标尺, 粗测微球的直径为 26 μm.

2 实验结果与讨论

图 1 是 TiBa 平板玻璃的拉曼光谱, 可以看出在

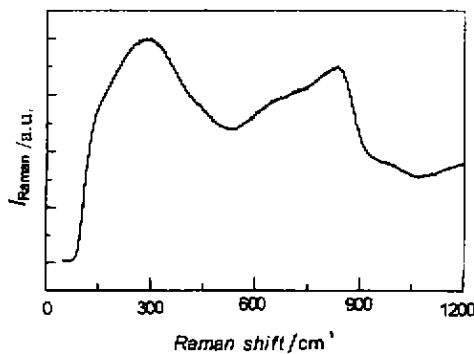


图 1 TiBa 平板玻璃(折射率 $n_D = 1.90$) 的拉曼光谱(激发波长 632.8 nm)

Fig. 1 Raman spectrum observed from TiBa glass (plate) ($n_D = 1.90$), excitation $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$

300 cm⁻¹ 附近和 800 cm⁻¹ 附近有 2 个很宽的拉曼峰, 这是因为玻璃为非晶态固体, 其拉曼光谱包括了全部分子振动的贡献之和. 图 1 中的拉曼谱线是 TiBa 玻璃中各成分所产生的振动共同作用的结果, 因此谱线非常宽. 图 2 是 TiBa 玻璃微球的拉曼光谱, 该光谱的总轮廓与体材料的光谱是相似的, 所有的信号都很强. 图 2 中的光谱显示出有规律的峰状结构, 其周期约为 77 cm⁻¹. 由于 TiBa 玻璃的拉曼光谱在低波数是连续的包状, 总有一些光谱的频率与微球的结构共振频率重合, 使得该频率的拉曼光谱得到共振增强, 从本质上讲, 其增强的原因是由于在该频率处, 微球内部平均电磁场达到极大. 微球 Mie 散射的尺寸参量 $x \equiv 2\pi a/\lambda$, 其中 a 是微球的直径, λ 是波长. 当一束平行光照射微球时, 微球体平均全内电场强度是^[4]

$$I_{\text{total}}(x) = \frac{3}{a^3} \int_0^a r^2 I(r) dr. \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} I_r &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta E'(r, \theta, \varphi) E'^*(r, \theta, \varphi) \\ &= \frac{E_0^2}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \{ (2n+1) j_n^2(m2\pi r/\lambda) |d_n|^2 + \\ &\quad [(n+1) j_{n-1}^2(m2\pi r/\lambda) - \\ &\quad n j_{n-1}^2(m2\pi r/\lambda)] |c_n|^2 \}. \end{aligned} \quad (2)$$

$I(r)$ 是对全球角度平均的内电场强度 $E \cdot E^*$, E' 是内电场矢量, E_0 是入射场强, 系数 c_n 和 d_n 定义为

$$c_n = \frac{mi/x}{h_n^{(2)}(x) [mx j_n(mx)]' - m^2 j_n(mx) [x h_n^{(2)}(x)]'}, \quad (3)$$

$$d_n = \frac{i/x}{h_n^{(2)}(x) [mx j_n(mx)]' - j_n(mx) [x h_n^{(2)}(x)]'}. \quad (4)$$

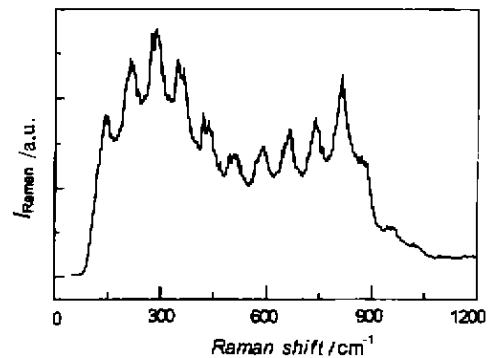


图 2 直径 25.01 μm 的 TiBa 玻璃(折射率 $n_D = 1.90$) 微球的拉曼光谱(激发波长 632.8 nm)

Fig. 2 Raman spectrum observed from a 25.01 μm diameter TiBa glass microsphere ($n_D = 1.90$), excitation $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$

式(3)和(4)中 $i = \sqrt{-1}$, m 是折射率, x 是 Mie 散射的尺寸参量, j_n 和 $h_n^{(2)}$ 分别是第二类球 Bessel 函数和 Hankel 函数. 式(2)中 r 是球内某点到球心的径向距离(在从 0 到 a 的范围内变化). 系数 c_n 和 d_n 对应球内场的 TM 模和 TE 模, 在其分母分别为零的特定尺寸参量位置显示出尖锐的峰. 系数 c_n 和 d_n 中的分母与 Mie 散射系数中的系数 a_n 和 b_n 的分母对应相等^[5], 即具有相同的共振峰位. 同样, 拉曼光谱的强度随相应球内场强的增大而增强, 从而对应内场的共振峰位也是拉曼光谱极强的位置. 另外, 微球的共振模式和频率是微球的固本性, 与进入微球前的入射光模式无关^[6], 但与进入微球后的入射光的模式和频率有关, 同时也与射出微球前后的拉曼散射光模式和频率有关. 因此, 我们使用 Mie 散射系数的峰位计算公式来计算拉曼光谱的共振峰位, 其计算表达式为^[7]

$$mx_{n,l} = v + 2^{-1/3} \zeta_n v^{1/3} - \frac{p}{(m^2 - 1)^{1/2}} + \left(\frac{3}{10} 2^{-1/3} \right) \zeta_n^2 v^{-1/3} - \frac{2^{-1/3} p (m^2 - 2p^2/3)}{(m^2 - 1)^{3/2}} \zeta_n v^{-2/3}, \quad (5)$$

其中

$$p = \begin{cases} m, & \text{TE modes} \\ \frac{1}{m}, & \text{TM modes} \end{cases}$$

这里 $x_{n,l}$ 是模数为 n , 级数为 l 的共振峰的位置. ζ_n 为 Airy 函数 $\text{Ai}(-z)$ 的第 n 个根, m 为折射率. $v = n + 1/2$, n 是球腔共振峰的模数. 当用波数表示时, $v_{n,l} = x_{n,l} / (2\pi a)$, a 是微球的半径.

被测 TiBa 玻璃微球在钠黄光下的折射率为 $n_{Ti} = 1.90$, 在计算机显示屏上粗测得到的微球直径约 $d = 26\mu\text{m}$. 考虑到微球在长波段的折射率要低一些,

我们用式(5)结合测量光谱的峰位值反复拟合, 得到微球的直径 $d = 25.01\mu\text{m}$ 在拉曼位移 300cm^{-1} (对 632.8nm 的激发光)附近的折射率 $n = 1.895$.

3 结语

我们测量了 TiBa 玻璃微球和 TiBa 平板玻璃的拉曼光谱, 发现它们有明显的区别. TiBa 玻璃微球的拉曼光谱上有明显的结构共振, 根据微球腔理论对其进行了分析, 并利用 Mie 散射峰位计算公式对测量结果进行拟合, 得到微球的直径为 $25.01\mu\text{m}$, 在拉曼位移 300cm^{-1} (对 632.8nm 的激发光)附近的折射率为 1.895 .

REFERENCES

- [1] Turrell G, Corset J. *Raman Microscopy Developments and Applications*. London: Academic Press (Harcourt Brace & Company), 1996
- [2] Cairo F, Martini De F, Murra D. QED-vacuum confinement of inelastic quantum scattering at optical frequencies: a new perspective in Raman spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**(10): 1413—1416
- [3] Goy P, Raimond J M, Gross M, et al. Observation of cavity-enhanced single atom spontaneous emission, *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**: 1903—1906
- [4] Thurn R, Kiefer W. Structural resonance observed in the Raman spectra of optically levitated liquid droplets, *Appl. Opt.*, 1985, **24**: 1515—1519
- [5] Conwell Peter R, Barber Peter W, Rushforth Craig K. Resonant spectra of dielectric sphere, *J. Opt. Soc. Am. A*, 1984, **12**: 62
- [6] Barber P W, Chang R K. *Optical Effects Associated with Small Particles*. Singapore: World Scientific, 1988: 10
- [7] Lam C C, Leung P T, Yong K. Explicit asymptotic formulas for the positions, widths, and strengths of resonances in Mie scattering, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992, **9**: 1585—1592