

1003-7713/2003/01-009-5

# 工作于可见和紫外波段的脉冲激光光声装置<sup>\*</sup>

徐海峰, 郭颖, 李奇峰, 戴静华, 刘世林<sup>\*\*</sup>, 马兴孝

(中国科学院选键化学实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 报道一种工作于可见和紫外波段的脉冲激光光声装置. 该装置以 YAG 泵浦的染料激光为光源 (脉宽为 8 ns, 工作频率为 10 Hz). 用此装置记录了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子的泛频激发谱和 A<sup>1</sup>A<sub>u</sub> X<sup>1</sup><sub>g</sub><sup>+</sup> 电子跃迁谱, 并测量了光声强度随气体压力及激光能量的变化关系. 将光声谱用于分子的电子跃迁. 由于脉冲激光光声装置和实验操作十分简便, 因而除需超高分辨的场合外, 它均可用来代替共振 (或非共振) 调制 cw 激光光声装置. 还讨论了脉冲方式和 cw 调制方式的不同特点.

**关键词:** 脉冲光声光谱; cw 调制; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; 泛频; 电子跃迁

**中图分类号:** O644.18 **文献标识码:** A

## Pulsed Laser Photoacoustic Instrument Operating under Visible and Ultraviolet Range<sup>\*</sup>

Xu Haifeng, Guo Ying, Li Qifeng, Liu Shilin<sup>\*\*</sup>, Ma Xingxiao

(Laboratory of Bond Selective Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Department of  
Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** A pulsed laser photoacoustic (PA) instrument operating under visible and ultraviolet range was reported, which used a YAG pumped dye laser (width 8 ns, repetition rate 10 Hz) as the light source. Photoacoustic spectra of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> overtone excitation and A<sup>1</sup>A<sub>u</sub> X<sup>1</sup><sub>g</sub><sup>+</sup> electronic transition were obtained using the instrument and the dependence of PA signal intensity on the sample pressure and the laser energy was measured. The application of pulsed PA to electronic transition was less reported before. Because of the simplification of its theoretical treatment and experimental operation, the pulsed PA instrument can replace resonant (or non-resonant) moderate cw PA instrument in almost all the cases except the ultra high-resolution spectroscopy. The difference between pulsed and cw moderate PA was also discussed in the text.

**Key words** Pulsed laser photoacoustic spectroscopy, cw moderate, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Overtone, Electronic transition

### 1 引言

1880 年 Bell 就发现了光声现象<sup>[1]</sup>, 激光的出现使得光声技术得到迅速发展. 由于光声光谱灵敏度很高, 因而在高分辨光谱研究、分子的弛豫过程及混合物中的痕量分析等很多领域都有广泛的应用<sup>[2]</sup>.

光声光谱的原理可简述为, 当样品吸收光能, 一

部分基态分子被激发到高能级, 这些被激发的分子会通过辐射或非辐射两种过程最后回到基态. 对于非辐射弛豫过程, 体系的能量最后转化为平动能, 这样使样品局部温度升高, 产生压力波, 用麦克风等传感器便可以监视这种压力变化. 光声技术就是利用光吸收和声激发之间的对应关系, 通过对声信号的探测而了解光吸收过程的. 按照光源的不同, 光声光

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目 (29873047) 及 973 项目 (1999075304). <sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: slliu@ustc.edu.cn  
收稿日期: 2002-01-14; 修回日期: 2002-04-26.

谱可分为连续激光光声光谱和脉冲光声光谱. 对于连续光声光谱的研究很多, 而脉冲光声光谱的报道则相对较少<sup>[3]</sup>, 利用脉冲光声光谱研究分子电子激发态更少<sup>[4]</sup>. 为此, 本工作利用自制加工的光声池, 用一台 YAG 泵浦的染料激光 (脉宽 8 ns, 工作频率 10 Hz) 作为光源, 在可见和紫外波长范围分别记录了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 基电子态和第一电子激发态 A<sup>1</sup>A<sub>u</sub> 的振转光谱, 对脉冲光声光谱的优点和不足做一定的分析.

## 2 实验

光声装置由光源 (调制的连续光或脉冲光)、光声池、麦克风或其他声信号检测器以及信号处理等部分组成. 图 1 是我们实验装置简图. 一束可见或紫外激光沿轴线方向进入 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (纯度大于 99.9%, 南京特种气公司) 样品池, 声信号由置于样品池内的麦克风 (MK224 北京声学所) 检测, 光声信号放大后由示波器监测或送入 Boxcar (SR250, Stanford) 平均后由计算机记录.

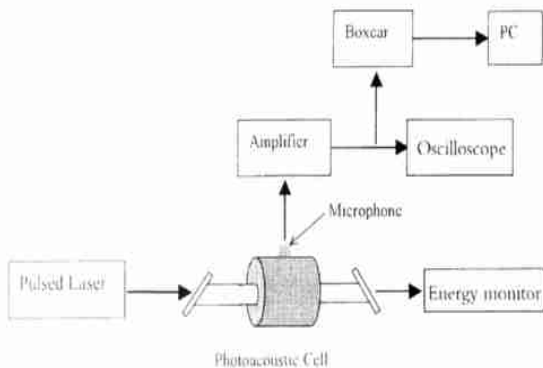


图 1 光声实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus of pulsed photoacoustic spectrum

实验中脉冲激光频率为 10 Hz, 而光声池的共振频率一般在 kHz 量级, 因此, 脉冲光声池一般皆为非共振池, 对于非共振池, 光声信号强度与池子的体积成反比<sup>[5]</sup>. 所以一般的非共振池都有体积小特点. 实验采用的光声池为圆柱形, 内径 2.5 cm; 长 30 cm, 有利于操作和理论处理<sup>[2]</sup>. 麦克风靠近光声池轴线的距离可调节至合适位置, 使得信号最强而背景最弱. YAG (GCR-170 Spectra Physics) 泵浦的染料激光输出 (HD-500 Lumonics, 染料 DCM) 用于激发 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 基电子态至泛频 (2030<sup>0</sup>0<sup>0</sup>) 态, 而此 YAG 泵浦染料为 Coumarine 440 的激光经倍频晶体倍频后的输出的紫外光用于激发 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 基电子态至第一电

子激发态 A<sup>1</sup>A<sub>u</sub>. 激光能量由一个光二极管同时监测.

## 3 结果和分析

### 3.1 光声池的性能估计

对于一个长为  $L$  半径为  $R$  的圆柱型光声池, 样品吸收光能后产生的压力分布可以表示为<sup>[2]</sup>:

$$P(r, \theta, z, t) = \cos(m\theta) \cos(kz/L) \times J_m(m_n r/R) \exp(-i\omega t) \quad (1)$$

其中  $J_m$  是第一类  $m$  阶 Bessel 函数;  $k$ 、 $m$ 、 $n$  分别为纵向、环向和径向声波模式的本征值;  $m_n$  为方程  $dJ_m/dr|_{r=R} = 0$  的第  $n$  个根. 可以看出, 此光声池存在一系列共振模式, 其共振频率  $f_{\text{res}}$  表示为:

$$f_{\text{res}} = C_0/2 [(k/L)^2 + (m_n/R)^2]^{1/2} \quad (2)$$

其中,  $C_0$  为样品中的声速. 光声池的共振频率由池子的构造决定. 假设样品的声速为 331 m/s, 我们的光声池  $R = 1.25$  cm,  $L = 30$  cm, 按 (2) 式计算出最低的几个共振频率  $f_{\text{res}}(nmk)$  为:  $f_{\text{res}}(100) = 16.2$  kHz,  $f_{\text{res}}(010) = 7.8$  kHz,  $f_{\text{res}}(001) = 560$  Hz.

图 2a 是一个典型的脉冲光声信号的波形. 样品气 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的压力为 40 kPa, 激光波长为 640.054 nm, 能量约 3 mJ. 光声信号随着时间的变化而衰减. 对于脉冲光声信号, 可以通过快速傅立叶变换 (FFT) 将时域范围的波形转化为频域范围<sup>[4]</sup>. 图 2b 给出了对图 2a 的光声信号进行 FFT 的结果. 可以看出, FFT 的波形存在一系列的共振峰, 其中最强的为一阶径向共振模, 其频率为 16.5 kHz, 与理论估计的结果很接近. 图中亦标识了共振峰 (010) 的位置. 对于 cw 调制光声装置, 为获得较好的信噪比, 一般激光工作在光声池的某一个共振频率上, 即所谓共振光声池; 而脉冲激光光声装置由于激光的重复频率一般为 10 Hz, 而光声池的共振频率一般为千赫兹量级, 所以脉冲光声装置一般为非共振池.

描述光声池的性能的另一个参数是品质因子

$Q$ , 其定义为  $Q = \frac{f_{\text{res}}(j)}{\Delta f_{\text{res}}}$ ,  $f_{\text{res}}$  为第  $j$  个振动峰的宽度. 连续光声光谱需工作在某个共振频率上,  $Q$  越大信号越强, 但  $Q$  值越高对于稳定工作在共振频率上就越困难, 所以一般根据需要确定合适的  $Q$  值. 而对于脉冲光声光谱, 光声信号在时域范围对  $Q$  值的依赖并不明显<sup>[3]</sup>. 因此在此我们不详细论述.

为提高脉冲光声光谱的信噪比, 我们考虑了以下的一些因素:

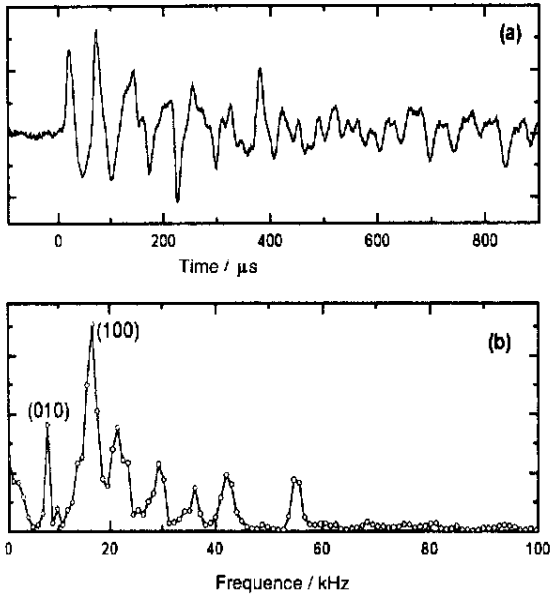


图 2 脉冲光声信号

(a). 脉冲光声信号的波形; (b). FFT 的结果.

Fig. 2 A typical profile of pulsed photoacoustic signal (a) and FFT result (b)

(1) 根据 Calasso 和 Sigris 的研究<sup>[6]</sup>, 在脉冲光声测量时激光光斑越小信噪比越好, 我们在实验中用焦距为 2 m 的透镜软聚焦激光光束, 在麦克风探测的位置激光光斑直径约 1 mm.

(2) 麦克风的选择直接影响测量的信噪比, Calasso 和 Sigris 指出<sup>[6]</sup>, 脉冲光声信号的信噪比与麦克风的响应及带宽成正比, 我们选择的是北京

声学所的 Electret Condenser Microphone (MK224), 其响应为 51.2 mV/Pa, 带宽为 16 kHz.

(3) 麦克风的位置需尽可能的靠近光束, 以获得最强的信号, 但要避免激光直接照射在麦克风表面上而造成很大的背景噪音甚至使麦克风损坏.

(4) 此外, 光声池的窗片会产生两种类型的背景, 一是窗片的吸收, 产生的声波传播到麦克风探测的位置约需 400 μs, 在时间上可以和信号分开; 二是窗片的反射, 这会直接影响信号. 解决的办法是首先要保证窗片的洁净和光声池表面的光洁度, 其次采用布儒斯特窗以消除反射的影响, 如图 1 所示.

这样, 在波长偏离 640.054 nm (无 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 共振跃迁) 情况下的背景信号仅相当于图 2a 中光声信号的 1/10, 基本满足实验要求.

### 3.2 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 基电子态(2030<sup>0</sup><sub>0</sub>) 和第一电子激发态 A<sup>1</sup>A<sub>u</sub>V<sup>4</sup>K<sup>1</sup> 振动态的脉冲光声光谱

光声技术在光谱上的研究主要集中在分子泛频的光谱研究上, 对电子激发态的研究相对较少. 我们利用脉冲光声光谱记录了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的泛频和电子态的光谱. 图 3 给出了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 基电子态 (0000<sup>0</sup><sub>0</sub>) 至 (2030<sup>0</sup><sub>0</sub>) 跃迁的脉冲光声光谱. 实验条件与图 2 一致. 谱线的分辨约为 0.2 cm<sup>-1</sup>, 低于连续光声光谱的结果, 这是因脉冲激光器的分辨小于 0.1 cm<sup>-1</sup>, 远低于 cw 激光. 对光谱的标识和拟合的结果与前人的工作一致, 在此不再详述. 图 4A 给出了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 第一电子激发态 A<sup>1</sup>A<sub>u</sub>V<sup>4</sup>K<sup>1</sup> 振动态的脉冲光声光谱, 实验样品为 700 Pa 的纯 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 激光能量约为

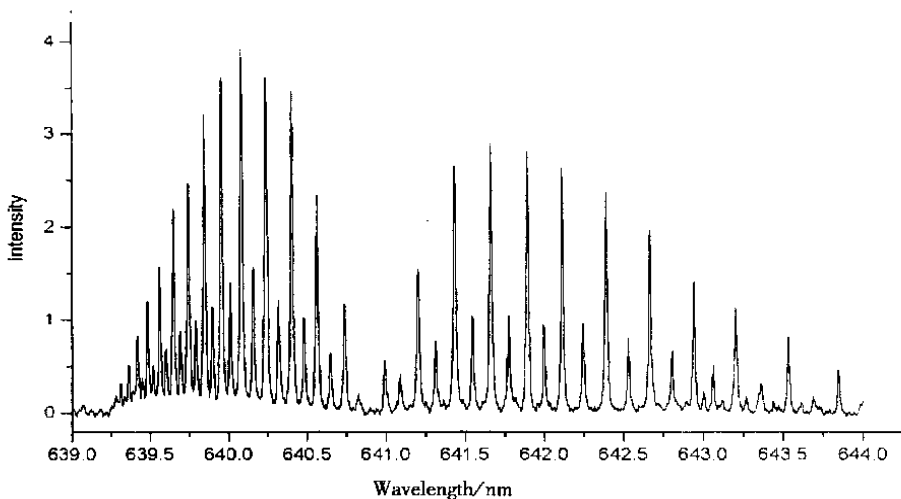


图 3 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> X<sub>g</sub><sup>1</sup> (2030<sup>0</sup><sub>0</sub>) (0000<sup>0</sup><sub>0</sub>) 跃迁的脉冲光声光谱

Fig. 3 Pulsed photoacoustic spectrum of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> X<sub>g</sub><sup>1</sup> (2030<sup>0</sup><sub>0</sub>) (0000<sup>0</sup><sub>0</sub>)

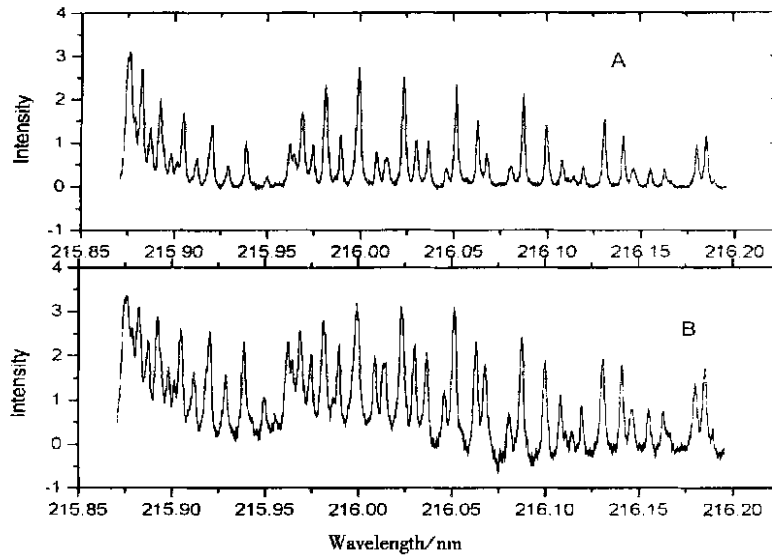


图 4  $C_2H_2$  第一电子激发态  $A^1A_u V^4 K^1$  振动态的脉冲光声光谱 A 和 LIF 谱 B

Fig. 4 Pulsed photoacoustic (A) and LIF spectrum (B) of  $C_2H_2 A^1A_u V^4 K^1 X^1_g$

0.2 mJ. 在此情况下,光声信号的来源有三方面:解离碎片的平动能;荧光跃迁到基电子态振动能级后的富余能;电子激发态无辐射跃迁,如猝灭过程、转化的平动能。如前所述,光声光谱探测的是分子的非辐射弛豫过程,而荧光探测的是分子的辐射过程,因而两者可以相互补充。在相同的条件下我们同时探测了对应的荧光谱,如图 4B 所示。可以看出,脉冲光声谱和荧光谱在谱峰位置上完全一致,只是部分峰的强度有差别。光声信号与样品压力以及激光能量的关系分别由图 5 和图 6 给出,可以看出,他们都成很好的线性关系。

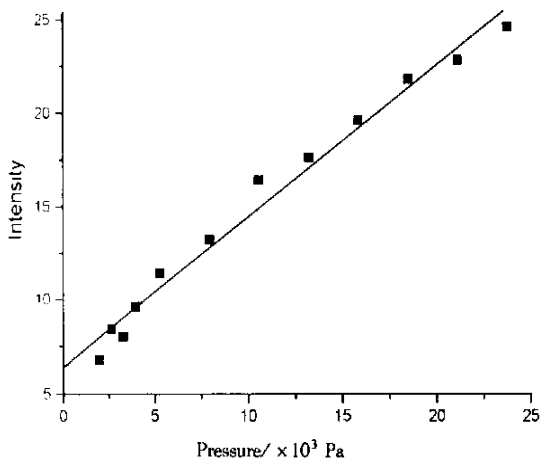


图 5 光声信号与样品压力的关系

Fig. 5 Dependence of photoacoustic signal on the sample pressure recorded at wavelength 216 nm and pulsed energy of 0.4 mJ

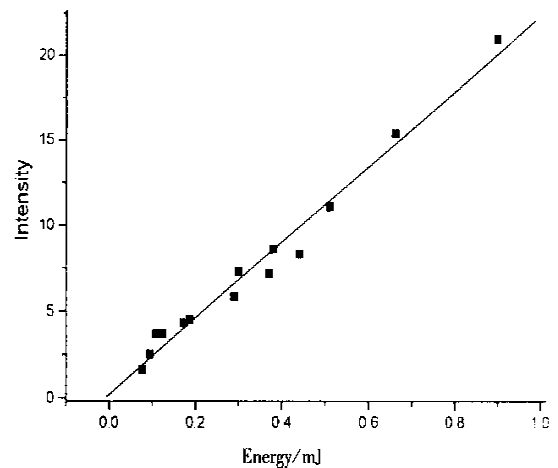


图 6 光声信号与激光能量的关系

Fig. 6 Dependence of photoacoustic signal on the laser energy recorded at wavelength 216 nm, the sample pressure was kept at about 50 kPa

### 3.3 脉冲光声光谱与连续调制光声光谱的比较

连续调制方式通常运用较高的调制频率  $F_c$  (若干 kHz), 而脉冲方式通常使用较低的脉冲重复频率  $F_p$  (约 10 Hz), 因而从通过信号平均以提高信噪比的角度看连续方式应该更优, 因为信噪比正比于重复频率的  $1/2$  次方。另一方面, 在相同平均功率的情况下, 脉冲光每脉冲的能量要比连续光每个 shot 的能量高得多, 因为每脉冲或每 shot 的能量反比于脉冲重复频率或调制频率 (后者还要乘以一个小于 1 的占空比)。由此, 脉冲方式的信号强度应远大于

连续方式的信号强度.

综合以上两点, 脉冲方式所得信噪比要比连续方式优, 两者之比为  $\sqrt{F_c/F_p}^2$ . 这种分析是从非共振调制的条件下得到的. 如果采用共振调制(即调制频率接近光声池的一个共振频率), 信号强度当与光声池的  $Q$  值相关, 这有利与连续方式. 因此大多数连续光声测量均采用共振调制. 不过共振调制方法又存在一个信号稳定性的问题, 尤其当  $Q$  值较高的情况下.

在动态测量(例如弛豫过程)方面, 从脉冲光声信号的上升前沿能够较直接得到弛豫速率等动力学的信息. 连续方式只能通过调制幅度和相移的测量得到动力学的信息, 但数据处理一般要复杂的多.

在光谱分辨方面, 由于光声谱的分辨率主要取决于光源本身的频率分辨, 而一般来说, cw 激光可以做到比脉冲激光更高的分辨. 故对光谱的超精细

结构的测量, 连续方式更优.

在实验装置和理论处理方面, 脉冲方式要简易的多. 但总的说来, 两种方式各有所长, 互为补充. 采用哪种方式主要取决于工作的性质和目标.

### 参 考 文 献

- [1] Bell A. *Nature*, 1880, **23**: 15
- [2] West G A, Barrett J J, Siebert D R, Reddy K V. *Rev. Sci. Instrum.*, 1983, **54**: 797 and Ref. there in
- [3] Schafer S, Miklos A, Pusel A, Hess P. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **285**: 235 and Ref. there in
- [4] Gandal M A, Mastromarino J. *Applied Optics*, 2001, **40**: 2010
- [5] Han Jiexiang (韩稼祥). Ph.D. thesis (博士学位论文), University of Science and Technology of China (中国科技大学), 1997.
- [6] Calasso I G, Sigris M W. *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, **70**: 4569