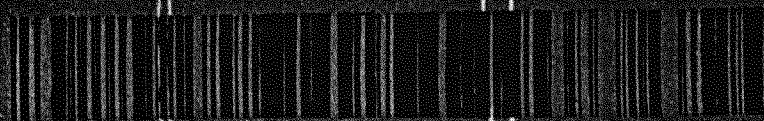


# 光学与光谱技术

GUANGXUE YU GUANGPU JISHU

4

1983



# TEACO<sub>2</sub>激光光声光谱技术

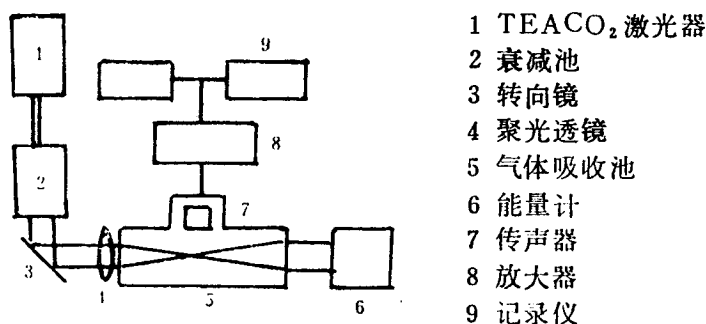
傅裕寿 王春奎

(中国科学院力学研究所)

光声效应是近年来研究活跃的重要课题,光与材料声场的相互作用的研究建立了一门新的学科——光声学。它对各种科学实验的实际应用是令人鼓舞的,最近发展起来的光声光谱学就是一个有力的例证。

激光光声光谱技术是以气体或其他材料的光声效应为基础的。当入射激光光束的波长和气体分子吸收波长一致时,气体分子吸收激光的能量并转变成气体的热能,引起气体温度升高,在气体中产生热弹性效应,压力增加。如果入射光束被周期性调制,气体受该光照射时将发生弹性振动并以声波的形式传播,该声波的振幅和气体分子的吸收系数,气体分子的浓度以及入射光束的强度成正比。如果以标准浓度的气体样品进行定标,就可很方便地应用它检测各种待研究的信号。

TEACO<sub>2</sub>激光器制作简单经济,CO<sub>2</sub>输出10.6微米波长的光很容易被气体、液体或固体样品吸收,所以应用的优越性较大,让CO<sub>2</sub>激光辐射通过衰减池(用以改变激光能量的装置)后被透镜聚焦,进入有电容式传声器的样品吸收池,在池后测量激光能量信号,其脉冲光声信号输入积分器,然后得到所需的实验资料(见图1)。TEACO<sub>2</sub>光声探测可



图一 TEACO<sub>2</sub>脉冲光声光谱装置

作单脉冲探测,有极高的灵敏度。这一技术已广泛地应用于气体、液体和固体材料的吸收光谱测量,激光化学的研究、大气污染监测与痕量气体分析,研究分子驰豫过程,能量传递过程以及探查材料内部结构构造等。

# 一、在激光化学研究方面的应用

激光化学研究的对象目前主要是气相体系,它们的运转气压很低,吸收系数很小,用通常的分子光谱技术往往检测不出精确的信号,而激光光声光谱法已证明是一种有效的手段。

近年来,在阐明多原子分子的红外多光子激发(MPE)和离解(MPD)的机理的探索中,光声效应被用作检测分子吸收能量的一种灵敏方法,其原理依据是分子振动能通过驰豫过程转化为声波,产生的光声信号正比于分子中所沉积的平均能量,从而求出激发过程的关键参数 $\langle n \rangle$ ,  $\langle n \rangle$ 为每个分子所吸收的平均光子数。而离解机理认为其过程历经两个能区。首先,分子在具有同位素选择性的分立能级区内,以转动补偿和功率加宽等机制克服“非谐性瓶颈”效应,而吸收与分子能级结构有关的3—5个光子,到达能级逐渐密集的准连续区。第二,在准连续区内,继续吸收多个光子而离解,同时已碰撞分子的内能转移导致分子的振动内能在其所有的振动模内热化。

已用脉冲光声技术<sup>[1]</sup>研究了 $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{D}_2\text{O}$ 和 $\text{OCS}$ 在强红外激光辐射下每个分子所吸收的平均光子数 $\langle n \rangle$ 与激光功率密度 $P$ 的关系。随 $P$ 的增长,对 $\text{SF}_6$ 而言, $\langle n \rangle$ 增长很快,而 $\text{C}_2\text{H}_4$ 的离解限高达 $8 \times 10^8$ 瓦/厘米<sup>2</sup>,观察到 $\langle n \rangle$ 增长单调且缓慢。对 $\text{D}_2\text{O}$ 和 $\text{OCS}$ 则观察到当 $P = 10^7$ 瓦/厘米<sup>2</sup>时出现饱和。

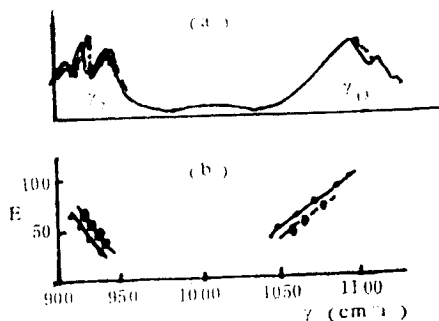
已经报导的对 $\text{SF}_6$ — $\text{Ar}$ <sup>[2]</sup>混合物被 $\text{TEACO}_2$ 激光辐照时的多光子吸收表明,在低激光强度下观察到吸收与强度的线性依赖(斜率=1)。在中等强度时吸收与强度呈平方根关系(斜率=0.5)。在关于 $\text{OCS}$ 的实验报导中指出该气体并不发生无碰撞红外多光子离解。国内的研究者曾探讨过 $\text{HCl}$ 对 $\text{BCl}_3$ 离解的影响,结果用光声技术证明了其影响为降低同位素选择性和浓缩系数。用光栅选支 $\text{CO}_2$ 激光光声光谱装置测定乙醇的离解产物 $\text{C}_2\text{H}_4$ 时发现,其增长规律符合单分子反应规律。

脉冲 $\text{CO}_2$ 光声测量发现,多光子选择性离解在线性光谱中没有同位素位移的区域也可能实现,这在对 $\text{CH}_3\text{NO}_2$ 的实验中得到说明。该分子的线性光谱中, $\nu_7$ 振动态同位素有良好的位移,但在 $\nu_{13}$ 振动中没有同位素位移。实验中发现,当 $P$ 超过 $10^8$ 瓦/厘米<sup>2</sup>时,多光子吸收谱出现变异, $\nu_{13}$ 区也呈现出同位素位移,对 $\nu_{13}$ 振动激发的分离实验获得了1.18的富集系数,证实了在线性吸收谱中没有同位素位移同分离时位素的可能性(见图2)。

(a) 线性吸收谱  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  20 托

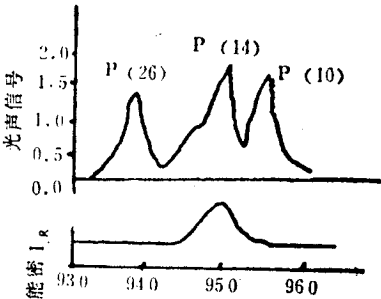
(b) 多光子吸收谱  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  2托

$\text{CO}_2$ 激光强度 $10^9$ 瓦/厘米<sup>2</sup>



图二  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ 分子在 $\nu_{13}$ 振动区内的同位素位移效应

利用光声技术测量多光子吸收谱是一项重要的成功。例如乙烯的线性光谱中 $\nu_7$ 振动是一个很强的吸收带，它与 $\text{CO}_2$ 激光10.6微米带的P(14)相吻合。但用脉冲光声测量观察到的乙烯多光子吸收光谱却有三个吸收峰<sup>[3]</sup>，分别与P(10)，P(14)和P(26)激光谱线吻合（见图3）。从光声信号与激光能量密度的关系发现，光声信号与P(14)线的能量密度成直线关系，与P(10)和P(26)线的能量密度成平方关系。因此表明，在后两频率上的跃迁是双量子跃迁，这是由于 $2\nu_7$ 和邻近的 $2\nu_8$ 的对称性相同而发生费米共振分裂的缘故。



图三 脉冲 TEA 光声测量乙烯的多光子吸收谱

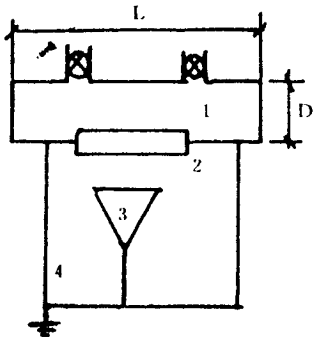
## 二、光声技术检测气态污染物

在化工工厂的环境空气中，氯乙烯、苯、甲醇，氯甲烷气体对人体有很大的损害，氯乙烯已被确认为是致癌物质，其在空气中的含量是万分之几到百万分之几，用一般方法检测有很大困难，光声光谱法则是一种很有利的手段。

许多气态污染物在2微米至15微米的红外波段都有特征的吸收光谱。由于气体吸收光能后产生的光声信号十分微弱，例如1ppm氯乙烯在P(22)产生的光声信号只有 $2\mu\text{V}$ ，远远低于噪音，利用锁相放大器可选择性测量到这一微弱信号。测量装置包括 $\text{CO}_2$ 选频激光器，气体光声池，激光功率探测器，四频双通锁相放大器，斩波器，双笔x—y记录仪。

激光器一般是采用 $\text{CO}_2$ 选频激光器，可利用150条/毫米的平面光栅作选频元件、改变光栅位置可调谐出几十条谱线，单线光功率在瓦量级。用压电陶瓷元件来实现对腔长的微调。

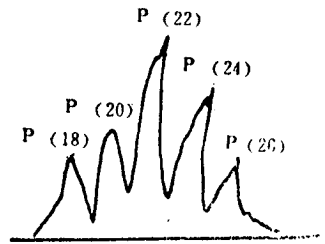
使用的气体光声池可用非共振式，如图4，可用普通玻璃或有机玻璃制成，两端用硒化锌窗口封闭（也可用锗或砷化镓），长度100—150毫米，直径D为20毫米左右。薄膜电容微音器的膜片面积要有一定的尺寸，可在 $600\text{mm}^2$ 左右。阻抗转换器由场效应管组成。锁相放大器的积分时间 $t = 0.5$ 秒。



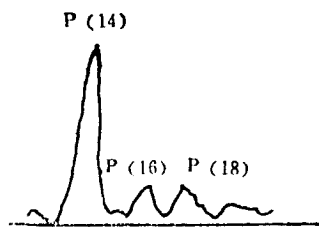
- 1 样品池
- 2 薄膜电容微音器
- 3 阻抗转换器
- 4 金属筒

图四 气体光声池装置图

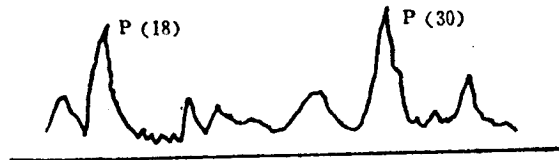
实验结果如下，图 5 所示为 400ppm 的氯乙烯在 10.6 微米的 P(18) 至 P(26) 波段的光声光谱图。P(22) 为其特征吸收线。图 6 为测得浓度为 200ppm 的乙烯在 10.6 微米的 P(12) 至 P(22) 波段的光声光谱图。乙烯的特征吸收线在 P(14)。图 7 为测得的 100ppm 苯的光声光谱图，其特征吸收线是 P(30)，P(18) 也有较强的吸收。



图五 400ppm 氯乙烯在 10.6μ 波段的光谱图，P(22) 为特征吸收线



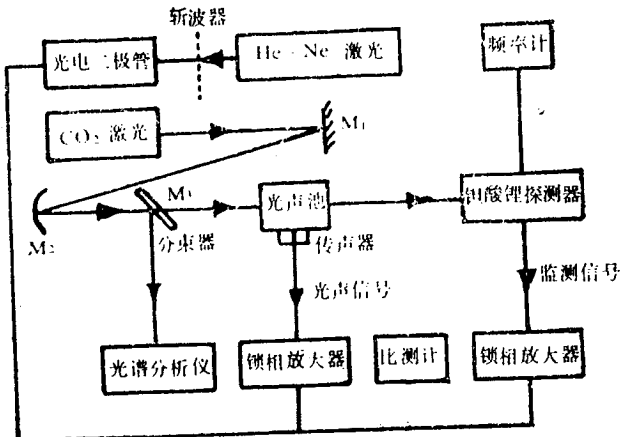
图六 200ppm 乙烯在 10.6μ 波段的光声光谱图，特征吸收线为 P(14)



图七 100ppm 苯的光声光谱图特征吸收线为 P(30)，P(18) 也有较强的吸收

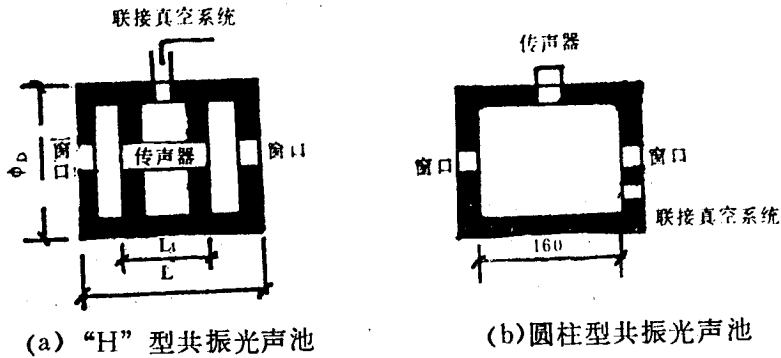
### 三、利用激光光声光谱法测量大气吸收

测量大气对光的吸收的传统的方法是利用测透射光进行换算。而激光光谱法则可以直接测量大气的吸收系数<sup>[4]</sup>，激光光声技术使光能首先转换成热能，然后转换为电信号，如图 8 所示。当斩波后的激光辐射通过装有吸收气体的光声池时，气体所吸收的辐射能将加热气体。由于池的容积不变，在池内将形成以斩波频率周期变化的压力波，其振幅正比于气体所吸收的能量。斩波频率为声频时，该压力波即为声波，它可通过一灵敏的传声检测器转换为电信号，最后由锁相放大器测量。



图八 测量大气吸收的光声探测器

气体光声池有两种类型可供使用：一类是如图9(a)所示的“H”型，一类是图9(b)所示的圆柱型。H型由一个圆柱形气室和一个同轴的圆柱型电容传声器组成，气室内径为D，长为L的铝合金制成，内壁抛光，两端窗口用红外窗口材料密封。可以在一支



图九 共振型光声池装置

钻有许多小孔(直径为2毫米)的铜管上，紧紧地卷上一层外表面镀铝的涤纶薄膜(厚度为6微米)，并在铜管和导电膜之间加上200伏的偏置电压，做成一个圆柱形电容传声器。圆柱型可用内壁抛光的不锈钢管制成，两端为红外窗口，池侧面插入一个4414型商品传声器，传声器的插入深度可以调节，以使其光声信号为最大。

气体光声池的信号可简单地表示为

$$S = R\alpha W$$

式中 $\alpha$ 是池内气体吸收系数(厘米<sup>-1</sup>)，W是入射的激光功率(瓦)，R为定标常数或响应率(伏·厘米·瓦<sup>-1</sup>)，它与池的几何结构和尺度参数、传声器的灵敏度、斩波频率、池内气体的温度、压力和热力性质有关。

当斩波频率与池的固有声学共振频率一致时，可达到声学共振激励(这称为共振光声池)，从而大大地提高池的响应率，探测器的灵敏度 $\alpha_m$ 为：

$$\alpha_m = n_e / R$$

式中 $n_e$ 是探测器的总噪声(伏)，R和 $\alpha_m$ 是表征探测器性能的两个基本参数。

## 四、激光光声技术有广阔的应用前景

这里论述的只限于应用TEACO<sub>2</sub>激光光声技术的一些情况，而它的实际应用近来已被各种学科研究所重视，而且其他类型的激光光声装置也逐渐增多，应用也越来越多样化。它已被证明，在微量物质的检测，吸收系数的测定，分子激发态的研究，多光子吸收的研究，表面物理及薄膜的研究，位移光谱的测定，次表面缺陷及热学系数的测定，工艺质量检验，产品表面应力分布，机械性质的差异的鉴别，以及在考古学中对古文物表面图案的检定和生物样品的探测中都得到了成功的应用。利用激光光声技术还可以产生各种其他人工技术难以得到的各种标准声波，也可以用人工可控地在光吸收液体和固体中产生相

干超声波<sup>[5]</sup>。同时可以把光点聚焦得很小，即便考察微区的光声性质，于是提出了一种新型的诊断技术，即光声显微镜。总之光声技术在各种科学研究中都将是大有可为的。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] V.N.Bagratashvili et.al.Opt.Comm., 18 ( 4 ), 525 ( 1976 )
- [ 2 ] D.N.Cox.Opt.Comm.,24 ( 3 ) 336 ( 1979 )
- [ 3 ] D.N.Cox.Opt Commun 32 ( 2 ) 153 ( 1979 )
- [ 4 ] 吴际华等，应用激光，Vol.No4 ( 1982 )
- [ 5 ] M.Sigrist, "Laser induced acoustic signals principles and Application".  
Third international. School on coherent optics, Manday Aug 30. 1982.  
Romania Aula Hall.