

# 气体的激光光声光谱术

北京大学物理系激光三组

激光光声光谱术是一类重要的激光光谱术。随着调谐光源的进展,它必将对革新和补充传统光谱术起相当大的作用。这种光谱是这样得到的:如果采用连续调谐的或线调谐的光源,并对其发射光束加以声频调制,当这种光束照射密闭容器中任何状态的吸收物质时,该物质就被周期地加热,这时它的温度周期地变化将在容器内介质中产生声波;探测其声压对入射光波长的依赖关系就得到一个光谱,它称为激光光声光谱。这种光谱术是由激光的高分辨率和高功率特性与极灵敏的声振动探测相结合的新型光谱术。

光声探测术是基于所谓光声效应。贝耳早在1880年发现了这种效应。次年贝耳等人作实验观察了物质三态的光声现象。然而,过后不久,它就被丢弃了,因为认为它是一种无实用价值的好奇玩艺儿。过了50年,气体的光声效应重新被试验,后来用于非色散型红外线气体分析器。到1968年,初次出现激光光声探测术<sup>[1]</sup>,实验表明它能探测气体的微弱吸收。此后,气体的激光光声光谱术发展很快。另一方面,对于凝聚态物质的光声效应,它被忽视近一个世纪之久,直到近几年前才开始被重视,并有了基本的理解<sup>[2]</sup>,同时认识到它能提供一种具有广泛实用意义的新技术<sup>[3]</sup>。

分子气体(包括蒸气)的激光光声光谱术以它具有极高灵敏度而著称。气体中的光声过程是这样:如果入射光的波长与气体中某一组分的吸收线波长相同,则分子将有一定几率从一个量子态跃迁到另一个较高的量子态;由于分子间频繁的碰撞,较高量子态的能

量以很大的几率转变为气体分子的动能,而以很小的几率以自发辐射形式放出,所以吸收的能量主要转变为气体的热能而导致温度上升,因而在密闭容器中导致气压的增加;因此,当气体受光周期性照射时,其中将产生声波。显然,当气体的吸收系数与吸收程长的乘积比1小得多时,这声波的振幅正比于入射光的强度与吸收系数的乘积。可见,利用很强的激光就能测量极低的吸收系数,这意味着这种激光光谱探测术具有极高的灵敏度。

测量气体吸收的光声池有两种基本类型:声学上非共振式的和共振式的。前者体积可以作得很小,后者因共振频率不能选得太高因而体积较大,然而后者有利于大大减小池窗和池壁吸收引起的背景信号,从而提高探测的灵敏度极限。

非共振式的光声池常用两种基本形式。一种是把探测微振动很灵敏的电容微音器放在池子的侧边。池子一般采用柱形,长几厘米,其截面稍大于激光光束。缩短池子不会减小气体吸收的光声信号,但会相对地增加池窗吸收的影响。另一种是同轴式的<sup>[1,4]</sup>,例如用一不锈钢管作池子,管子钻许多小孔,外面包裹镀金(或铝)的聚酯薄膜或其它合适的塑料薄膜,于是该管与金属膜组成对池内气压变化敏感的电容微音器。上述两种微音器作为声压传感器,通常其输出的交流信号经过阻抗变换后由锁定放大器测量。

我们实验室里测量气体光声光谱的装置如图1所示。其中所用的光源是线调谐二氧

收稿日期:1978年9月14日。

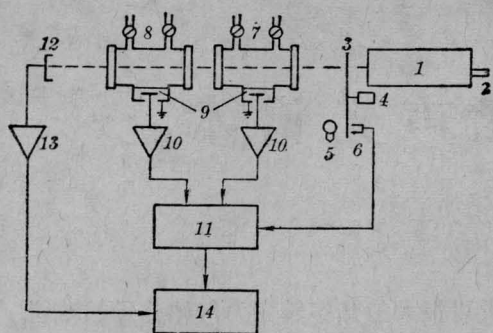


图1 测量气体光声光谱的装置

- 1—线调谐 CO<sub>2</sub> 激光器；2—波长调节器；  
3—调制板；4—同步马达；5—小灯泡；  
6—光电二极管，7—样品池；8—零平衡池；  
9—电容麦克风；10—阻抗变换器；  
11—锁定放大器；12—激光功率探测器；  
13—滤波放大器；14—比值器

化碳激光器<sup>[6]</sup>。在这种用非共振光声池的装置中，限制测量灵敏度极限的一个主要因素是池窗和池壁的吸收。图中的零平衡池是用来平衡这种背景吸收的。指零调节的简单办法是调节零平衡池中微音器的极化电压。用这种方法比不加任何零平衡的单池可探测的气体最低吸收至少下降一个数量级。当然也可以用激光功率信号来平衡单池的这种背景信号，不过要求激光功率探测器的响应线性与微音器的响应线性相符合，否则激光器输出功率变动使得这种背景信号不能始终被平衡掉。上述装置中锁定放大器的指示信号不仅正比于气体的吸收，还正比于激光的功率，所以图中比值器的指示值就正比于吸收，而与激光功率无关。吸收系数的绝对测量涉及到不易测定的若干参数，实际上可以避免困难，只要用已知吸收系数的气体对此装置加以校正，这样一来可以测量任何气体在同样波段内的吸收系数值。光声探测气体吸收的灵敏度除与激光功率成比例外，还依赖于调制频率。对于非共振光声池，调制频率适宜于采用几赫到十几赫。在图1中是采用18赫。

图1中的光声池只适用于测量常压气体的吸收。如果混合物中各组分的吸收光谱互

相干扰太大，则需设计的池子可以抽成低气压，使分子的碰撞线宽减小，从而减小相互间的干扰。

因为光声测量是密闭池内的静态测量，所以必须考虑池内壁的吸附问题，规定严格的测量条件可以减小由于吸附造成的测量误差。

如上所述，在非共振光声池中，池窗和池壁对光的吸收会产生相当大的背景信号。如果采用声学共振光声池<sup>[6]</sup>，因它有共振增强作用，即使调制的共振频率为几千赫，它仍有很高的探测灵敏度；然而池窗和池壁吸收对共振模的偶合作用很小，因此它们引起的背景信号大大降低。如果使激光束在共振池内折迭多次通过，则还可得到大得多的输出信号<sup>[7]</sup>。

气体的激光光声光谱术主要用于分子光谱带的测量、定性与定量分析、污染检测等。它是一种灵敏度高、范围很宽和线性很好的测量方法。

分子光谱带的测量需要连续调谐的激光器，在自旋反转喇曼激光器出现以后，有一些作者用光声光谱术测量了若干分子的高分辨率光谱<sup>[8]</sup>，证明它是一种很好的探测手段。近来这种技术被用来研究分子的激发态光谱<sup>[9,10]</sup>；因为在不太高的温度下，分子较高振动能级上的集居数很少，因而激发能级之间跃迁的吸收极微弱，所以用传统红外光谱方法难以测量，而激光光声探测是很合适的方法。它也是探测分子的偶极禁戒跃迁的特殊手段<sup>[11]</sup>。近年来它还用于分子的多光子吸收测量<sup>[12]</sup>。此外，在这种技术中，样品池可以做得很小，所以很便于测量分子的塞曼光谱和斯塔克光谱<sup>[10,13]</sup>。

在气体的定性和定量分析上，Kreuzer作过重要的工作<sup>[4,14]</sup>。他还创制了一种激光光声光谱仪<sup>[15]</sup>。这种技术对纯气体和较简单的混合气体的定性是比较理想的手段，而且测量灵敏度可达ppb量级，相当于最好的



质谱仪的灵敏度。但是,不足的是,激光光声光谱术如同传统的光谱术一样,它对复杂的混合物作分析有困难。虽然如此,分析工作者仍对这种技术颇感兴趣,因为这是与目前广泛使用的气相色谱法正相反,它对复杂混合物是一种出色的分离手段,然而对未知组分的鉴定有困难,所以如果能与激光光声光谱术结合起来,取长补短,必将能发挥很大作用。

在检测空气污染方面,这种技术是一种很有力的手段。在环境中和车间内,污染气体的组分一般不很复杂,相互干扰不很严重,而检测灵敏度要求比较高,并且希望实现自动化,所以激光光声光谱术能很好地发挥作用。象  $\text{NO}^{[16]}$ 、 $\text{NO}_2^{[17]}$  以及许多石油化工的污染气体都可用它测量。在我们实验室里,正在研究用这种技术测量聚氯乙烯生产厂内的氯乙烯等。氯乙烯是一种严重危害工人健康的污染物,而且长期接触有致肝血管瘤(一种罕见的肝癌)的可能。氯乙烯对  $\text{CO}_2$  激光 10.612 微米谱线有特强的吸收,利用它检测氯乙烯所能达到的灵敏度极限是远低于车间内允许的最高浓度的。

激光光声探测术本质上是热探测术,所以如果能提供的单色光的连续功率或平均功率愈高,就愈能发挥这种技术的优越性。再则,激光光声光谱术要求光谱区扩展的范围愈宽愈好,所以要求发展能满足广阔波段需要的单一或系列高功率调谐光源。目前可采用的,在紫外、可见和近红外有可连续调谐的染料激光器;在红外,可连续调谐的有:自旋反转喇曼激光器、高压气体激光器、半导体二极管激光器、色心激光器,以及由非线性光学获得的连续调谐光源等。然而如果我们目的是作物质的分析和污染检测,则分子气体激光器的线调谐性已足够了。这类激光器的优点是发射波长稳定和极易再现。不过,目前不能令人满意的情况是:在重要的红外波段(2.5~25 微米),只有一些较窄波段范围内

已有功率较高的激光器。此类线调谐的激光器有:  $\text{CO}_2$  激光器、 $\text{CO}$  激光器、 $\text{N}_2\text{O}$  激光器、 $\text{HF/DF}$  激光器、 $\text{HBr}$  激光器等,还有那些设备较复杂的光泵分子气体激光器。因此,就发展分析和污染检测而论,迫切要求在尚缺波段内创制有较高连续功率或较高平均功率的分子气体激光器。而对于一般应用,毫无疑问,光声光谱术与未来的自由电子束激光器结合起来必将能充分发挥这种技术的潜力;同样,它与非相干光源同步辐射器结合也可能发挥很大作用。

### 参 考 文 献

- [1] E. L. Kerr, J. G. Atwood; *Appl. Opt.*, 1968, **7**, No. 5, 915.
- [2] A. Rosencwaig, A. Getsho; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 1, 64; J. G. Parker; *Appl. Opt.*, 1973, **12**, No. 12, 2974; L. C. Amodt, J. C. Murphy *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, No. 3, 927.
- [3] A. Rosencwaig; *Anal. Chem.*, 1975, **42**, No. 7, 592A.
- [4] L. B. Kreuzer; *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, No. 7, 2934.
- [5] 《激光》, 1978, **5**, No. 1, 9.
- [6] C. F. Dewey, Jr., R. D. Kamm *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **23**, No. 11, 633.
- [7] R. D. Kamm; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 8, 3350.
- [8] R. J. Butcher, R. B. Dennis *et al.*; *Proc. Roy. Soc.*, 1975, **A344**, No. 1639, 541.
- [9] V. P. Zharov, V. S. Letokhov *et al.*; *Appl. Phys.*, 1977, **12**, No. 1, 15.
- [10] C. K. N. Patel, R. J. Kerl *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **38**, No. 21, 1204.
- [11] C. Webster; *New Scientist*, 1977, **73**, No. 1039, 383.
- [12] O. H. Аватков и др.; *Квантовая электроника*, 1977, **4**, No. 4, 74.
- [13] T. J. Bridges, E. G. Burkhardt; *Opt. Commun.*, 1977, **22**, No. 2, 248.
- [14] L. B. Kreuzer; *IEEE, J. Quant. Electr.*, 1971, **QE-7**, No. 6, 326.
- [15] L. B. Kreuzer; *Anal. Chem.*, 1974, **46**, No. 2, 235A.
- [16] C. K. N. Patel; *Science*, 1974, **184**, No. 4142, 1173.
- [17] P. C. Claspy; Chang Ha, Pao Yoh-han; *Appl. Opt.*, 1977, **16**, No. 11, 2972.