

高灵敏高分辨钛宝石激光光声光谱仪 ——光学长程+ 声学共振*

郝绿原 韩家祥 史 强 张竞辉 朱清时

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

提要 分析了影响光声信号大小的多种因素,特别是光声池的大小对光声信号的影响。使用适当尺寸的圆柱形光声池并使其工作在一阶径向共振状态,结合光学长程技术,显著提高了光声信号的信噪比。用钛宝石激光器作光源,光声光谱仪的探测灵敏度达 $8.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (1:1 信噪比),并测出砷烷分子振动量子数为 6 的高分辨泛频谱。

关键词 光声光谱, 声学模式, 光学长程, 泛频谱

气体分子局域模振动现象的发现^[1]引起人们对分子高分辨泛频谱的广泛兴趣。由于分子从基态到高振动激发态的跃迁偶极矩很小,吸收截面在 $10^{-26} \sim 10^{-27} \text{ cm}^{-1}$ 数量级,而且高分辨光谱的测量要在低气压下进行以减少压力增宽,所以气体样品对光的吸收非常少,吸收系数在 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 范围。因此,气体分子高振动泛频谱的记录需用非常灵敏的测量技术。目前有两种方法,一是激光腔内吸收光谱法^[2],二是激光腔内光声光谱法^[3]。在前一种方法中,气体样品放在激光器的谐振腔内,光在气体中的吸收长度达几十至上百公里,所以探测灵敏度很高。激光器没有选频元件,吸收光谱即激光场的宽带输出,由光栅光谱仪测量。这种方法有以下几个问题:(1) 光谱分辨率受到光栅光谱仪的限制;(2) 光栅的非线性导致谱线位置的非线性,需用标准谱线对未知谱带进行标定,增大了工作量而且影响谱线位置的精度;(3) 谐振腔置于大气中,水线的干扰不可避免。光声技术基于检测样品无辐射跃迁过程中产生的热量,是一种绝对测量方法。弱吸收情况下,信号大小正比于入射光强度。在激光腔内光声技术中,装有气体样品的光声池放在激光腔内,充分利用了腔内激光的高功率,因而具有相当高的探测灵敏度。但也有一些问题。为安装光声池,谐振腔要作改动,影响了激光器的稳定性。谐振腔空间有限,无法优化光声池的设计。腔内光的强聚焦使部分分子离解,增加了光谱的复杂性。

针对这些问题,研制了一台腔外激光光声光谱仪。光声池位于激光器之外,所以激光器的工作不受光声池的影响。光声池的形状和大小不受激光器的限制,可以优化设计,使其工作在品质因子最大(即声衰减最小)的声共振模式。将光学长程技术用于光声池内,增大池内的有效光强。用此谱仪记录了 $\text{CH}_4 3\nu_1 + \nu_3$ 合频带,与高灵敏的激光腔内光声光谱仪所得到的结果一致^[3]。并测出 $\text{AsH}_3 \nu = 6$ 的高分辨泛频光谱。用强度已知的水线标定了谱仪的探测灵敏度。

* 国家自然科学基金资助项目。

1 光声光谱原理和光声池的设计

1.1 原理

光声效应是指样品吸收强度调制的光而激发起声波的效应^[4]。如图 1 所示,入射光照射装有气体样品的密闭光声池。如果光的波长与气体的吸收线一致,则气体分子吸收光子而处于激发态。分子间的相互碰撞使一部分受激分子通过无辐射跃迁过程而返回基态,激发能弛豫为平动能。宏观上表现为池内气压的增大。若入射光的强度被调制,则池内压力周期性起伏,即产生声波,可由传音器检测。如果入射光的波长与气体分子的吸收线不同,则气体分子不被激发,池内气体不受强度调制的入射光的影响,传音器无信号输出。这样连续改变强度调制的入射光的波长,同时记录传音器信号,便得到反映样品吸收性质的光谱——光声光谱。

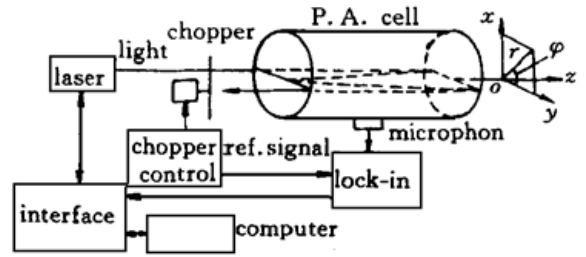


图 1 激光光声光谱仪原理图

Fig. 1 Schematic of the experimental arrangement

1.2 光声池的设计

光声池的设计是决定光声光谱仪探测灵敏度的关键因素之一。光声池可以工作在共振和非共振两种状态。处于非共振状态时,光声池内压力分布与空间位置无关,同一时刻各处压力相等。增大信号幅度需降低光的调制频率和使用小体积的光声池。由于调制频率低,低频噪声的影响严重。小的池体积限制了光在池内的反射次数,光能的利用率低,而且热传导损耗增大。当入射光的调制频率与光声池的共振频率相等时,池内形成驻波,光声信号得到共振增强,放大倍数即为声共振品质因子 Q 。较高的工作频率有效地减少了低频噪声的影响。所以当光声池工作在共振状态时,光声信号的信噪比更好。实际上用于痕量分析和泛频测量的光声池大多是共振型的^[4,5]。

在低共振频率和弱吸收情况下,由波动方程并考虑声能损耗可得光声池中的声信号为^[4,5]

$$P(\vec{r}, t) = A_j(\omega) P_j(\vec{r}) \exp(-i\omega t)$$

式中 $P_j(\vec{r})$ 为简正声模式,表示池内的压力分布。系数 $A_j(\omega)$ 为模式 $P_j(\vec{r})$ 的振幅

$$A_j(\omega) = \frac{Q_j \alpha (\gamma - 1) \int P_j^*(\vec{r}) I(\vec{r}) dV}{\Lambda_j V \omega} \quad (1)$$

其中 $\omega = 2\pi f_j$, f_j 为模式 $P_j(\vec{r})$ 的共振频率; α 为气体对光的吸收系数, γ 为气体的绝热系数, $I(\vec{r})$ 为池内的光强, V 为光声池的体积, $\Lambda_j = \frac{1}{V} \int P_j^*(\vec{r}) P_j(\vec{r}) dV$; Q_j 为模式 $P_j(\vec{r})$ 的声共振品质因子,表示声波 $P_j(\vec{r})$ 在光声池中能量损耗的程度。 Q_j 值越大,损耗越小。由公式(1)可以看出,共振时光声信号的幅度 $A_j(\omega)$ 不仅正比于 α , Q_j , 还正比于 $\int P_j^*(\vec{r}) I(\vec{r}) dV$, 即正比于池内的光强以及光强分布与声模式的耦合。探测灵敏度的提高决定于 A_j 的增大和噪声的减小。限制灵敏度的主要噪声是窗噪声和斩波器噪声。所以光声池的设计应满足以下几方面的要求: (1) 能够在光声池内激发高 Q 值的声模式; (2) 提高池内的有效光强; (3) 保证光束 $I(\vec{r})$ 与 $P_j(\vec{r})$ 的耦合效率; (4) 有利于噪声的减小; (5) 共振频率要远小于分子的振动-平动弛豫时间的倒数,保证分子的激发能充分转化为平动能。

1.2.1 光声池的形状

常用的光声池有矩形和圆柱形两种。从 Q 值的角度出发,我们选用圆柱形光声池。设池长

为 L , 半径为 R 。取柱坐标 $\vec{r} = \vec{r}(r, \varphi, z)$, z 轴即圆柱的轴线。池内的声模式 $P_j(\vec{r})$ 和共振频率 f_j 分别为^[4,5]

$$P_j(\vec{r}) = \frac{\cos}{\sin}(m\varphi) J_m \left[\frac{\pi\alpha_{mn}}{R} r \right] \cos \left[\frac{k\pi}{L} z \right]$$

$$f_j = f_{nmk} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{c}{2} \sqrt{\left[\frac{\alpha_{mn}}{R} \right]^2 + \left[\frac{k}{L} \right]^2} \quad (2)$$

$j = (n, m, k)$, n, m, k 分别为径向、环向和轴向模式数, J_m 为 m 阶 Bessel 函数, α_{mn} 为 $\left. \frac{dJ_m}{dr} \right|_{r=R} = 0$ 的第 n 个根。当 $m = k = 0$ 时, $P_j(\vec{r})$ 为 n 阶径向模

$$P_{n00}(r) = J_0 \left[\frac{\pi\alpha_{0n}}{R} r \right] \quad (3)$$

其共振频率为

$$f_{n00} = \frac{c\alpha_{0n}}{2R} \quad (4)$$

由 $P_{n00}(r)$ 可以看出, 声波沿半径方向传播。

在光声池中, 造成声衰减的主要原因之一是池内表面上的粘滞和热传导。表面粘滞损耗正比于某些内表面的面积, 这些内表面平行于介质质点振动速度或其分量。圆柱形光声池的长度 $L \gg R$, 侧面面积远大于端面面积。由于径向声模式的传播垂直于侧面, 平行于端面, 所以径向模的粘滞损耗仅产生在端面。而其他声模式都在侧面产生粘滞损耗。所以径向声学模的粘滞损耗最小, 品质因子 Q_{n00} 最大。同样的分析表明^[6], 长方形光声池中声波的衰减, 都大于圆柱池中 $P_{n00}(r)$ 的衰减。所以使用圆柱形光声池并使其工作在径向共振状态, 可以得到最大的 Q 值。再者, 圆柱形光声池的表面积 / 体积比小于同体积的矩形光声池, 气体吸附影响小。

1.2.2 池长 L

理论上表面损耗造成的有限 Q 值为^[4,7]

$$Q_{n00} = \frac{L \sqrt{0.61\pi\gamma p_0}}{\sqrt{\eta c R} + (\gamma - 1) \sqrt{\frac{D_0 R}{c} \left[1 + \frac{L}{R} \right]}} \quad (5)$$

式中 $D_0 = (9\gamma - 5) \frac{\eta k T}{4m}$, p_0 为气压, η 为粘滞系数, k 为热导率, T 为温度, m 为分子量。可见 Q_{n00} 随 L 增加而增大。 L 的增大还可以有效地降低窗噪声。这种噪声起源于窗口材料吸收入射光而造成的同步加热, 无法用锁相放大器去除, 是限制光声光谱仪探测灵敏度的主要噪声之一。窗噪声的幅度反比于池长, 所以大的池长既增大了光声信号, 又减小了噪声。考虑制造成本和便于使用, 选择 $L = 1 \text{ m}$ 。

1.2.3 池半径 R

L 固定时 R 有一个最佳值, 这时 Q_{n00} 最大。 R 的最佳值与 L 和气体性质有关。实际选择 R 时, 还要考虑 R 与共振频率的关系。由(4) 式可知, 径向模的共振频率 f_{n00} 反比于池的半径 R ; 高阶模的共振频率大。实际应用中只激发最低阶的径向模 $P_{100}(r)$, 并选择较大的 R 以降低此模式的共振频率 f_{100} 。这样不仅减少了气体分子振动-平动弛豫时间的影响, 还减小了机械斩波器产生的噪声。这种噪声来源于机械斩波器在空气中产生的声扰动和斩波频率的晃动引起的声信号起伏, 其频率与光声信号的频率相关, 无法用锁相放大器滤掉; 而且随着频率的增加迅速增大, 严重影响光声信号的信噪比。适当降低斩波频率是减小这种干扰的有效途径。较大的 R 允许光声池内安装比较大的反光镜, 增加光在池内的反射次数。综合上述考虑, 选 $R = 6 \text{ cm}$ 。

1.2.4 光学长程装置

将(3)式代入(1)式可以看出,若光束沿圆柱形光声池的轴线入射,则径向模与光束的耦合效率最高。但是这样,光束只能单次通过光声池,光能的利用率低。为了既增大池内的有效光强,又保证光束与径向声学模的耦合效率,要求光束在池内多次通过并尽量靠近池的轴线。常用的光多次通过装置分为三类,即 Herriott 型^[8],矩阵型^[9]和 White 型^[10]。在 Herriott 型长程池中,光束在两个凹面反射镜之间来回反射,镜子上像点分布在一个以镜子中心为圆心的圆圈上。圆圈大,反射次数多。所以要得到多次反射,便无法使光束靠近轴线。矩阵型长程池中,反光镜上像点的分布为一个矩阵图案,靠近轴线的光束不多。光束在我们所用的 White 型长程池中的分布如图 2 所示。三个凹面反光镜 M_1, M_2 和 M_3 的曲率半径都等于镜间距,即池长 L 。 M_3 上的数字表示入射光被 M_1 和 M_2 第几次成像在 M_3 上。多次反射的光束分布在两个平面上,这两个平面在 M_1, M_2 上相交,在 M_3 上略微分开。光束线对称于轴线且相互靠近。所以与 Herriott 型和矩阵型长程池相比,在 White 型长程池中,多次通过的光束更靠近轴线,既提高了池内的有效光强,又保证了光束与径向模有较高的耦合效率。反光镜曲率半径为 100 cm,口径为 11.5 cm,光在池内来回反射 80 次,反射镜镀金,反射率为 95%,池内有效光强是入射光的 20 倍。

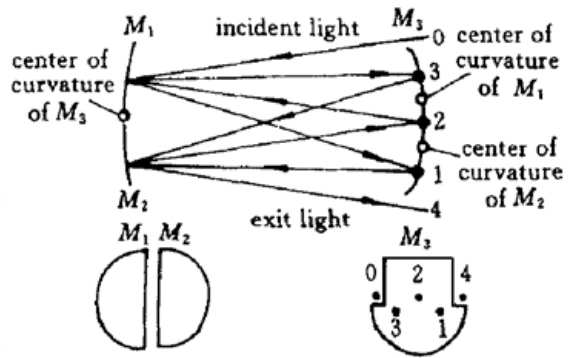


图 2 光学长程装置原理图

反射镜的曲率半径都为 L

Fig. 2 Configuration used for multipass enhancement of the photoacoustic signal

The spherical mirrors have a radius of curvature L

由上述讨论可知,为得到信噪比好的光声信号,需仔细考虑 R, L 的大小,而不是简单地降低调制频率和减小光声池的体积。为了增大光声信号的信噪比而选择的 R, L 使得光声池的体积比较大。后面的实验表明,使用如此大体积的光声池确实得到了信噪比很好的光声信号。

2 实验装置

装置如图 1 所示。光源是钛宝石激光器。在 680~ 900 nm 的光谱区间,由 386 计算机控制并进行波长的自动扫描。波长步进间隔为 50 MHz,单频线宽为 0.5 MHz。激光器正常扫描时输出功率约 1 W。由于激光器的线宽很窄,远小于光谱线的宽度,所以光能量在光谱线的宽度内高度集中,光强得到充分利用,有利于光声信号的增大。连续输出的激光通过 SR540 机械斩波器后被调制成脉冲光并射入光声池。斩波器的频率调制范围为 $f = 4 \text{ Hz} \sim 4 \text{ kHz}$ 。光声信号由驻极体传音器探测,其灵敏度为 10 mV/Pa。传音器置于光声池内并与池内壁平齐。这样在径向共振状态下,传音器的表面恰好是径向声波的波腹,声信号最大。光声池由不锈钢圆筒制成,真空密封,漏率小于 10^{-6} (133 Pa · L/s),保证了光谱测量过程中样品的纯度。样品气体的气压很低,所以光声池本身起到很好的真空隔音作用,大大减小了环境噪声对光声信号的干扰。传音器的输出信号由 SR830 型锁相放大器进行滤波放大。锁相放大器工作在“模”输出方式,避免了相移造成的输出不稳定。经过锁相放大器处理的光声信号由计算机记录并显示。

3 实验结果

3.1 声共振模式

光声池内充 5.32 kPa AsH₃ 气体, 将激光的波长调到 AsH₃ 的一根吸收线上, 改变斩波器的

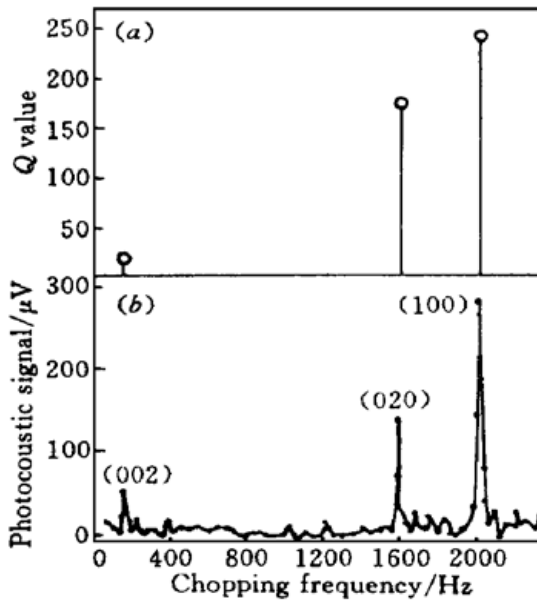


图 3 不同声模式的品质因子 Q (a) 和光声池充 5.32 kPa AsH₃ 时的频率响应曲线 (b)

Fig. 3 Q value (a) and frequency response (b) of different acoustic resonances of the photoacoustic cell at an AsH₃ pressure of 5.32 kPa

调制频率, 得到光声池的频率响应曲线, 见图 3 (b)。在 163 Hz, 1603 Hz, 2008 Hz 处出现 3 个明显的共振峰。如图 1 所示, 在我们的光声池中, 光束分布近似为水平方向 ($o-yz$) 的一个平面, 传音器在此平面的正上方 (ox 方向) 且与池壁平行。对轴向共振, 比较明显的声模式是 (002) 模。这是因为: (1) 池中间 ($L/2$ 处) 是偶次模式的波腹, 奇次模式的波节, 所以传音器只能测到偶次模式; (2) 弱吸收情况下, 光通过样品气体时衰减很小, 于是波节两侧光声信号的反相使得净声信号很小; 而且由公式 (1) 可知, 光声信号与调制频率成反比, 所以高次模式 (004), (006) 等的振幅更小, 难以测出。环向 (010) 模的 2 个波腹在光束所在的平面上, 即在 oy 方向, 而波节在 ox 方向, 所以传音器测不到 (010) 模。环向 (020) 模的 4 个波腹分别分布在水平 oy 方向和竖直 ox 方向, 所以可以被传音器探测到。调制频率更高时将激发一阶径向模 (100)。高阶环向和径向声学模的共振频率超出了斩波器的工作范围。室温下 AsH₃ 气体中声速 $c = 200$ m/s, 由公式 (2) 算出二阶轴向 (002), 二阶环向 (020)

和一阶径向 (100) 声学模的共振频率分别为 $f_{002} = 200$ Hz, $f_{020} = 1621$ Hz, $f_{100} = 2033$ Hz, 接近实验值。可见测到的 3 个共振峰确实对应 (002), (020) 和 (100) 三种声共振模式。由图 3 (a) 可见, 一阶径向模 (100) 的 Q 值最高。分别在这三种声模式下测量 AsH₃ 的同一段光谱, 结果见图 4, 可见当光声池工作在 (100) 模式时, 光谱的信噪比最好。

3.2 高分辨泛频光谱的测量

钛宝石激光器的线宽非常窄, 所以本实验中光谱线的宽度决定于 Doppler 展宽和压力展宽的卷积。Doppler 展宽 $\propto \sqrt{T/m}$ 。一定时分子光谱的 Doppler 线宽是一常数。减小样品气压可以减少压力增宽。但气压很低时压力对线宽的影响已经很小, 而且低气压下声损耗增大, 声共振品质因子 Q 值降低 (见公式 (5)), 光谱的信噪比变差。所以在进行高分辨光谱测量时, 选择 AsH₃ 气体的压力为 5.32 kPa, CH₄ 气体的压力为 3.99 kPa。

图 5 (b) 为 CH₄ 的一段光声光谱。室温下 CH₄ 气体中声速 $c = 440$ m/s, 所以选择光声池工作在

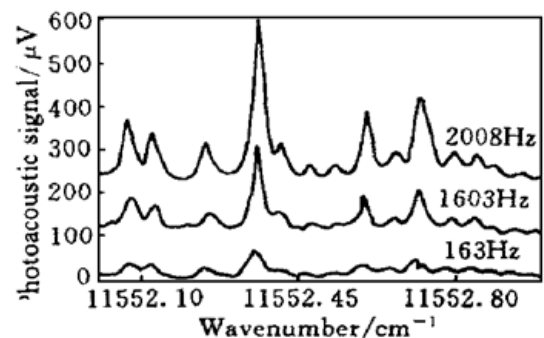


图 4 在三种声共振模式下测得的同一段光谱

Fig. 4 Photoacoustic spectra at different resonance frequencies

(002) 轴向共振模式。激光器输出功率约 1 W, 波长扫描速度为 $1\text{cm}^{-1}/60\text{ s}$ 。锁相放大器的积分时间为 0.3 s。图 5 (a) 为直接用光探测器测到的 CH_4 的吸收光谱。入射光在光声池内来回反射 40 次, 光吸收长度为 80 m。由图 5 可以看出, 吸收峰与光声峰一一对应。

AsH_3 属 XY_3 型分子, 其振动量子数 $\nu = 2, 3, 4$ 的泛频谱已经在傅里叶变换光谱仪上得到^[11, 12]。光谱分析表明, 随着振动量子数 ν 的增加, 分子的动力学对称性降低, 振动能量局域化。更高振动态下这种局域模振动现象是否还存在, 成了人们感兴趣的问题。但是傅里叶变换光谱仪测不出更高的泛频谱。我们用光声光谱仪测出 $\text{AsH}_3 \nu = 6$ 的泛频谱。光谱分析见文献[13]。图 6(b) 为 $\text{AsH}_3(600)$ 的一段光谱。光声池工作在(100) 径向共振状态, 其他测量条件与 CH_4

一样。俄罗斯 Tomsk 大气光学实验室 V. V. Lazarev 等一直进行光谱线线型线宽的研究, 在光声技术方面有丰富的经验。合作时他们用自制的高灵敏非共振光声池对 AsH_3 的光谱进行了测量, 结果见图 6 (a)。可以看出, 我们的光声池测得的光谱具有更好的分辨率和信噪比。

3.3 光声光谱仪灵敏度的标定

光声光谱仪主要的指标是探测灵敏度, 即最小可检测到的吸收系数 α_{\min} ^[7]

$$\alpha_{\min} = \alpha/\text{SNR} \tag{6}$$

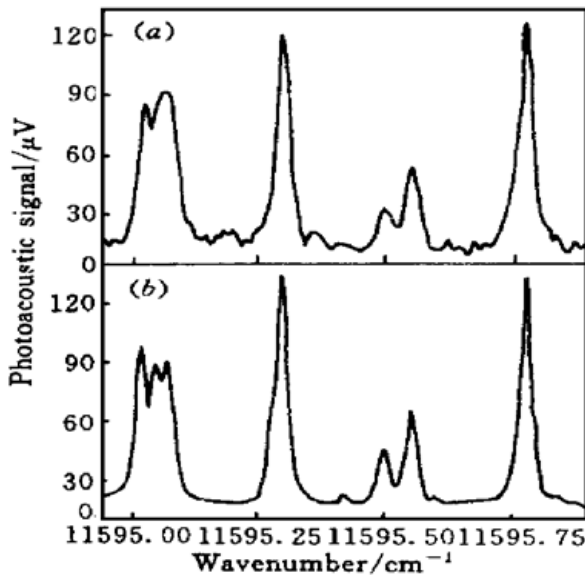


图 6 AsH_3 分子的一段光声光谱
(a) 用 V. V. Lazarev 的光声池得到的结果;
(b) 用我们的光声池得到的结果

fig. 6 A part of the photoacoustic spectrum of AsH_3
(a) Obtained by a V. V. Lazarev's cell;
(b) Obtained by a home-made cell

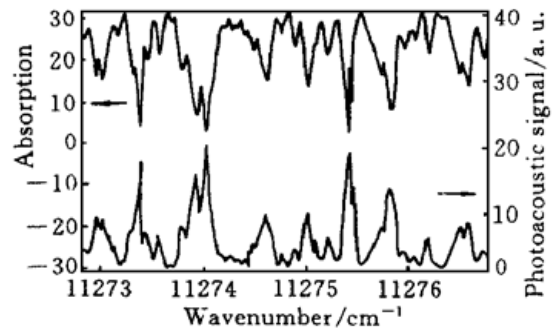


图 5 CH_4 分子吸收光谱 (a) 与光声光谱 (b) 的比较。两者峰位一致

Fig. 5 Comparison of the (a) absorption and (b) photoacoustic spectra of the $3\nu_1 + \nu_3$ vibrational overtone band of CH_4 . The positions of the photoacoustic peaks are the same as those of the absorption

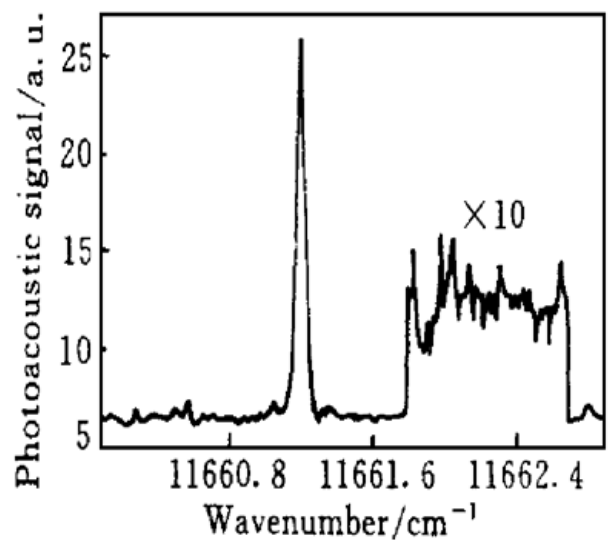


图 7 AsH_3 光谱内一条水线的强度与噪声大小的比较

Fig. 7 A H_2O absorption peak compared with the noise level in an expanded picture of the high-resolution photoacoustic spectrum of AsH_3

式中 α 为气体样品对一条光谱线的吸收系数, SNR 为该谱线的信噪比。 $\alpha = \kappa N \Phi^{14}$, κ 为线强度 ($\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$), N 为分子数密度 ($\text{molecule}/\text{cm}^3$), Φ 为归一化的线型因子 (cm)。这种定义表明, 当样品对光的吸收系数小至 α_{\min} 时, 光谱线的信噪比为 1:1。

水线的线强度 κ 已有许多实验数据^[15], 所以我们用水线的吸收系数来标定谱仪的探测灵敏度。在 3.99 kPa AsH₃ 中加 0.266 kPa 水蒸气, 测量条件同前。得到图 7 所示的一条水线的光谱。水线的波数 $\tilde{\nu} = 11661.1865 \text{ cm}^{-1}$, 线强度 $\kappa = 2.66 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-1}$ 。由图 7 得到水线的 SNR = 32, 线宽 $\Delta\tilde{\nu} = 0.046 \text{ cm}^{-1}$ 。再由线宽求得 $\Phi = 16 \text{ cm}^{-1}$ 。将这些数据和 $N = 6.42 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 代入公式 (6) 得: $\alpha_{\min} = 8.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- 1 Zhu Qingshi. Local mode vibrations of molecules in highly excited vibrational states. *Chinese J. Chemical Physics* (化学物理学报), 1993, **6**(5): 441~ 448 (in Chinese)
- 2 Qing-Shi Zhu, A. Campargue, F. Stoeckel. A high resolution spectroscopic study of SiH₄ $\nu = 6$ and 7 overtones. *Spectrochim. Acta A*, 1994, **50**(4): 663~
- 3 K. Boraas, Z. Lin, J. P. Reilly. High resolution study of Methane's $3\nu_1 + \nu_3$ vibrational overtone band. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**(11): 7916
- 4 L. B. Kreuzer, Y. H. Pao ed. *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*. New York: Academic Press, 1977. 1~ 10
- 5 C. F. Dewey, Jr. Opto-acoustic spectroscopy. *Opt. Eng.*, 1974, **13**(6): 483~ 488
- 6 P. M. Morse. *Vibration and Sound*. New York: McGraw-Hill, 1948. 397~ 400
- 7 Ch. Hornberger, M. Konig, S. B. Rai *et al.*. Sensitive photoacoustic overtone spectroscopy of acetylene with a multipass photoacoustic cell and a colour centre laser at 1.5 μm . *Chem. Phys.*, 1995, **190**: 171
- 8 D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers. *Appl. Opt.*, 1964, **3**(4): 523~ 526
- 9 S. M. Chernin, E. G. Barskaya. Optical multipass matrix systems. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(1): 51
- 10 J. U. White. Long optical paths of large aperture. *J. Opt. Soc. Am.*, 1942, **32**: 285~ 288
- 11 O. N. Ulenikov, F. G. Sun, X. G. Wang *et al.*. High resolution spectroscopic study of arsine: $3\nu_1$ and $2\nu_1 + \nu_3$ dyad: The tendency of symmetry reduction. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**(17): 7310~ 7315
- 12 S. F. Yang, X. G. Wang, Q. S. Zhu. High resolution vibration-rotation spectrum of arsine $\nu = 2$ stretching overtones. *Spectrochim. Acta A*, 1997, **53**: 157
- 13 J. X. Han, O. L. Ulenikov, S. Yurchinko *et al.*. High resolution photoacoustic spectrum of AsH₃ ($600A_1/E$) bands. *Spectrochim. Acta A*, 1997, **53**: 1705
- 14 A. Campargue, A. Charvat, D. Permogorov. Absolute intensity measurement of CO₂ overtone transitions in the near-infrared. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **223**(5, 6): 567~ 572
- 15 R. A. Toth. Measurements of H₂¹⁶O line positions and strengths: 11610 to 12861 cm^{-1} . *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, **166**: 176

A Highly Sensitive Doppler Limited Photoacoustic Overtone Spectrometer with a Ti:sapphire Ring Laser—Optical Multipass and Acoustic Resonance

Hao Luyuan Han Jiayang Si Qiang Zhang Jinhui Zhu Qingshi
(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The factors, especially the photoacoustic cell's size, which have effects on the amplitude of the photoacoustic signal, are analyzed. When a multipass cylindrical cell with optimal dimensions is operated in the first-order radial resonance mode, the signal-to-noise ratio of photoacoustic signal can be greatly improved. Using a Ti:sapphire ring laser as the light source, a laser photoacoustic spectrometer reaching a sensitivity of $8.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (SNR = 1:1) is realized; then the sixth stretching overtone spectrum of AsH₃ was first recorded with this instrument.

Key words photoacoustic spectrum, acoustic mode, optical multipass, overtone pspectrum