

# 利用光纤诱导荧光光谱测量单质碘升华过程

涂志伟, 魏祥野, 刘畅, 李贺龙, 李爱武\*, 徐淮良

吉林大学电子科学与工程学院集成光电子国家重点实验室, 吉林 长春 130012

**摘要** 利用飞秒激光大气成丝高强激光诱导荧光非线性光谱对碘单质升华过程进行了研究。研究发现飞秒光纤可诱导升华到空气中的碘分子产生清晰特征荧光谱。通过监测碘分子在 341.6 nm ( $D \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  跃迁) 处的荧光谱线, 利用时间分辨测量方法观察到碘分子荧光强度随着加热温度以及测量位置与固态碘样品距离的变化而明显变化, 展示了光纤诱导荧光光谱技术应用于物态变化规律探索的可行性。

**关键词** 光谱学; 飞秒激光; 光纤; 碘升华; 诱导荧光; 特征光谱

**中图分类号** TN249

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.0411001

## Detection of Iodine Sublimation by Filament-Induced Fluorescence Spectroscopy

Tu Zhiwei, Wei Xiangye, Liu Chang, Li Helong, Li Aiwu, Xu Huailiang

State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,  
Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

**Abstract** We experimentally investigate the iodine sublimation process using nonlinear spectroscopy induced by high-intensity femtosecond laser filamentation in air. It is demonstrated that femtosecond laser filament can induce clean characteristic fluorescence emission of sublimated iodine molecules in air. By monitoring the fluorescence of the molecular iodine at 341.6 nm (the  $D \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  transition), we observe by time-resolved measurements that the fluorescence signal varies as functions of the heating temperature and the distance from the measurement position to the solid iodine sample, showing the possibility of exploring the matter phase transform with femtosecond filament induced fluorescence spectroscopy.

**Key words** spectroscopy; femtosecond laser; filament; iodine sublimation; induced fluorescence; characteristic spectrum

**OCIS codes** 300.2530; 190.4180; 190.5530

## 1 引言

升华和凝华过程中固态和气态间的相变转换是一种重要的热动力学过程。在线实时研究固态气态相变转换对理解热动力学过程具有重要意义。单质碘是一种研究升华和凝华相变转换的典型分子。单质碘及化合物在医药、化学、生物等领域有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。常温下, 单质碘极易升华形成具有刺激性气味的碘气, 对眼、鼻黏膜等器官具有腐蚀性, 严重时可使人中毒致死。因此对碘升华热动力学过程的探索研究, 不仅有助于深入理解物态变化规律, 而且在单质碘保存以及碘气中毒预防和处理等方面有着重要的应用价值。目前, 国内外对碘气升华过程进行在线实时探测的相关报道十分少见。

近年来, 飞秒激光技术的日趋成熟使其在工业、医学、军事等方面有着极为广泛的应用<sup>[3-7]</sup>。超强飞秒激

收稿日期: 2016-11-14; 收到修改稿日期: 2016-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(61235003, 61427816)

作者简介: 涂志伟(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事飞秒激光光纤传感方面的研究。E-mail: zwtujlu@163.com

导师简介: 徐淮良(1973—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事超快强场激光非线性光谱学等方面的研究。

E-mail: huailiang@jlu.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: liaw@jlu.edu.cn

光脉冲在光学介质中传播时,由于受到非线性克尔效应的调制会产生非线性自聚焦行为。自聚焦点处激光光强足够大时,会以多光子或隧穿电离形式电离光学介质产生等离子体,而等离子体对折射率的改变会导致光束的散焦效应,阻碍光束进一步聚焦。当克尔自聚焦效应与等离子体散焦效应两者之间达到动态平衡时,激光光束会以无发散形式传输下去,在激光传输方向产生一条等离子通道,从而形成飞秒激光光丝<sup>[8-10]</sup>。目前,飞秒激光成丝在大气痕量分子的远程探测<sup>[11-13]</sup>,激光引雷<sup>[14]</sup>、燃烧诊断<sup>[15-16]</sup>、空气激光<sup>[17-19]</sup>等领域受到了广泛的关注。

碘气的浓度及分布特征与碘升华中的相态变化过程是密切相关的。本文利用飞秒激光大气成丝所产生的高强度激光与单质碘升华过程中在空气中所产生的碘气分子的非线性相互作用,诱导碘气分子发出特征荧光光谱线。通过时间分辨测量,消除空气分子荧光干扰信号影响,在空气中实验观察到了碘分子的清晰荧光光谱,并进一步在实验上利用飞秒激光大气成丝高强度激光诱导荧光非线性光谱对碘单质升华过程进行在线实时研究。由于飞秒光丝产生的特点,该实验同时为飞秒光丝的远程探测应用提供了实验依据。

## 2 实验原理和装置

### 2.1 实验原理

飞秒激光在空气中成丝时,光丝核区内的激光功率密度可以达到  $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ,该激光强度足以电离或解离光丝核区内部的各种原子分子。这些电离原子分子或解离的分子碎片可通过多光子激发或电子离子复合等方式处于不同激发态上,并自发地向低能级跃迁,辐射指纹荧光,通过对指纹荧光光谱峰位的识别和峰值强度的标定,可以获得被探测物质的种类以及浓度等信息。该技术被称为飞秒激光成丝非线性光谱学,并已在远程探测大气温室气体、挥发性有机化合物(VOC)等方面展示了可行性<sup>[12-13,20]</sup>。

### 2.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。所用激光系统为美国光谱公司生产的掺钛蓝宝石飞秒激光脉冲放大系统 Spitfire Ace。激光输出参数如下:中心波长 800 nm,脉冲宽度 35 fs,单脉冲最高能量可达到 5 mJ(实验中使用的激光能量为 2 mJ),激光脉冲的重复频率为 1 kHz。飞秒激光脉冲经过一块焦距为 20 cm 的石英透镜后被聚焦至长方体石英材质的玻璃容器内部,产生长度大约为 1.0 cm 的光丝。碘单质颗粒均匀放置于容器底部。整个容器水平放置在热台上,热台的表面温度从室温至 400 °C 的范围内可调。热台放置在一个垂直方向可移动的平台,用于调节光丝到固态碘单质样品之间的距离。

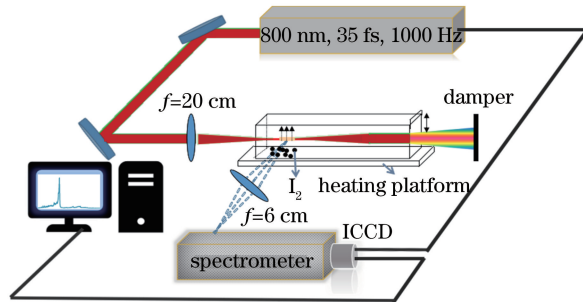


图 1 实验装置原理图

Fig. 1 Experimental setup

在激光传播方向的侧向,利用一块石英材质、焦距为 60 mm 的透镜以  $2f-2f$  ( $f$  为焦距) 成像的方式收集光丝在碘蒸气内部诱导的非线性荧光光谱,将其聚焦至光谱仪(Shamrock SR-303i, Andor 公司)的狭缝处。实验中,光谱仪的狭缝宽度设置为  $100 \mu\text{m}$ 。荧光进入光谱仪经光栅(光栅线密度为  $1200 \text{ mm}^{-1}$ ,闪耀波长为 500 nm)分光后,最终被带门控的电耦合器件(ICCD, Andor 公司)所记录。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 光丝诱导碘气分子非线性荧光

图 2 为加热平台的表面温度为 55 °C 时在 300~480 nm 光谱区间的碘单质升华到空气中的光丝诱导非

线性荧光光谱。此时,ICCD 的门延迟和门宽度分别设置为 0 ns 和 100 ns(激光到达相互作用区域设为 0 ns)。光谱分析显示几个最强的光谱带产生于氮分子  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  之间的能级跃迁和氮分子离子  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  之间的能级跃迁。但是值得注意的是在 341.6 nm 还存在一个较低强度的荧光峰,经光谱分析可知此处正是碘单质由高能级 D 态向低能级  $X^1\Sigma_g^+$  态跃迁时所辐射的特征指纹荧光峰<sup>[21]</sup>。因此,图 2 中测量的光纤诱导空气和碘气分子特征荧光光谱清楚展示了利用飞秒光纤可诱导升华到空气中的碘分子产生特征指纹荧光光谱。

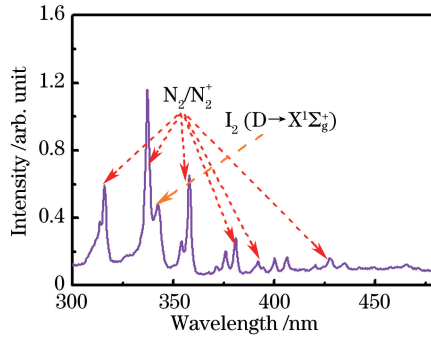


图 2 光纤诱导空气和碘分子特征荧光光谱

Fig. 2 Filament-induced fluorescence spectra of air and iodine molecules

### 3.2 光纤诱导碘气分子的时间分辨荧光测量

图 2 中氮分子的特征荧光较强,在光谱中是占主导地位的,因此碘气的特征荧光受到氮分子荧光干扰,不能直接用于分析空气中的碘单质升华分子含量。由于空气中光纤诱导氮分子的非线性荧光寿命通常在皮秒量级<sup>[22]</sup>,因此利用时间分辨方法测量光纤诱导空气和碘气分子荧光光谱。如图 3 所示,不同 ICCD 门延时测量对飞秒光纤诱导空气和碘气分子的非线性荧光光谱影响很大。光谱分析显示随着 ICCD 门延时增加,氮分子的荧光信号强度逐步变小。当门延迟时间大于 20 ns 时,氮分子荧光已几近完全消失,得到清晰碘气分子光纤诱导非线性荧光光谱。图 3(b)是图 3(a)中门延时为 20 ns 时的高分辨率光谱,可以看到在 300~400 nm 光谱范围内 D→ $X^1\Sigma_g^+$  态跃迁的无氮分子光谱干扰的碘气分子非线性荧光光谱。因此,可以利用测量时间分辨光谱的办法排除氮分子的荧光干扰,获得清晰碘蒸气荧光信号,提高探测信噪比。

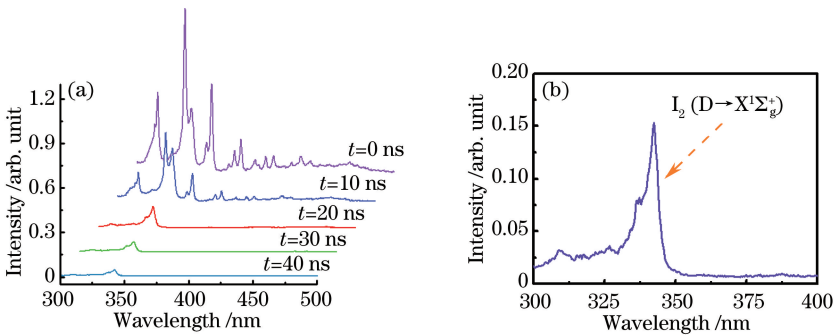


图 3 光纤诱导空气和碘气分子特征荧光光谱。(a) ICCD 门宽为 100 ns,门延时分别为 0,10,20,30,40 ns 时的光谱;  
(b) ICCD 门宽为 100 ns,ICCD 门延时为 20 ns 时 300~400 nm 光谱范围的高分辨率光谱

Fig. 3 Filament-induced fluorescence spectra of air and iodine vapor molecules. (a) Spectra measured with the ICCD gate width of 100 ns, and the ICCD gate delay of 0, 10, 20, 30, 40 ns, respectively;

(b) high-resolution spectrum in the spectral range of 300-400 nm with the ICCD gate delay of 20 ns

### 3.3 加热平台表面温度对碘分子光纤诱导荧光信号的影响

为了研究温度对碘升华动态过程的影响及变化规律,实验中保持光纤在容器中的成丝位置恒定,但逐渐使加热平台表面温度从室温(25 °C)上升至 80 °C,通过监测时间分辨的光纤诱导碘分子在 300~480 nm 光谱范围的荧光光谱,获得了碘分子特征峰光谱变化[图 4(a)].在此测量中,ICCD 门延迟时间为 20 ns,门宽为 100 ns。从图 4(a)可以看到,除了 D→ $X^1\Sigma_g^+$  态跃迁的 341.6 nm 光谱带,在 431.98 nm 和 473.03 nm 处也

有两个较弱光谱带。这两个光谱被标定为氧化碘 IO 从  $A^2\Pi$  态跃迁到  $X^2\Pi$  态的荧光信号。虽然氧化碘产生机理还不是特别清楚,但氧化碘荧光信号的标定证明了光丝中超快强场不仅可通过多光子吸收/隧穿电离,电子离子符合等方式激发分子<sup>[23]</sup>,也可诱导处于光丝中的分子发生反应。一种氧化碘产生的可能机理是光丝中高强激光诱导等离子体的高温(5800 K)环境使处于激发态的碘气分子和氧分子通过  $I_2 + O_2 = 2IO$  相互作用产生氧化碘<sup>[24]</sup>。

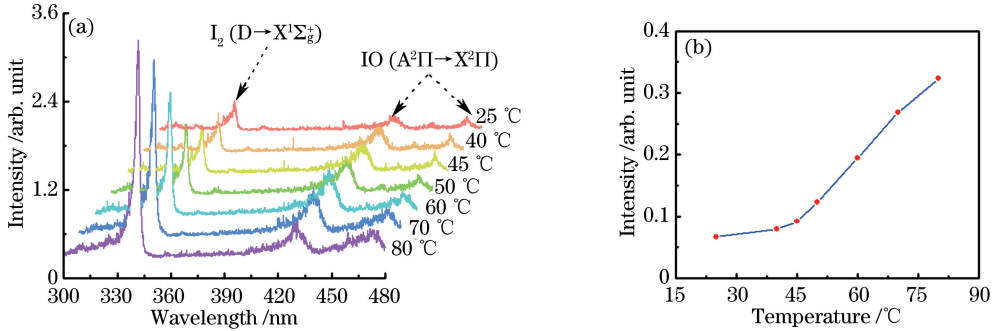


图 4 时间分辨光丝诱导碘气分子非线性荧光光谱随温度的变化。(a) 不同温度下的光谱强度；  
(b) 337~346 nm 处积分强度随温度变化曲线

Fig. 4 Dependence of time-resolved filament-induced nonlinear spectra of iodine vapor on temperature.

(a) Spectra measured at different temperatures; (b) integrated signal intensity versus temperature

图 4(b)所示为碘分子荧光信号强度随加热平台温度从 25 °C 上升至 80 °C 的变化曲线。图 4(b)中的碘分子荧光信号为 337~346 nm 的荧光光谱强度积分值。从图 4(b)中曲线可发现碘分子的诱导荧光信号在 25~45 °C 处于缓慢上升阶段,但在 45 °C 后迅速上升,直到 70 °C 左右上升趋势又开始逐渐减弱。该现象可能原因是:在温度较低条件下,单质碘的升华过程较弱,在碘气凝华结晶过程同时作用下,碘气在空气中的浓度上升较慢,因此碘分子荧光信号上升较慢。但在 45~70 °C 时,升华过程开始显著增强,升华作用远大于凝华结晶,此时的碘分子荧光信号处于上升最快的阶段。然而当继续升高温度时,可以观察到容器内充满紫色碘气,碘的升华过程处于半饱和状态,碘分子荧光信号随温度上升趋势开始逐渐减缓。

### 3.4 碘气升华路径上的信号强度分布测量

进一步研究了单质碘升华路径上的信号强度分布。如图 5 所示,利用时间分辨方法测量了光丝与固态单质碘在 1~40 mm 距离范围内碘分子光谱信号随升华高度的变化曲线。在此测量中,加热台温度设为 55 °C;光丝成于单质碘正上方,通过位移台调整光丝与固态单质碘样品的距离;信号强度为碘分子在 337~346 nm 处荧光光谱信号积分。从图 5 可看到,碘气荧光信号强度在 1~10 mm 距离范围随着距离增大先快速上升,然后逐渐降低。在信号强度最强区域出现了一个较大的起伏,这可能来源于信号较强时相应产生的较大抖动。越靠近单质碘表面,碘气浓度越高,但测量的荧光信号强度在 1~10 mm 距离范围随着升华距离反常上升。分析可能原因是在碘单质样品正上方 1~10 mm 范围内碘气处于过饱和状态,该区域的碘可能多以大分子团簇形式存在<sup>[25]</sup>。这种大分子可能会吸收和散射诱导得到的荧光信号,导致测得的信号强度较

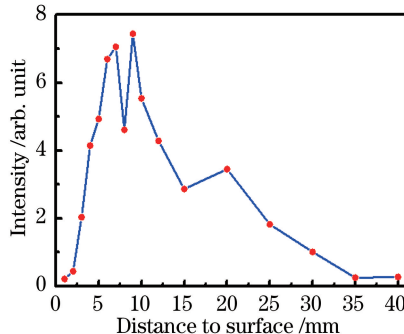


图 5 碘气分子荧光信号强度随升华距离的变化

Fig. 5 Dependence of fluorescence intensity of iodine vapor on the sublimation distance from the iodine sample

低。越靠近碘单质颗粒,其周围的碘蒸气浓度越高,大分子聚集效应越为明显,得到的荧光信号也就越弱。相似现象也在空气湿度测量中观测到<sup>[25]</sup>。随着路径的上升,碘气向周围扩散,大分子聚集效应随着浓度降低而减弱,当光丝与碘样品距离大于 10 mm 后,测得的荧光信号开始变弱,荧光信号开始真实反映空气中碘分子的浓度。在探测碘蒸气浓度时,通过测量光丝诱导碘蒸气的荧光强度的空间分布特征来判断测量位置是处于升华不够状态还是过饱和团簇状态。

## 4 结 论

利用飞秒激光成丝诱导非线性荧光光谱技术对大气中碘升华过程进行了在线实时探测分析,通过强场激发获得了碘气分子  $D \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$  跃迁的清晰特征荧光谱线。进一步利用时间分辨测量方法,消除了空气分子荧光干扰信号影响,研究了加热温度等不同实验条件下碘分子荧光强度的变化规律。研究结果表明了利用飞秒激光大气成丝非线性光谱技术探测单质碘升华过程的可行性,为研究物质物态变化提供了新的方向与思路。

## 参 考 文 献

- [1] Zhao Jinjin, Gao Wenchao, Chang Honghong, *et al.* Recent advances in iodine-mediated organic reactions[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2014, 34(10): 1941-1957.  
赵巾巾, 高文超, 常宏宏, 等. 单质碘促进的有机反应研究进展[J]. 有机化学, 2014, 34(10): 1941-1957.
- [2] Liang Yanjun. Applications of hypervalent iodine reagents in the synthesis methodology of heterocycles [D]. Changchun: Changchun University of Science & Technology, 2012: 10-16.  
梁艳君. 高碘化合物在杂环合成方法学中的应用[D]. 长春: 长春理工大学, 2012: 10-16.
- [3] Xu H L, Cheng Y, Chin S L, *et al.* Femtosecond laser ionization and fragmentation of molecules for environmental sensing[J]. Laser & Photonics Reviews, 2015, 9(3): 275-293.
- [4] Xu H L, Sun H B. Femtosecond laser 3D fabrication of whispering-gallery-mode microcavities[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2015, 58(11): 114202.
- [5] Sheetz K E, Squier J. Ultrafast optics: Imaging and manipulating biological systems[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(5): 051101.
- [6] Pan Huaihai, Wang Zhuo, Fan Wenzhong, *et al.* Superhydrophobic titanium surface micro/nanostructures induced by femtosecond laser[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(8): 0802002.  
泮怀海, 王 卓, 范文中, 等. 飞秒激光诱导超疏水钛表面微纳结构[J]. 中国激光, 2016, 43(8): 0802002.
- [7] Liu Shuang, Tang Wenlong, Cheng Guanghua.  $Er^{3+}$ : 'water-free' fluorotellurite glass waveguides written by femtosecond laser[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(4): 0413001.  
刘 爽, 唐文龙, 程光华. 飞秒激光在掺  $Er^{3+}$  “无水”氟碲酸盐玻璃中写入光波导[J]. 光学学报, 2015, 35(4): 0413001.
- [8] Chin S L, Wang T J, Marceau C, *et al.* Advances in intense femtosecond laser filamentation in air[J]. Laser Physics, 2011, 22(1): 1-53.
- [9] Couairon A, Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media[J]. Physics Reports, 2007, 441 (2-4): 47-189.
- [10] Berge L, Skupin S, Nuter R, *et al.* Ultrashort filaments of light in weakly ionized, optically transparent media[J]. Reports on Progress Physics, 2007, 70(10): 1633-1713.
- [11] Kaparian J, Rodríguez M, Méjean G, *et al.* White-light filaments for atmospheric analysis[J]. Science, 2003, 301 (5629): 61-64.
- [12] Xu H L, Chin S L. Femtosecond laser filamentation for atmospheric sensing[J]. Sensors, 2011, 11(1): 32-53.
- [13] Xu H L, Kamali Y, Marceau C, *et al.* Simultaneous detection and identification of multigas pollutants using filament-induced nonlinear spectroscopy[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(10): 101106.
- [14] Kasparian J, Ackermann R, André Y B, *et al.* Progress towards lightning control using lasers[J]. Journal of the European Optical Society Rapid Publications, 2008, 3(8): 08035.
- [15] Li H L, Xu H L, Yang B S, *et al.* Sensing combustion intermediates by femtosecond filament excitation[J]. Optics Letters, 2013, 38(8): 1250-1252.

- [16] Chu W, Li H, Ni J, *et al.* Lasing action induced by femtosecond laser filamentation in ethanol flame for combustion diagnosis[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(9): 091106.
- [17] Luo Q, Liu W, Chin S L. Lasing action in air induced by ultra-fast laser filamentation[J]. *Applied Physics B*, 2003, 76(3): 337-340.
- [18] Yao J, Zeng B, Xu H, *et al.* High-brightness switchable multiwavelength remote laser in air[J]. *Physical Review A*, 2011, 84(5): 051802.
- [19] Dogariu A, Michael J B, Scully M O, *et al.* High-gain backward lasing in air[J]. *Science*, 2011, 331(6016): 442-445.
- [20] Wei X Y, Tu Z W, Liu C, *et al.* Differentiation of positional isomers of propyl alcohols using filament-induced fluorescence[J]. *Chinese Physics Letters*, 2016, 33(5): 054201.
- [21] Pearse R W B, Gaydon A G. *The identification of molecular spectra*[M]. London: Chapman and Hall, 1976: 187-188.
- [22] Xu H L, Azarm A, Bernhardt J, *et al.* The mechanism of nitrogen fluorescence inside a femtosecond laser filament in air[J]. *Chemical Physics*, 2009, 360(1): 171-175.
- [23] Xu H L, Li R X, Chin S L. Photoemission mechanisms of methane in intense laser fields[J]. *Chinese Optics Letters*, 2015, 13(7): 070007.
- [24] Bernhardt J, Liu W, Théberge F, *et al.* Spectroscopic analysis of femtosecond laser plasma filament in air[J]. *Optics Communications*, 2008, 281(5): 1268-1274.
- [25] Wang T J, Xu H L, Daigle J, *et al.* Water vapor concentration measurement in air using filament-induced fluorescence spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(10): 1706-1708.