

激光感生荧光中的共振光声效应*

傅 恩 生

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

M. L. Azcarte, R. F. Alvarez, E. J. Quel

(阿根廷科学院三军科技研究所激光与应用研究中心)

提 要

本文描述了 CDCl_3 介质中的激光感生荧光中的共振光声效应(简称荧光声共振效应)。指出这种荧光声共振效应与通常的光声效应的区别。给出了利用荧光声共振效应确定介质中的声速、第二维里系数、声吸收系数、分子内模弛豫时间、粘滞系数和热导率的理论公式,以 CDCl_3 为例,给出了上述各参数的具体数值。

关键词: 激光感生荧光, 荧光声共振效应, CDCl_3 , 声速。

一、引 言

近年来广泛地使用激光感生荧光技术研究多原子分子的振动弛豫、多光子吸收和多光子离解过程,这些研究与激光分离同位素、激光化学的应用有密切关系^[1~3]。

用激光感生荧光技术研究多原子分子的多光子吸收和多光子离解,经常使用强激光辐照吸收系数很大的气体样品,如 SF_6 ^[4], CDF_3 ^[5], CDCl_3 ^[6] 等,在吸收池中会产生明显的声振荡现象。为了减小这种光声振荡的干扰,有人提出采用带有布儒斯特角窗口的吸收池^[7]。

本文在研究 CDCl_3 的多光子吸收和振动能量转移机构的实验中,观察到了这种激光感生荧光的光声效应。发现通过研究荧光振荡信号的周期和包络可以确定介质中的一系列物理参量。

二、实验描述

荧光声共振的实验装置如图1所示。光栅选支 TEA CO_2 激光器输出的单支 10P(48) 谱线,其波长为 $10.91\ \mu\text{m}$, 脉冲宽度 90 ns, 经能量调节衰减片和光阑,以直径 3.37 mm 的平行光束注入到吸收池中。吸收池由硬质玻璃管制成,内径 27 mm, 长 150 mm, 两端用 NaCl 光学晶体平面密封。在池的中部侧面有供荧光探测的 NaCl 窗口。吸收池的侧面接有装样品(CDCl_3)的细管,用无油活塞密封。在真空系统上,抽空到 10^{-6} Torr 后,向吸收池充入需要压强(如 5 Torr)的 CDCl_3 , 然后用液氮将 CDCl_3 冷冻到细管中,关闭活塞,并从真空系统取下。

收稿日期: 1990年9月6日; 收到修改稿日期: 1990年10月31日

* 本项目得到第三世界科学院的支持

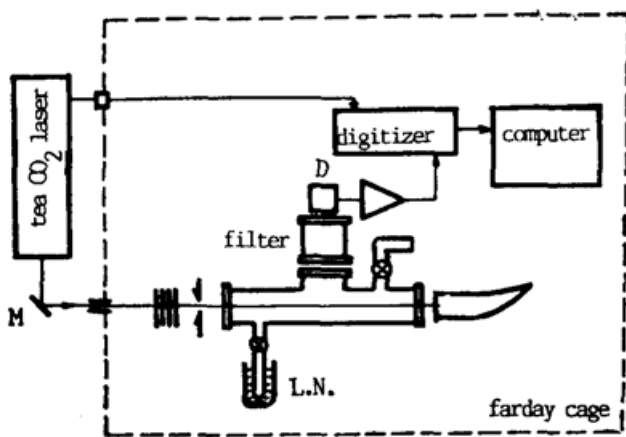


Fig. 1 Experimental set-up for fluorescence acoustic resonance

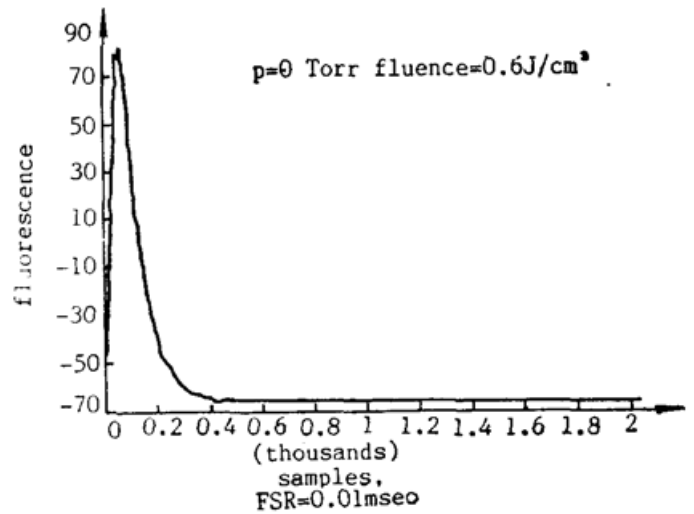


Fig. 2 Laser scattering signal when the sample cell is in vacuum condition. FSR=0.01 ms means that the time of Fast Sweep Rang (0~1) is 0.01 msec

首先观察真空状态下的激光散射信号，如图 2 所示。这是一个脉冲宽度小于 $2\mu s$ 的信号。然后打开样品活塞，于是 $CDCl_3$ 按预期的压强充满吸收池。用经过标定的 CaF_2 衰减片调节 CO_2 激光能量，使注入到池中的光通量远低于 $CDCl_3$ 多光子离解的阈值通量。一般使用 $\sim 0.7 J/cm^2$ ，离解的阈值通量为 $4\sim 75 J/cm^2$ ^[8]。为防止激光散射进入到 $HgCdTe$ 探测器，用长 3cm，直径 2cm 的滤光池，其中充 500 Torr 的 CH_2F_2 气体作滤光器。荧光信号经 Tektronix 7A22 型直流耦合高增益差分放大器 and Biomation 8100 瞬态记录仪数字化，送入微机做取样平均和数据处理。

三、结果和分析

图 3 至图 6 是对 300 个脉冲平均后的信号。在激光脉冲后 $2\mu s$ 开始记录，以消除激光

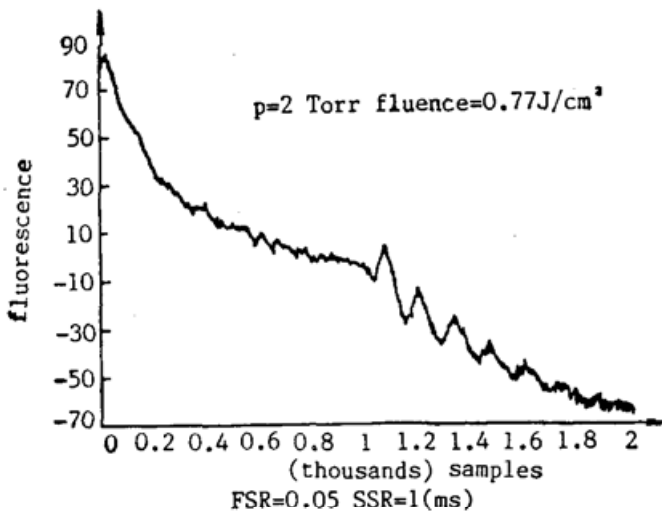


Fig. 3 Fluorescence signal recorded with two time bases. Time of FSR (0~1) is 0.05 ms. Time of SSR (Slow Sweep Rang) is 1ms. Fluorescence acoustic resonance is obvious

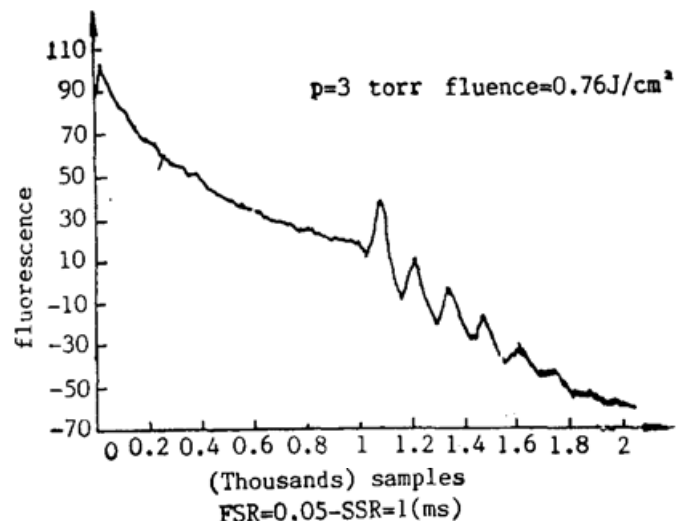


Fig. 4 Signal of fluorescence acoustic resonance for P ($CDCl_3$) = 3 Torr

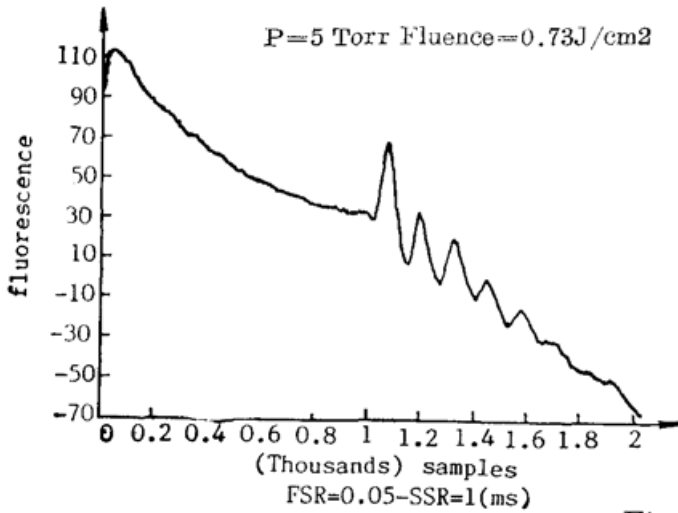


Fig. 5 Signal of fluorescence acoustic resonance for P(CDCl₃) = 5 Torr

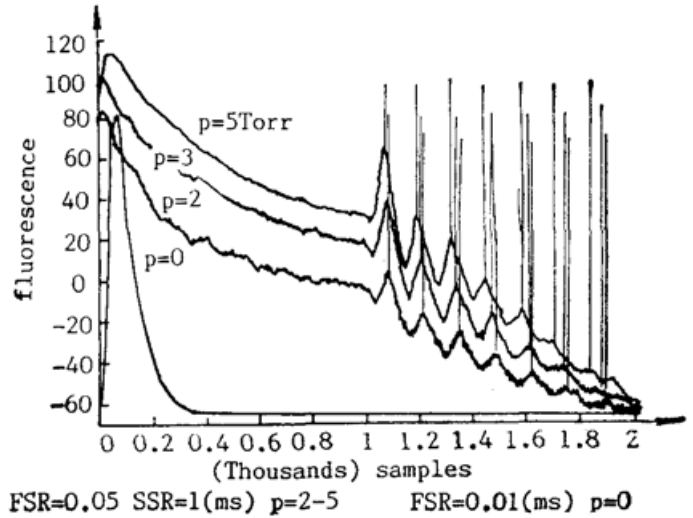


Fig. 6 For comparing, the curves in Fig. 2, 3, 4, 5 are plotted together. There is a little displace of the periodic signals for fluorescence acoustic resonance, because the velocities of sound have a little change with pressure

散射的影响。图中的不连续性是因采用了两种不同的取样速率(因而是不同的扫描时间),这样做能更清楚地看出信号是由快弛豫和慢弛豫两部分组成。用指数函数拟合方法,可以确定由快弛豫部分表示的振动-平动(V-T)弛豫时间^[9,10],和慢弛豫部分表示的声学性质。本文只研究后者。

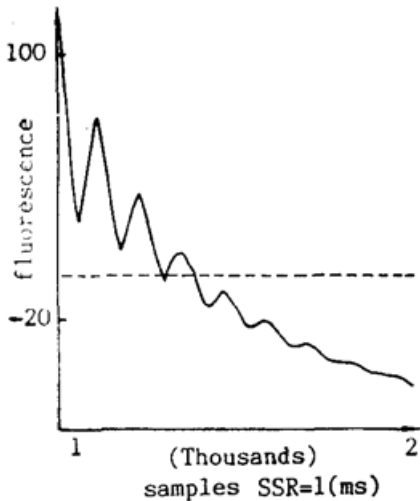


Fig. 7 The fit curve for fluorescence acoustic resonance experimental signal of P(CDCl₃) = 5 Torr (Fig. 5)

荧光声共振效应的物理过程如下。脉冲宽度为 90 ns 的单支 10P(48)TEA CO₂ 激光辐照吸收池中的 CDCl₃ 气体,引起 CDCl₃ ν₄ 模跃迁至上振动能级,当分子从上振动能态向基态跃迁时,产生 10.94 μm 的荧光。在 CDCl₃ 吸收激光的时候,产生光声效应。如果吸收池设计得合适,可以使声波在吸收池中形成共振。从管壁反射回来的声波再次增高了中心区的密度,使荧光强度再次达到极值。这样的荧光强度振荡现象就是荧光声共振效应。

这种效应与光声效应不同。荧光声共振效应是通过荧光信号而不是声信号的探测来研究分子的能量转移性质的, 荧光信号的周期由吸收池声共振条件决定。而光声效应是用拾音器探测声信号,声信号的周期由外部光源调制决定。

荧光声共振效应可以用稳态声波方程描述。在柱坐标系中,带有阻尼的波动方程为

$$\nabla^2 P(r, \varphi, z, t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 P(r, \varphi, z, t)}{\partial t^2} = h \frac{\partial P(r, \varphi, z, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

经分离变数,得到解

$$P(r, \varphi, z, t) = B \cos(m\varphi) \cos\left(\frac{k\pi}{L}z\right) J_m\left(\frac{\alpha_{mn}\pi}{R}r\right) \cdot \exp\left(-\frac{h v^2}{2}t\right) \exp(-i\omega t - C) + D, \quad (2)$$

式中 k、m、n 分别为纵向、方位和径向的声波模数, J_m(α_{mn}πr/R) 是第 m 阶贝塞尔函数。h 是

阻尼因子, ω 是声波圆频率, B, C, D 为待定常数。声波共振频率为

$$f_{m,n,k} = \frac{v}{2} \sqrt{\left(\frac{k}{L}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_{mn}}{R}\right)^2}, \quad (3)$$

式中 L 和 R 为吸收池的长度和管半径。 α_{mn} 是方程 $dJ_m/dr|_{r=R}=0$ 的第 n 个根。低阶模的 α_{mn} 值是: $\alpha_{01}=1.226$, $\alpha_{10}=0.589$, v 为声速。由于考虑的是固定位置的荧光强度随时间的变化。荧光强度的变化与介质密度的变化成正比, 因此也与声压成正比。这样可以把荧光强度的时间函数写成

$$I(t) = A \exp(-\beta_1 t) + B \exp(-\beta_2 t) \sin(\omega t + C) + D, \quad (4)$$

式中 $A, B, C, D, \beta_1, \beta_2$ 是待定常数。 β_1 是慢弛豫速率, 反映热量的扩散和动量的转移^[11], β_2 是声波衰减速率, 反映介质对声波的吸收。用表达式(4)和实验曲线(图5)拟合, 得到各常数值为 $A=144$, $B=44$, $C=\pi/2$, $D=-65$, $\beta_1=2(\text{ms})^{-1}$, $\beta_2=4.3(\text{ms})^{-1}$ 并测得 $\omega=(2\pi/T)=5.02 \times 10^4 \text{ Hz}$ 。拟合曲线如图7所示。以后要用的主要有两个值

$$\left. \begin{aligned} \beta_2 &= 4.3(\text{ms})^{-1}, \\ \omega &= 5.02 \times 10^4 \text{ Hz}_0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

四、物理参数的确定

1. 声速

圆筒形吸收池的声学共振频率由(3)式给出。由于纵向和方位的高阶声模都有高损失, 通常保持振荡的是 $m=0, k=0, n=1$ 的声模^[12], 因此得到 CDCl_3 介质中的声速

$$v = \frac{\omega R}{\pi \alpha_{01}} = 1.76 \times 10^4 \text{ cm/sec}_0 \quad (6)$$

这与 CHCl_3 气体中的声速 $v = 1.71 \times 10^4 \text{ cm sec}^{-1}$ ^[13] 和 SF_6 中的声速 $v = 1.7 \times 10^4 \text{ cm sec}^{-1}$ ^[14], 有相近的值。

由图6可见, 不同气体压强时, 荧光声共振的周期略有不同, 相应的声速也不同。结果如表1所示。对于非理想气体, 声速与气压满足下面关系

$$v^2 = \gamma(RT + 2BP)/M, \quad (7)$$

式中 γ 是比热比, R 是气体常数, M 是克分子量, P 是气压, B 是第二维里系数。由(7)式推出

$$B = \frac{M(v_1^2 - v_2^2)}{2\gamma(P_1 - P_2)}_0 \quad (8)$$

对 CDCl_3 气体, 得到 $B = 3.9 \times 10^5 \text{ cm}^3$ 。

2. 声吸收系数

考虑到气体的粘滞性、热导性和分子内模损耗, 声吸收系数由三部分组成^[15]

Table 1 The sound velocity vs. pressure in CDCl_3

$P(\text{Torr})$	$V(\text{cm/sec})$
5	1.76×10^4
3	1.71×10^4
2	1.67×10^4

$$\alpha = \alpha_\eta + \alpha_x + \alpha_v, \quad (9)$$

$$\alpha_\eta = \frac{2\omega^2\eta}{3\rho v^3}, \quad (10)$$

$$\alpha_x = \frac{\omega^2(\gamma-1)\kappa}{2\rho v^3 C_p}, \quad (11)$$

$$\alpha_v = \frac{\omega^2(\gamma-1)^2}{4\rho v^3 k} \sum_n t_n F_n, \quad (12)$$

从分子运动论观点看,粘滞性和热导性都来自分子的扩散,因此,用分子自由程 l 表示,粘滞系数和热导率分别为

$$\eta = \frac{\rho v l}{\sqrt{\gamma}}, \quad (13)$$

$$\kappa = 1.6 \frac{\rho v C_p l}{\sqrt{\gamma}}, \quad (14)$$

式中 ρ 为密度, v 为声速, C_p 为定压比热。以无量纲的吸收参量 $\lambda\alpha$ 表示,得

$$\lambda\alpha_\eta = \frac{4\pi\omega l}{3\sqrt{\gamma}v}, \quad (15)$$

$$\lambda\alpha_x = \frac{\pi(\gamma-1)\omega l}{\gamma\sqrt{\gamma}v}, \quad (16)$$

$$\lambda\alpha_v = \frac{\pi(\gamma-1)^2\omega}{2\gamma} \sum_n t_n F_n, \quad (17)$$

式中 λ 是声波波长, t_n 是第 n 个振动能级的弛豫时间, F_n 是比热函数

$$F_n = \left[\frac{T_n/T}{\exp(T_n/T) - 1} \right]^2 \exp(T/T_n), \quad (18)$$

式中 T_n 为第 n 个振动能级的德拜温度。对 CDCl_3 n 个较低振动能级的德拜温度如表 2 所示。由 (15)~(17) 式得 $(\alpha_\eta/\alpha_x) \simeq 5$, $(\alpha_\eta/\alpha_v) \simeq 10^{-2}$, 因此与 α_v 相比, α_η 和 α_x 都可忽略。

Table 2. The values of Debye temperature and the specific heat function for some simple harmonic vibration modes of CDCl_3

n	T_n	F_n
6	372.3 K	0.89
3	520.8 K	0.79
2	944.0 K	0.48
5	1070.5 K	0.40
4	1315.1 K	0.26

(4) 式中声波随时间的衰减可转换成随距离的衰减。事实上,随时间的衰减 $p = p_0 \exp(-\beta_2 t)$ 表示由本地分子引起的衰减;随距离的衰减 $p = p_0 \exp(-\alpha x)$ 表示由路径上的分子引起的衰减。如果分子体系是均匀的,当 $x = vt$ 时,有声吸收系数

$$\alpha = \frac{\beta_2}{v}, \quad (19)$$

当 $P = 5 \text{ Torr}$ 时,得 $\alpha \simeq \alpha_v = 2.44 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 或 $\alpha = 4.88 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ 或 $\alpha = 37.1 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ 。为比较起见,给出声波经典吸收系数 $\alpha_{\text{cl}} = 13.6 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, 氧气在 43 MHz 时, $\alpha =$

$27.8 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ^[16], 且多原子分子一般要比双原子分子有更高的吸收系数。

3. 弛豫时间

CDCl_3 分子的较低振动能级的弛豫时间可以用(17)式估算。由于比热函数 F_n 在 0.26~0.89 之间, 可以得到各振动能级的弛豫时间 t_n 在 0.3~0.1 ms, 这与实验测得的振动弛豫时间 0.23 ms 比较接近。

4. 粘滞系数 η 和热导率 κ

用公式(13)、(14)可确定 CDCl_3 的粘滞系数 η 和热导率 κ 。其中分子自由程 l 可用下式计算

$$l = (\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_p)^{-1}, \quad (20)$$

σ 为等效分子直径, 对 CDCl_3 , $\sigma \cong 5.43 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 。 n_p 为在压强 p 时的分子密度, 对于 $p = 5 \text{ Torr}$, 得 $n_p = 1.76 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 于是得 $l = 4.33 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 当 $\omega = 5.02 \times 10^4 \text{ Hz}$, $\gamma = 1.3$ 时, 得 $\eta = 2.35 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。

由(13)、(14)式得热导率

$$\kappa = 1.6 C_p \eta_0 \quad (21)$$

对 CDCl_3 , 定压比热 $C_p = 17.2 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $C_p = 6.05 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{sec}^{-2}$ 。因此得 CDCl_3 的热导率 $\kappa = 2.28 \times 10^3 \text{ cm} \cdot \text{g} \cdot \text{deg} \cdot \text{sec}^3$ 。

五、结 束 语

看来, 激光感生荧光中的共振光声效应, 也和其他许多效应一样, 具有两重性, 既有干扰荧光信号观察的一面, 因此要尽量消除它; 也有携带物理信息的一面, 因而可利用它测量更多的物理参量, 如声速, 第二维里系数, 声吸收系数, 分子内模弛豫时间, 粘滞系数, 热导率等。并以 CDCl_3 为例, 给出了利用荧光共振效应确定上述物理参量的理论公式和具体数值。

感谢 E. M. Alonso, R. J. D'Angelo 和李颖峰在工作中给予的诚恳帮助。

参 考 文 献

- [1] N. Blombergen *et al.*; *Laser Induced Processes in Molecules*, K. L. Kompa, S. D. Smith, Eds., (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [2] W. C. Danen, J. C. Jang; *Laser Induced Chemical Processes*, J. I. Steinfeld Ed., (Plenum, New York, 1981).
- [3] V. S. Letokhov; *Nonlinear Laser Chemistry*, F. P. Schafer Ed., (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [4] M. L. Azcarate, E. J. Quel; *Appl. Phys.*, 1988, **B47**, No. 3 (Nov), 239~242.
- [5] E. M. Alonso, R. J. D'Angelo, E. J. Quel; *Appl. Phys.*, 1988, **B47**, No. 3 (Nov), 233~237.
- [6] I. Burak *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, No. 9 (Nov), 3632~3634.
- [7] R. D. Bates *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, No. 9 (Nov), 3621~3631.
- [8] I. P. Herman *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, No. 4 (Aug), 1789~1794.
- [9] G. Koren *et al.*; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1980, **QE-16**, No. 12 (Dec), 1380~1387.
- [10] E. M. Alonso *et al.*; *Opt Commun.*, 1988, **63**, No. 4 (Oct), 265~270.
- [11] R. D. Bates *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, No. 10 (Nov), 4174~4190.

- [12] G. A. West *et al.*; *Rev. Sci. Instrum.*, 1983, **54**, No. 7 (July), 797~817.
[13] R. C. Weast Ed.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics (58th)*, (CRC Press Inc., Cleveland, 1978) E47.
[14] S. L. Chin *et al.*; *Appl. Opt.*, 1982, **21**, No. 1 (Jan), 65~68.
[15] P. M. Morse, K. U. Ingard; *Theoretical Acoustic*, (Mc Graw-Hill, New York, 1968), Chapter 6.
[16] T. L. Cottrell, J. C. McCoubrey; *Molecular Energy Transfer in Gases*, (Butterworths, London, 1961), 46~49.

Resonant photoacoustic effect in laser induced fluorescence

FU ENSHENG

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

M. L. AZCARTE, R. F. ALVAREZ AND E. J. QUEL

(Ceilap, Citefa-conicet, Zufriategui 4380, 1603-V. Martelli, Argentina)

(Received 6 September 1990; revised 31 October 1990)

Abstract

The resonant photoacoustic effect in laser induced fluorescence (abbreviated as fluorescence acoustic resonance effect) of ODCl_3 is described. The difference of this effect from general photoacoustic effect is pointed out. The theoretical formulae of physical parameters, such as the sound velocity, the second virial coefficient, the sound absorption coefficient. The relaxation times of molecule inner modes, the viscosity coefficient, and the thermal conductivity coefficient, which could be determined using the fluorescence acoustic resonance effect are given. As an example, the specific values of the above mentioned physical parameters for ODCl_3 are shown.

Key words: laser induced fluorescence, fluorescence acoustic resonance effect, ODCl_3 , sound velocity.