

液体的脉冲差分光声喇曼光谱*

唐志列** 司徒达 梁瑞生

(华南师范大学物理系, 广州 510631)

提 要

采用脉冲光声方法测量了各种有机和无机液体的受激喇曼光谱,探讨了影响这种光谱技术灵敏度的主要原因,即来自线性吸收信号的干扰,并进一步采用一种改进的方法——差分方法,消除了线性光声信号的影响,可以测量到比较弱的喇曼谱线以及浓度比较低的物质的喇曼光谱,并探讨了这种技术在痕量物质测量以及探测环境污染物质等领域中的应用前景.

关键词 光声喇曼光谱.

1 引 言

Barrett^[1]和 Tam^[2]等人首先用光声方法测量到气体和液体的受激喇曼光谱,但这些方法的灵敏度还比较低,只能测量比较强的喇曼谱线,为了发展这种光谱技术,采用了一种改进的方法——差分方法,有效地消除了背景信号(线性吸收信号)的影响,提高了光声喇曼光谱的探测灵敏度(5倍以上),基本上消除了线性光声信号引起的频移和谱线加宽,这对发展光声喇曼光谱技术的实际应用是很有意义的.

2 实验研究

2.1 实验装置及实验方法

液体的脉冲差分光声喇曼光谱实验装置如图1所示.实验使用的光源是一台JDG-D型YAG倍频泵浦染料激光器,染料是Rh-6G,波长从550 nm到580 nm连续可调,单个激光脉冲能量为1 mJ,脉宽约70 ns,激光线宽为0.005 nm~0.01 nm,从KDP₃倍频晶体输出的0.53 μm激光的能量为2 mJ,激光器的脉冲重复频率为1 Hz.

实验中,以0.53 μm的输出激光作为泵浦光 I_P ,以染料激光作为斯托克斯光 I_S ,经一块可调分束比的分束镜BS分束之后,分为 x 轴方向的 I_{P1} 和 I_{S1} 以及 y 轴方向的 I_{P2} 和 I_{S2} , I_{P1} 、 I_{S1} 和 I_{P2} 、 I_{S2} 均严格同轴,并分别经会聚透镜 L_3 、 L_4 (焦距 f 均为15 cm)分别聚焦到光声池 A_1 、 A_2 的中心.因为焦点上的能量密度很高,可以产生非线性效应.调节分束镜BS的分束比,使 A_1 产生非线性效应, A_2 不产生非线性效应而仅有线性吸收信号(A_2 与 A_1 池的信号形状一样,只是信号幅度不同).从光声池 A_1 和 A_2 出来的信号分别由两个前置放大器放大后输送到SR250

收稿日期:1991年6月7日;收到修改稿日期:1991年10月23日

* 国家自然科学基金资助项目.

** 现通讯地址:云南省教育学院物理系,昆明 650031.

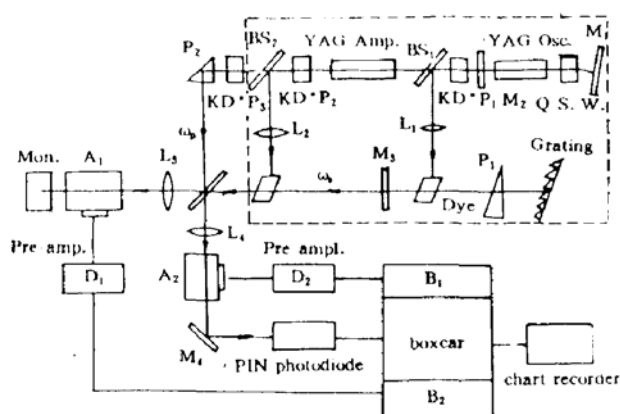


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental arrangement for observing pulsed differential PARS signal in liquid samples

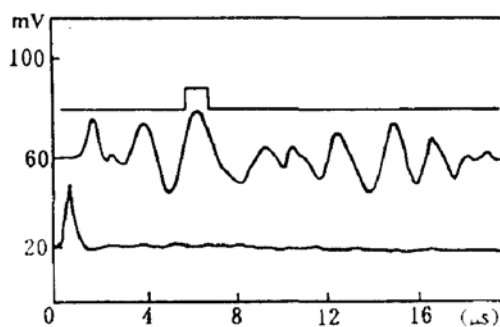


Fig. 2 The oscillogram of the laser pulse (lower trace), photoacoustic signal (middle trace), and Boxcar gate (upper trace)

型快速门控 Boxcar 平均器 B_1 和 B_2 (门的同步触发信号由光电二极管 D 提供, 门的宽度从 2 ns 到 15 ms 连续可调, 门的延迟时间从几个 ns 到 100 ms 连续可调). 选择好门的宽度和延迟时间, 使它既能落在光声信号的最大值位置, 又能避开激光电源的电干扰, 光声信号及门的位置和宽度用 100 MHz 的 PM3266 型示波器来观察, 波形如图 2 所示.

把从 Boxcar B_1 和 B_2 出来的信号输送到 SR235 型模拟处理器处理, 选择 $(B_1 - B_2)$ 输出. 这样就得到了从两个光声池出来的差分信号. 细心调节前置放大器的放大倍数, 使 $(B_1 - B_2)$ 输出为零, 然后慢慢扫描染料激光波长, 当 $(\omega_p - \omega_s)$ 等于喇曼共振频率时, $(B_1 - B_2)$ 输出出现峰值, 这是因为 A_1 池产生受激喇曼增益, 而 A_2 池没有产生受激喇曼增益的结果. 波长用 WDF-1 型单色仪读出.

2.2 光声池的设计

光声池有共振池和非共振池两种, 它们包括池体和传感器两部分, 对非共振池来说, 传感器是光声池中最关键部分, 它的灵敏度直接决定了光声池的灵敏度. 用 PZT 要比微音器灵敏 1~2 个数量级, 这是因为: “液-固” 或者 “固-固” 之间声波耦合系数要比 “气-液” 之间的耦合系数大得多 (约 4 个数量级)^[3], 此外, PZT 响应频率比微音器大得多. 本文采用频谱分析测量了所设计的 PZT 传感器的响应频率在 130 kHz 左右, 所以特别适合于脉冲光声信号的探测. 设计的光声池灵敏度为 $460 \times 10^{-6} \text{ V/Pa}$.

3 实验结果及分析讨论和结论

图 3 是非共振光声信号, 即线性吸收信号, 经前置放大器放大后约有 20 mV 的量级, 图 4 是发生喇曼共振时的光声信号, 经前置放大器放大后约有 40 mV 的量级. 比较图 3 和图 4 可见, 当发生喇曼共振时, 光声信号显著增大, 但是背景噪声 (即线性吸收信号) 很大, 信噪比约 2 : 1, 而且喇曼共振信号与线性吸收信号是同步的, 对传感器来说, 它无法区分是来自线性吸收信号的贡献还是来自喇曼共振信号的贡献, 所以无法通过调节门的位置来去掉这种背景信号的干扰, 对那些比较弱的喇曼谱线, 会被线性吸收信号所淹没而无法被检测出来, 因而降低了光谱探测灵敏度. 另外, 线性吸收信号还会引起光声喇曼谱的频移和谱线加宽, 这是因为: 当线性吸收峰的位置与喇曼共振的峰值位置比较靠近时 (但不重叠), 叠加的光声信号的峰值产生了频移, 谱线也加宽了, 降低了光声喇曼光谱技术的光谱分辨率.

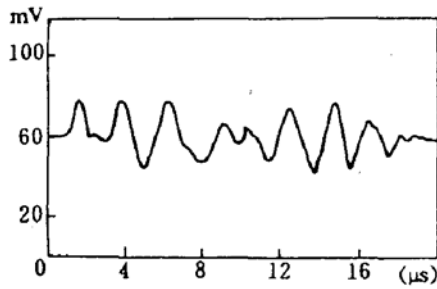


Fig. 3 The oscillogram of the nonresonant acoustic signal (linear absorption signal)

图 5 是示波器上显示的差分信号,图中上面曲线图是发生喇曼共振时的差分信号,约有 20 mV. 如果将染料激光频率调离喇曼共振频率时,共振信号消失,如图中下面曲线所示,很明显,当非共振时,由两个光声池 A_1 和 A_2 所产生的线性光声信号基本上相互抵消,约有 2 mV 的背景噪声. 信噪比约 10 : 1,比光声喇曼光谱的信噪比提高了 5 倍. 另外,差分光声喇曼光谱还基本上消除了由线性吸收峰而引起的频移和谱线加宽,因为叠加的光声信号中去掉了线性吸收信号以后,光声信号的最大值将自动回复到喇曼共振的峰值位置上.

图 6~图 9 是在已调整和测试好的装置上,从 Boxcar 上测量到的各种有机和无机液体的光声喇曼光谱,其中图 6 和图 7 是甲苯和丙酮的光声喇曼光谱,由图可见,除谱线略为加宽(主要原因是热的弛豫过程以及线性吸收信号的影响,对光声技术来说,这种影响是不能完全消除的)以及个别较强谱线的相对强度略有差别(原因是对于那些较强谱线来说, A_2 池也可能产生了非线性效应).

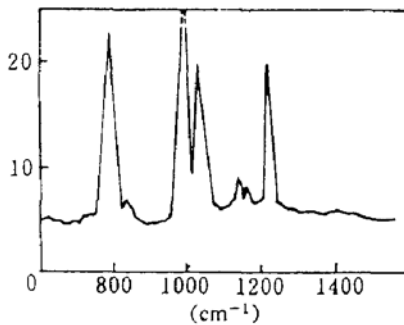


Fig. 6 The PARS spectrum of methyl benzent

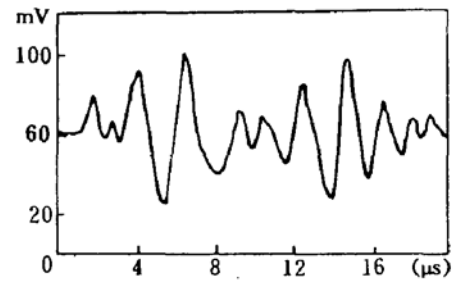


Fig. 4 The oscillogram of the Raman resonant photoacoustic signal

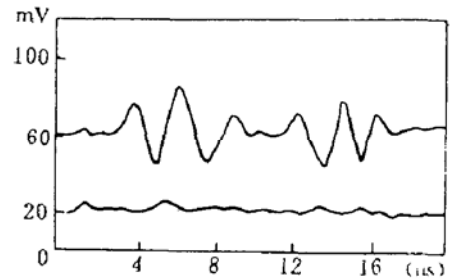


Fig. 5 The oscillogram of differential PA signal of Raman resonant (upper trace) and nonresonant differential PA signal(lower trace)

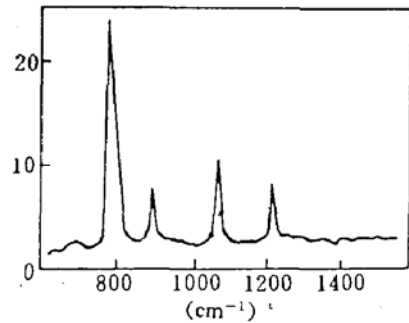
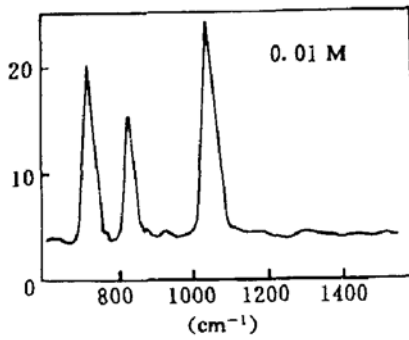
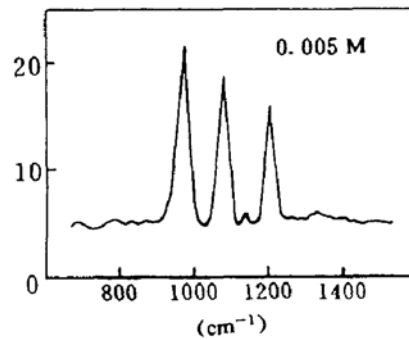


Fig. 7 The PARS spectrum of acetone

图 8 和图 9 是在稀释的溶液中测量到的无机液体的光声喇曼光谱,其中图 8 是 0.01 M KNO_3 溶液中 NO_3^- 的喇曼光谱,信号约 20 mV,噪声约 2 mV,信噪比约 10 : 1,可以测量到最低浓度为 10^{-3} M(此时信噪比约 1 : 1). 图 9 是 0.005 M Na_3PO_4 溶液中 PO_4^{3-} 的喇曼光谱,信号约 20 mV,噪声约 2 mV,信噪比约 10 : 1,可以测量到最低浓度为 10^{-4} M(信噪比约 1 : 1).

此外,实验还对光声喇曼光谱、差分光声喇曼光谱与受激喇曼增益光谱作了比较,光声喇曼光谱的灵敏度明显高于(2 倍以上)受激喇曼光谱,差分光声喇曼光谱的灵敏度比光声喇曼光谱高 5 倍以上.

Fig. 8 The PARS spectrum of NO_3^- Fig. 9 The PARS spectrum PO_4^{3-}

总结 实验表明:用光声方法来探测受激喇曼增益光谱是一种十分有效的光谱方法,它具有高灵敏度、高分辨率和没有光学背景等特点,与其它相干喇曼光谱相比,它完全消除了瑞利散射、布里渊散射和非共振喇曼散射等背景信号的干扰,这是光声喇曼光谱技术的突出优点.

影响光声喇曼技术探测灵敏度的主要障碍是线性吸收信号的干扰,采用差分方法可以有效地消除这些干扰,提高了光声喇曼光谱技术的探测灵敏度和光谱分辨率.

这种光谱技术对试样的制备要求比较简单,而且可探测到浓度很低的物质的喇曼光谱,因而可用于污染物质的测量以及混合物质的成份分析等领域.

参 考 文 献

- [1] J. J. Barrett, M. J. Berry, Photoacoustic Raman spectroscopy (PARS) using cw laser sources. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**(2):144
- [2] C. K. N. Patel, A. C. Tam, Optoacoustic Raman gain spectroscopy of liquids, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**(11): 760
- [3] D. R. Siebert, G. A. West, J. J. Barrett, Gaseous trace analysis using pulsed photoacoustic Raman spectroscopy, *Appl. Opt.*, 1980, **19**(1):53
- [4] C. K. N. Patel, A. C. Tam, Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter, *Rev. Mod. Phys.*, 1981, **53** (3):517

Pulsed differential PARS of liquid

TANG Zhelie SITU Da LIANG Ruisheng

(Department of Physics, South China Normal University, Guangzhou, 510631)

(Received 7 June 1991; revised 23 October 1991)

Abstract

Nonlinear Raman spectrum of various of liquids is detected by using pulsed photoacoustic method. The cause of limiting the detect sensitivity of PARS technique, mainly due to linear absorption, is discussed. Furthermore, an improvement method, differential method, is used to eliminate the disturbance from linear absorption. The detect sensitivity of PARS technique is increased, so that the Raman spectrum of low concentration matter and the weakline of Raman spectrum can be detected. The probability of using differential PARS technique to detect contaminant is discussed.

Key words photoacoustic Raman spectroscopy (PARS).