

近红外波段 CO₂ 分子弛豫动力学效应对光声信号的影响

李劲松¹, 刘 轲¹, 张为俊¹, 陈卫东², 高晓明¹

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031
2. 法国滨海大学大气物理化学实验室, 法国 敦克尔克 59140

摘 要 介绍了一种基于低功率的分布反馈式(DFB)半导体激光器和自行设计的一阶纵向共振光声池构成的共振光声光谱测量系统。该系统具有结构简单、操作方便、价格低廉等优点。通过对光声池的性能进行的研究, 实验研究和理论分析具有很好的一致性; 系统地研究了近红外 1.573 μm 附近分子弛豫效应对光声探测 CO₂ 信号的影响, 并给出了相应的理论分析, 表明利用分子弛豫效应可有效地提高系统探测灵敏度。

关键词 近红外可调谐二极管激光; 共振光声光谱; CO₂ 探测; 分子弛豫效应

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-1953-05

引 言

光声光谱是以光声效应为基础的高灵敏和高动态范围的光谱技术, 属于光热光谱的范畴。光声效应是由美国著名科学家 Bell 于 1880 年发现的^[1], 而光声光谱技术就是在物质的光声效应基础上发展起来的, 但是在此后很长的一段时间内, 由于各方面检测设备的缺乏, 光声光谱法一直未能得到很好的发展。直到 1968 年, Kerr^[2] 等才首次报道了利用激光光声光谱法测量气体的弱吸收, 1971 年, Kreuzer^[3] 从理论上分析了利用激光光源和高灵敏度微音器会使光声光谱法探测气体分子浓度的极限达到 10⁻¹³ 量级。由于光声信号正比于入射光的光功率, 所以高功率(W 量级)气体激光器(CO 和 CO₂ 激光)尽管存在着体积大、代价高、操作复杂, 线性调谐等缺点, 但其输出的中红外波长覆盖着许多分子的强特征吸收, 在光声光谱技术上得到了广泛的应用, 且探测极限可达到 ng·mL⁻¹~pg·mL⁻¹ 量级^[4, 5]。

近年来, 窄线宽可调谐二极管激光随着光通讯的要求而得到了快速的发展, 近红外波段位于气体分子的泛频和复合频吸收带, 分子的吸收要比中红外谱线强度弱 2~3 个数量级, 并且激光功率也较低(典型值<20 mW), 但其具有体积小、价格低、寿命长、线宽窄和易于光纤耦合等优点, 在新型的光谱分析仪中得到广泛应用。基于可调谐二极管激光光声光谱(TDLPAS)技术相比于传统的长程吸收光谱(TDLAS)技术^[6]和新型的衰荡吸收光谱(CRDS)^[7]或腔增强吸收光谱(CEAS)技术^[8], 有其自身独特的优点, 以小型的光声

池代替了大体积的长光程吸收池; 光声探测器(微音器)对波长的无选择性, 避免了使用高反射率腔镜的昂贵代价和对激光波长范围的依赖性。此外, W 量级掺铒光纤功率放大器的出现, 以及声共振、多通、差分、腔增强或内腔技术的使用, 使光声光谱技术在光谱分析、大气研究、环境监测、医疗诊断及工业处理控制和国家安全等方面的应用得到了充分的肯定。随着半导体激光器和半导体微机械技术的发展, TDL-PAS 气体探测系统在小型化、便携式方向表现出不可替代的地位。

本文利用低功率的 DFB 型半导体二极管激光器作为激发光源, 结合自行设计的共振型光声池建立了一套共振光声光谱测量系统。利用该装置研究了近红外波段(1.573 μm 附近)分子弛豫效应对 CO₂ 分子的光声探测信号强度的影响, 并作了相应的理论分析。

1 光声光谱基本原理

光声光谱的基本原理很多文献都有过详细的叙述^[9, 10], 可简要的概括为: 当分子受到调制或脉冲光照射时, 全部或部分的吸收光能量, 样品分子被激发至高能级, 分子间的相互碰撞使一部分受激分子通过无辐射碰撞弛豫过程而返回基态, 从而激发能弛豫为平动能, 引起腔内样品气体温度的升高, 由此产生热效应。光声光谱技术就是通过测量样品由于温度的变化而产生的压力波(即声波), 从而实现对样品的光学、热学、声学以及其他性质的测量。

光声信号强度 $S(V)$ 可表达为:

收稿日期: 2007-10-06, 修订日期: 2008-01-12

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2006AA06Z237)资助

作者简介: 李劲松, 1980 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: xmgao@aiofm.ac.cn

$$S = S_m P_L C_{\text{cell}} N_{\text{tot}} c_m \sigma \quad (1)$$

式中: S_m ($\text{mV} \cdot \text{Pa}^{-1}$) 为微音器的灵敏度; P_L (W) 为激光功率; C_{cell} ($\text{Pa} \cdot (\text{cm}^{-1} \cdot \text{W})^{-1}$) 为光声池响应常数; N_{tot} 为分子数密度常数; c_m 和 σ 分别为被分析物的浓度和吸收截面。光声信号强度正比于入射光功率, 因而光声探测痕量气体的灵敏度很大程度上取决于光源光功率的获得。光声池响应常数是一个与光声池本身几何参数, 测量条件等有关的量; 通常实验中可通过已知分子的吸收特性和确定的浓度值来标定。

实验中由于各种低频噪声(电噪声、环境噪声等)的干扰, 实际多采用共振型光声池, 除了能有效的抑制 $1/f$ 噪声外, 光声池的共振增强特性可很好的提高系统灵敏度。圆柱形声共振器的共振频率理论表达式为:

$$\omega_j = 2\pi f_{mk} = \pi \sqrt{\left(\frac{\alpha_{nm}}{R_C}\right)^2 + \left(\frac{k}{L_{\text{eff}}}\right)^2} \quad (2)$$

其中气体介质中的声速 $c = \sqrt{\gamma RT/M}$, 理想气体常数 $R = 8.314$, 光声池内样品的温度为 T , 系数 $j = (n, m, k)$ 依次对应着径向、角向和纵向共振模式数, α_{nm} 为第一类 m 阶 Bessel 函数第 n 个零值除以 π , 其最初几个值可参考文献 [11]。由于声共振器设计时两端边缘效应的存在, 通常以其有效长度 $L_{\text{eff}} = L_C + \frac{16}{\pi} R_C$ 来代替其几何长度 L_C 。共振型光声池响应常数可表示为:

$$C_{\text{cell}} = \frac{(\gamma - 1) Q_j L_C G}{\omega_j V_C} \quad (3)$$

式中 $\gamma = C_p/C_v$ 是气体定压和定容热容比; L_C 和 V_C 分别为声共振器的长度和体积; $\omega_j = 2\pi f_j$ 为调制频率; G 为几何结构因子; 品质因子 Q_j 通常可从实验记录的声共振轮廓获得, 即共振频率与共振轮廓振幅的 $1/\sqrt{2}$ 处带宽的比值, 定义为 $Q_j = f_j/\Delta f_{1/\sqrt{2}}$ 。实际声信号的放大过程由于各种损耗效应的存在而受到限制, 主要有面损耗和体积损耗。面损耗包括声共振器内表面的粘滞损耗、热损耗以及微音器损耗和声波在腔内障碍物上的散射损耗等, (4) 式给出了纵向模式下的理论表达式:

$$Q_j^{-1} = \frac{1}{R_C} \left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2} \left[\left(\frac{\eta}{P\pi v_j}\right)^{1/2} + (\gamma - 1) \left(\frac{\lambda M}{PC_p \pi v_j}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{2R_C}{L_C}\right) \right] \quad (4)$$

式中: P 为样品气体的压力, 粘性系数 η , 热传导率 λ , 分子质量数 M 。相比之下体积损耗一般并不重要, 主要来自于自由空间的粘滞损耗、热损耗以及多原子气体分子间的各种振动-振动、振动-转动和振动-平动弛豫损耗等 [12]。

2 实验装置

光声光谱实验装置如图 1 所示。光源为波长连续可调谐的分布反馈式(DFB)二极管激光器, 该激光器中心发射波长为 $1.573 \mu\text{m}$, 激光典型线宽为 2 MHz , 边模抑制比优于 30 dB , 因此激光发射线宽与气体的吸收线宽(GHz 以上)相比可以忽略不计。激光器的温度和电流由激光控制器(ILX Lightwave LDC-3724B)控制以调谐激光器的发射波长, 该激

光器的电流与波长的变化关系约为 $0.017 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}$, 而激光控制器的电流控制精度为 0.01 mA 。通过温度和电流控制该激光器的可调谐范围为 $6348 \sim 6364 \text{ cm}^{-1}$ 。发射激光直接耦合到一个 $2:98$ 的光纤分束器, 2% 的激光输入到波长计(Buleigh, WA-1500)作为波长校准, 98% 的激光准直后经斩波器(EG&G, Mode 197)调制沿着光声池轴心入射。光声池为硬铝材料制成, 内表面经抛光处理的圆柱形声共振器长为 100 mm , 直径为 13 mm 。为了抑制由窗片吸收入射光而产生的噪声, 声共振器两端配有长度为其一半的缓冲室。激发的声信号由 MP201 型(灵敏度: $50 \text{ mV} \cdot \text{Pa}^{-1}$) 驻极体微音器探测, 微音器置于声共振器内表面并与内壁平行, 其输出信号经前置放大器放大后输入到数字式锁相放大器(SR830), 锁相放大器以斩波器的输出信号作为参考信号解调出光声信号, 最后解调信号由基于 PC 的数据采集卡采集, 并存储到计算机作进一步分析处理。同时透射光由光功率计接收, 输入到计算机可作光谱归一化处理。实验数据的采集、分析处理及激光器的控制都由计算机控制的 LabWindows/CVI 软件来完成。

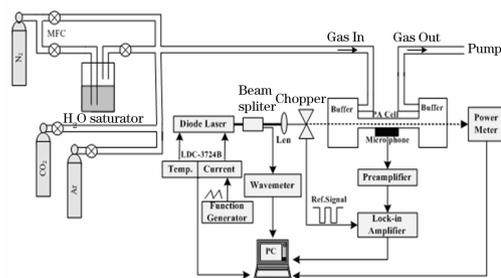


Fig. 1 Experimental arrangement for the TDLPAS measurements

3 实验结果与分析

由于 CO_2 分子在近红外波段的吸收谱线主要是其和频或泛频带, 因而吸收线的强度非常弱, 整个实验过程中要考虑避免其他分子(如 H_2O)吸收干扰。依据 Hitran2004 数据库 [13], 我们选择了 $1.573 \mu\text{m}$ 附近相对吸收较强的吸收线: 6358.654 cm^{-1} (线强为 $1.727 \times 10^{-23} \text{ cm} \cdot \text{molecular}^{-1}$), 由波长计定标知此吸收峰对应着激光器注入的温度和电流分别为 $19 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 58 mA , 此状态下激光器的平均输出功率约为 4.5 mW 。实验中通过信号发生器输出的低频锯齿波(频率为 1 Hz , 振幅为 $\pm 1 \text{ V}$, 相应于激光器波长调谐范围约 1 cm^{-1}) 输入到激光控制器实现扫描激光器的输出波长, 前置放大器的放大倍数设定在 100 倍, 带通滤波设定在 $30 \text{ Hz} \sim 30 \text{ kHz}$, 锁相放大器的时间常数和滤波阶数分别为 1 ms 和 18 dB 。

3.1 光声池的品质因子(Q 值)、频率响应特性

对于共振型光声光谱系统, 系统的性能很大程度上取决于光声池的设计精度, 所以首先必须要了解光声池的品质因子、频率响应特性等, 才能获得最佳的实验结果。室温下, 光声池内冲入一定浓度的 CO_2 样品气体, 通过程序控制信号发生器输出不同频率的方波触发斩波器, 可获得不同调制频

率与光声信号的关系曲线,即调制频率谱。图 2(a)为 1 个大气压下的共振频率谱,由 Lorentzian 曲线拟合并计算出相应的共振频率和品质因子分别为 1 458 Hz 和 28,由理论公式(2)可知此共振峰为一阶纵向模式,并具有很好的 consistency。正如理论所期望的共振条件下不仅仅光声信号强度得到 28 倍的增强,且光声光谱的信噪比要远远高于非共振条件时的情况。为了了解光声池的损耗特性,实验中我们记录了不同样品压力下的调制频率谱,同时用理论表达式(4)并对其进行拟合。图 2(b)为不同样品压力下的品质因子曲线及其理论拟合曲线,具有很好的 consistency,即体现出 $Q^{-1} \sim P^{-1/2}$ 依赖特性,进一步说明了光声池设计中面损耗的主导作用。

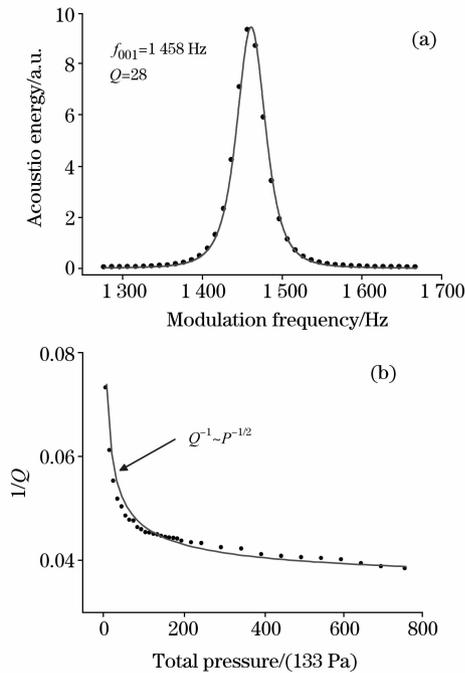


Fig. 2 First longitudinal acoustic resonance of our PA cell at 1 atm (a) and the corresponding quality factor Q as a function of different pressures (b). Circles are experimental values and the curves are the fitted results by theoretical distribution

3.2 分子弛豫效应对光声信号的影响

光声光谱相比于其他光谱技术有其本质的区别,当分子弛豫率相比于调制速率缓慢时,即 $\omega\tau \ll 1$,光声信号的产生将受到抑制。因而利用光声光谱技术探测分子浓度时不仅仅与式(1)中所描述的各个参量有关,还要受到分子弛豫过程的影响^[14, 15]。

为了研究光声探测 CO_2 分子过程中弛豫效应对光声信号的影响,实验中分别以高纯度的干燥 N_2 (99.998%), Ar (99.999%)来稀释高纯度的 CO_2 (99.99%)样品以得到不同浓度下的 CO_2 样品,另外通过玻璃容器中盛有的去离子水来过滤 N_2 ,实现 N_2 和室温下的饱和水蒸汽来稀释 CO_2 样品。由于光声池的共振频率受到分析物成分的不同而有所改变,所以整个实验过程光声池内样品总压力保持在 1 atm,且事先通过记录各种浓度下的一阶纵向调制频率谱以确定共振频

率的位置,从而使系统在最佳状态下工作,同时为了提高信噪比,每个浓度下都对信号进行 100 次的平均,最终得到各种情况下浓度校准曲线如图 3 所示。通过线性拟合得到相应的斜率,即光声信号对样品浓度的响应值:

氩气稀释: $k_1 = 8.447 \text{ nV} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})^{-1}$; 水过滤的氮气稀释: $k_2 = 4.166 \text{ nV} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})^{-1}$; 干燥的氮气稀释: $k_3 = 3.223 \text{ nV} \cdot \text{ppm}^{-1}$

实验结果表明以 Ar 作为稀释气体时光声信号明显得到增强,相比于干燥的 N_2 作为稀释气体,在 Ar 和水过滤的 N_2 作为稀释气体时光声信号增强因子分别为 2.62 和 1.29,此现象可归咎于分子的弛豫效应。Wood 等最初报道了此现象,并称之为“动力学冷却效应”^[16],紧接着好几个研究小组亦做了相关方面的报道^[17],Veres 等在 1.43 μm 附近亦观察到了同样的现象^[18]。在此我们亦同样认为由于 N_2 存在一个与被激发的 CO_2 分子近共振的亚稳态,它们之间的共振能量转移,延缓了光能量的热能化,从而抑制了弛豫效率,最终导致光声信号产生效率的降低,而 Ar 中被激发的 CO_2 分子却以相对较短的寿命通过分子间的碰撞弛豫到基态;由于水汽分子具有很强的偶极性,从而可作为一种有效的“催化剂”,促进振动能量的转化过程,最近美国 Rice 大学的 Tittle 光声研究小组在此方面做了较详细的研究^[15]。

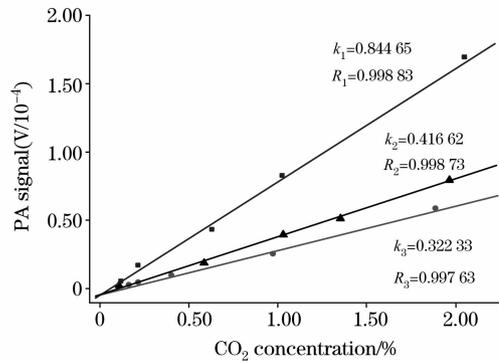


Fig. 3 PA signals as a function of CO_2 concentration buffered with argon (squares), wetted nitrogen (triangles) and dry nitrogen (circles), and the corresponding fitted calibration lines

▲: $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{CO}_2$; ●: $\text{N}_2 + \text{CO}_2$; ■: $\text{Ar} + \text{CO}_2$

此外,实验中亦发现以 Ar 作为稀释气体时除了信号得到增强外,光声光谱的噪声水平要明显低于以干燥 N_2 稀释时的情况。图 4 为实验获得的相同 1%浓度不同稀释气体下 6 358.654 cm^{-1} 附近的 CO_2 光声光谱,计算的信噪比分别为 41.7(3 σ)和 9.2(3 σ),从而得到信噪比增强因子约为 4.53 倍,此现象可能归因于热动力学现象,即与分子的布朗运动和热机械噪声等有关。因此,在利用光声光谱技术探测痕量气体时,结合分子弛豫动力学现象,可有效地提高系统探测灵敏度。目前我们所能实现的探测灵敏度还不能很好的满足实际需求,主要归因于所选择的分子特征吸收谱线强度较弱及光源的光功率较低,且未添加任何数字推理技术来提高信

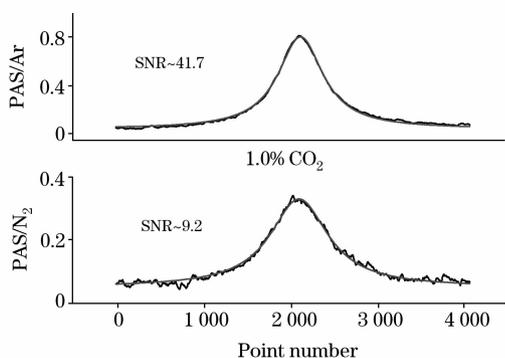


Fig. 4 Measured PA spectra of 1% CO₂ buffered with different gases (argon and dry nitrogen) near 6 358.654 cm⁻¹, and their fitting to a Lorentzian line shape. The abscissa is the sample points

噪比^[19],而对于近红外波段其他的一些分子(如: CH₄, NH₃, C₂H₂等)由于存在高出2个量级的分子吸收线^[13],系统灵敏度可实现在几个 μg · mL⁻¹ ~ ng · mL⁻¹量级,若再结合光纤功率放大器来增加有效光功率即可实现亚于 ng · mL⁻¹量级的探测极限。

4 结 论

本文利用低功率半导体二极管激光器作为激发光源,结合自行设计的共振型光声池,建立了一套具有结构简单、操作方便、价格低廉等优点的光声光谱系统。在对系统的相关特性作了初步的实验研究和理论分析之后,利用该装置研究了近红外波段光声探测 CO₂ 气体浓度时分子弛豫效应对光声信号强度的影响,同时给出了相应的理论分析。研究结果表明利用分子弛豫效应可有效地提高系统探测灵敏度。

参 考 文 献

- [1] Bell A G. Am. J. Sci., 1880, 20: 305.
- [2] Kerr E L, Atwood J G. Appl. Opt., 1968, 7: 915.
- [3] Kreuzer L B, Patel C K N. Science, 1971, 173: 45.
- [4] Bernegger S, Sigrist M W. Infrared Phys., 1990, 30: 375.
- [5] LI Shao-cheng, YU Qing-xu, CHEN Zhi-bin, et al. Proc. SPIE, 2000, 4223: 145.
- [6] SHAO Jie, GAO Xiao-ming, YANG Yong, et al(邵杰, 高晓明, 杨颢, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 213.
- [7] NIE Jin-song, ZHANG Wei-jun, YANG Yong, et al(聂劲松, 张为俊, 杨颢, 等). Chin. J. At. Mol. Phys. (原子与分子物理学报), 2000, 17: 471.
- [8] PEI Shi-xin, GAO Xiao-ming, CUI Fen-ping, et al(裴世鑫, 高晓明, 崔芬萍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 1908.
- [9] Schmid T. Anal. Bioanal. Chem., 2006, 384: 1071.
- [10] West G A, Barrett J J, Siebert D R, et al. Rev. Sci. Instrum., 1983, 54: 797.
- [11] LI Jin-song, GAO Xiao-ming, LI Wei-zheng, et al. Spectrochim. Acta Part A, 2005, 64: 338.
- [12] Karbach A, Hess P. J. Chem. Phys., 1985, 83: 1075.
- [13] HITRAN2004 database, www. hitran. com.
- [14] Schilt S, Besson J-P, Thévenaz L. Appl. Phys. B, 2006, 82: 319.
- [15] Wysocki G, Kosterev A A, Tittel F K. Appl. Phys. B, 2006, 85: 301.
- [16] Wood A D, Camac M, Gerry E T. Appl. Opt., 1971, 10: 1877.
- [17] Walker T W, Bock G F, Heimlich R. Appl. Opt., 1977, 16: 1342.
- [18] Veres A, Bozoki Z, Mohacsi A, et al. Appl. Spectrosc., 2003, 57: 900.
- [19] ZHOU Jin-gang, JIN Shao-xian, CHEN Hong-bing, et al(周金刚, 金少先, 陈红兵, 等). Spectroscopy Spectral and Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 216.

The Influence of CO₂ Molecular Relaxation Dynamics on Photoacoustic Signal in Near Infrared (NIR) Range

LI Jin-song¹, LIU Kun¹, ZHANG Wei-jun¹, CHEN Wei-dong², GAO Xiao-ming¹

1. Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

2. Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du littoral Côte d'Opale, 145 AV. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

Abstract Photoacoustic spectroscopy (PAS) based on tunable diode laser (TDLPAS) is a widely recognised method for its excellent performance in trace gas monitoring and spectral analysis. This spectral technique provides many advantages such as high selectivity and sensitivity, on-line, real time and contactless measurements in a compact experimental arrangement. In the present paper, a resonant PA spectrometer based on a low-power near infrared distributed feedback (DFB) diode laser and a home-made resonant PA cell operating on its first longitudinal mode is developed, and the PA system has the advantage of simple experimental setup, easy operation, and low-cost, room temperature operating, etc. By investigating the performances of the PA cell at first, a good agreement was achieved between experimental and theoretical results; we have systematically investigated the influence of molecular relaxation effect on the PA detection of CO₂ molecule near 1.573 μm , and presented the relevant analysis in theory. The research result shows that the detection sensitivity of the system based on PAS technique can be effectively improved by using the molecular relaxation effect.

Keywords NIR tunable diode laser; Resonant PAS; CO₂ detection; Molecular relaxation effect

(Received Oct. 6, 2007; accepted Jan. 12, 2008)

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpfx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2006 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。

光谱学与光谱分析期刊社