

参 考 文 献

- [1] R. Shimizu (志水隆一), *Technology Reports of the Osaka University*, 27(1977), No. 1343, p. 91.
- [2] D. C. Joy and J. P. Jakubovics, *Phil. Mag.*, 17(1968), 61.
- [3] J. Philibert and R. Tixier, *Micron.*, 1(1969), 174.
- [4] D. J. Fathers, J. P. Jakubovics and D. C. Joy, *Phil. Mag.*, 27(1973), 765.
- [5] T. Ikuta and R. Shimizu, *Phys. Stat. Sol.* (2), 23(1974), 605.
- [6] D. E. Newbury, H. Yakowitz and R. O. Myklebust, *Appl. Phys. Lett.* 23(1973), 488.
- [7] R. Shimizu, T. Ikuta, T. Yamamoto, M. Kinoshita and T. Murayama, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 6(1974), K87.
- [8] R. Shimizu, T. Ikuta, M. Kinoshita, T. Murayama, H. Nishizawa and T. Y. amamoto, *Japan J. Appl. Phys.*, 15(1976), 967.
- [9] T. Yamamoto, K. Tsuno and H. Nishizawa, *Proc. 33 Annual Meeting, Electron Micros. Soc. America* (ed. G. W. Bailey, 1975), p. 32.
- [10] T. Yamamoto, H. Nishizawa and K. Tsuno, *J. Phys. D.*, 8(1975), L113.
- [11] G. S. Plows and W. C. Nixon, *J. Sci. Instrum.*, 45(1968), 595.
- [12] N. C. McDonald, G. Y. Robinson and R. M. White, *J. Appl. Phys.*, 40(1969), 4516.
- [13] K. Tsuno et al., *Japan J. Appl. Phys.*, 20(1981), 1467.

热透镜光谱技术及其应用

李 长 江

(北京化工学院)

热透镜光谱技术是七十年代出现并发展起来的一种新的激光光谱技术。主要用于气体、液体的微弱吸收的测量和分子弛豫过程的研究^[1]。它与激光光声光谱技术^[2]一样也是一种高灵敏度的热-光光谱方法。这种方法的依据是热透镜效应。

热透镜效应首先为 J. R. Whinnery 等人于 1964 年观察到^[3]。他们把有机液体放在氦氖激光器的谐振腔中,研究它们的喇曼光谱时发现,由于样品的加入,激光束发生散焦或浮散现象;使得激光模式变化,功率不稳,出现时间常数为秒级的弛豫型振荡。进一步的研究说明,这种现象是由于样品吸收部分激光的热效应所引起的^[4-6]。

将一束激光调谐在待测分子的一个吸收频率上,则一些分子因吸收激光而跃迁到某个受激能态,再经过无辐射跃迁把全部或部分激发能转换为分子的平动(转动)能。平动能的增加将使介质温度升高。激光光束具有高斯型光强分布,且在介质的热传导比弛豫速度慢得多时,介质中温度的径向分布不均匀,并导致折射率梯度的存在。一般介质折射率的温度系数为负,因此介质相当于一个凹透镜。这种现象称

物理

为热透镜效应。这可由激光光束或与其同轴入射的另一束探测光束强度的变化来观测。

利用热透镜效应的光谱技术有两种:一种是激励和探测均用同一束连续激光的单光束法^[5,6];另一种是激励用调制的连续激光^[7],或脉冲激光^[8],而探测用另一束连续激光的双光束法。其中双光束法在多光子吸收和激发态的弛豫过程的研究中更为有用。

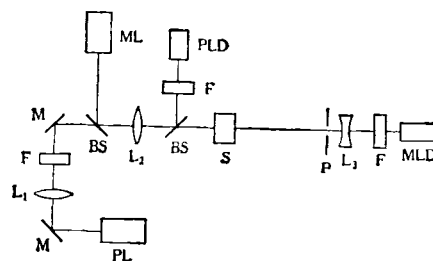


图 1 双光束热透镜实验装置

PL 为激励激光; ML 为探测激光; PLD 为激励激光检测器; MLD 为探测激光检测器; M 为反射镜; L₁ 为准直透镜; L₂ 为会聚透镜; L₃ 为发散透镜; F 为滤光片; BS 为分束器; S 为样品; P 为小孔

图 1 为应用脉冲激光作激励光束的双光束热透镜实验装置。激励激光与探测激光同轴入射,并用透镜聚焦到样品上。在样品池的后面放一小孔(直径约 1 毫米)。检测探测光通过小

孔后强度的变化,便可得知热透镜效应的强弱。热透镜信号强度 $S(t)$ 由下式定义^[8]:

$$S(t) = [I(t) - I(\infty)]/I(t),$$

其中 $I(t)$ 为脉冲激光入射后 t 时刻通过小孔的探测光强度; $I(\infty)$ 为 $t = \infty$ 样品恢复原状时探测光强度。

在激光脉冲的持续时间比热扩散过程的弛豫时间快得多的情况下, Twarowski 等人^[6] 从热扩散方程出发, 导出由 n 光子吸收产生的介质折射率的变化与到束中心的径向距离 r 的平方成正比, 并与 n 光子吸收截面 σ_n 和无辐射过程的量子产额 β 有关:

$$\eta(r) = \eta_0 - \frac{d\eta}{dT} \cdot \frac{2h\nu DN\sigma_n\beta n^2}{KJ(1 + 2nt/t_c)^2} \cdot P^n \left(\frac{2}{\pi\omega^2}\right)^n \cdot \frac{r^2}{\omega^2},$$

这相当于一个焦距为 f 的透镜:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_0} \left(1 + \frac{2nt}{t_c}\right)^{-2},$$

$$\frac{1}{f_0} = \frac{4ln^2DN\sigma_n h\nu\beta}{KJ\omega^{2n+2}} \cdot P^n \left(\frac{d\eta}{dT}\right) \left(\frac{2}{\pi}\right)^n,$$

其中 ν 为脉冲激光频率; ω 为样品中光束半径 (见图 2); P 为激光功率; h 为普朗克常数; J 为热功当量; K 和 D 分别为样品的热传导率和热扩散系数; N 为样品分子密度; l 为样品池的光程长 (相当于热透镜厚度); $\frac{d\eta}{dT}$ 为样品折射率的温度系数; $t_c = \omega^2/4D$ 为热时间常数。

由上式可见, 脉冲激光产生的热透镜, 在时间 $t = 0$ 时, 焦距为 f_0 ; 而当 $t \rightarrow \infty$ 时, f 值为 ∞ 。这与连续激光产生的热透镜的结果不同^[5,6]。

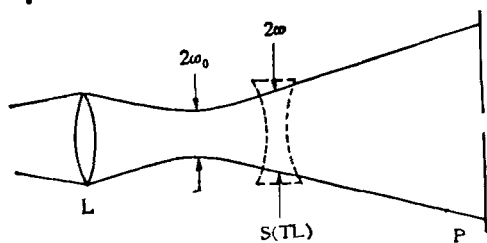


图 2 热透镜效应示意图

L 为会聚透镜; S(TL) 为样品(热透镜); P 为小孔;
 ω_0 为束腰半径; ω 为热透镜半径

相应地, 由 n 光子吸收过程观测到的热透镜信号 $S(t)$ 值与分子参数之间的关系可近似表示为

$$S(t) = A\sigma_n\beta\nu^2P^n(1 + 2nt/t_c)^{-2},$$

$$A = -2^{n+3} \cdot (2n + 1)^{-1/2} \left(\frac{2n + 1}{2n + 2}\right)^{n+1} \cdot \frac{ln^2DNh}{cKJ\omega_0^{2n}\pi^{n-1}} \cdot \frac{d\eta}{dT},$$

其中 c 为光束; ω_0 为脉冲激光束腰半径。由上式可见, 热透镜信号与吸收截面 σ_n 成比例。因此在各激励波长下测定 $S(0)$ 值, 就可以得到吸收光谱; 或对于 σ_n 已知的样品, 可由上式估计 β 值。另一方面, 从热透镜信号 $S(t)$ 的时间依赖关系中, 能够得到有关弛豫过程的知识。在脉冲激光作激励光源, 样品置于束腰之后的情况下, 束中心探测光强度随时间的变化关系如图 3 所示。

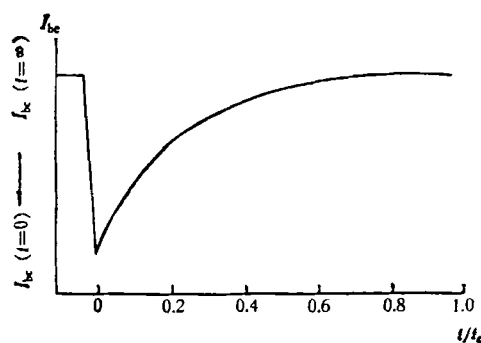


图 3 脉冲激光产生的热透镜信号随时间的变化 (样品置于束腰之后, bc 为束中心)

热透镜光谱技术目前主要用于测量气体、液体的微弱吸收。对于荧光量子产额很小或压力较高, 又有其它气体同时存在的介质特别适用。

Swofford 等人用调制连续染料激光器的双光束热透镜光谱法, 测量了甲醇等有机液体在 15800—17400 厘米⁻¹范围内的吸收光谱, 吸收系数低到 10⁻⁶ 厘米⁻¹^[9]。同时他们还把这一技术应用到苯、萘、蒽、甲苯、二甲苯等有机液体在可见光范围内的谐频光谱的研究^[9-11]。对于苯的 C—H 伸缩振动, 成功地测量了 $\Delta\nu = 6$ 的吸收带^[10]。这一结果表明, 对高的振动激发能

级, 局部非谐振动模型比简谐振动模型更为重要. 这样, 对于非谐性很大的高振动激发态, 通过局部振动模型的分析, 可得出分子位能曲面的正确知识. 这对深入研究反应过程、无辐射过程等是很有意义的.

热透镜光谱技术也被用于多光子吸收的研究. Twarowski 等人最先用这一技术测定了荧光量子产额很小的苯的高电子激发态的二光子吸收光谱^[6]. 接着 Colson 等人又把这一技术用于气相多光子光谱的研究^[12,13]. 他们用氮分子激光泵浦的脉冲染料激光器作为激励光源, 氦氖激光作为探测光, 测量了反-丁二烯的二光子吸收光谱 (${}^1B_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$). 激光波长为 400—380 毫微米, 对应着 200—190 毫微米的吸收带. 而用普通光学光谱仪测量时, 由于该波长范围内氧和光学系统的吸收很强, 而使分辨率和信噪比不高.

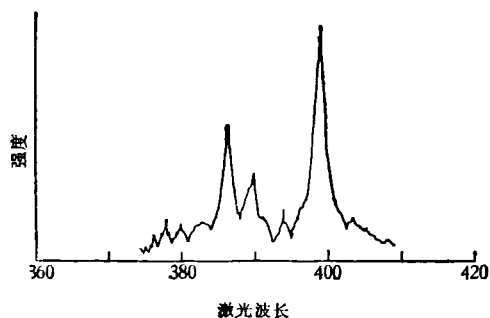


图 4 气相反-丁二烯二光子吸收光谱

Flynn 等人利用时间分辨热透镜光谱技术对气相 V—V 和 V—R/T 弛豫过程进行了一系列的研究^[14]. 结果表明, 在氟甲烷、甲烷、二氧化硫等分子中存在着 V—V 能量转移过程. 他们用脉冲二氧化碳激光器对氟甲烷分子的振动弛豫进行时间跟踪, 其结果如图 5 所示. 氟甲烷分子被二氧化碳激光激发到 ν_3 能级 (C—F 伸缩振动, 1048 厘米⁻¹) 后, 经分子间碰撞, 氟甲烷分子由 ν_3 能级转移到能量较高的 ν_6 能级 (CH₃ 的横向摇摆振动, 1195 厘米⁻¹). 于是从平动(转动)取得 1195—1048=147 厘米⁻¹ 的能量, 使介质温度降低, 表现为探测光强度的增加(此时的热透镜为凸透镜). 此后, 由于 ν_3 , ν_6 能

物理

级发生 V—T 能量转移, 使分子平动能增加, 介质温度上升, 探测光强度减弱. 但对于氯甲烷分子 ν_3 , ν_6 能级间隔较大 ($\nu_3 = 732$ 厘米⁻¹, $\nu_6 = 1015$ 厘米⁻¹), V—V 转移很难发生, 因此并未发现有吸热(冷却)现象. 他们还在氟甲烷和氧的混合气体中发现了 R—V 能量转移过程^[15].

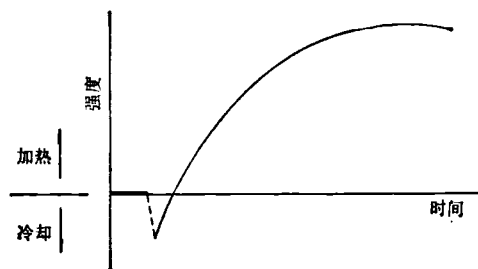


图 5 CH₃F 的振动弛豫

热透镜光谱技术除应用在测量微弱吸收和研究振动弛豫过程外, 还有人用于测量荧光量子产额^[16]、光化学反应速率^[17]和电子弛豫过程的研究^[18]等.

总之, 热透镜光谱技术是测量微弱吸收, 研究无辐射过程及光化学反应过程的一种简便、灵敏、响应快速的有效方法. 不仅适用于气体和液体, 也有可能适用于“无色”固体.

参 考 文 献

- [1] M. E. Long, R. L. Swofford, A. C. Albrecht, *Science*, **191** (1976), 183.
- [2] C. K. N. Patel, *Science*, **184**(1974), 1173.
- [3] R. C. C. Leite, R. S. Moore, J. R. Whinnery, *Appl. Phys. Lett.*, **5**(1964), 141.
- [4] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 3.
- [5] C. Hu, J. R. Whinnery, *Appl. Opt.*, **12**(1973), 72.
- [6] J. R. Whinnery, *Acc. Chem. Res.*, **7**(1974), 225.
- [7] R. L. Swofford, J. A. Morrell, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), 3667.
- [8] A. J. Twarowski, D. S. Kligler, *Chem. Phys.*, **20** (1977), 253.
- [9] R. L. Swofford, M. E. Long, M. S. Burberry, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 664.
- [10] R. L. Swofford, M. E. Long, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 179.
- [11] R. L. Swofford, M. S. Burberry, J. A. Morrell, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 5245.
- [12] G. C. Nieman, S. D. Colson, *J. Chem. Phys.*, **68** (下转第 773 页)