

Форма оптико-акустического сигнала при многофотонном поглощении гауссовых лазерных импульсов

А.Е. Протасевич, Б.А. Тихомиров*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 18.12.2010 г.

Получены выражения для формы и амплитуды импульсного оптико-акустического сигнала при многофотонном поглощении. Установлено, что при переходе от линейного однофотонного поглощения к n -фотонному с показателем нелинейности $n \geq 2$ чувствительность оптико-акустического спектрометра увеличивается пропорционально $n^{3/4}$. Обсуждается калибровка оптико-акустического спектрометра в измерениях сечений многофотонного поглощения по известному линейному поглощению.

Ключевые слова: многофотонное поглощение, калибровка оптико-акустического спектрометра; multi-photon absorption, calibration of photoacoustic spectrometer.

Введение

Оптико-акустический (ОА) метод лазерной спектроскопии широко применяется в исследованиях характеристик линейного и нелинейного поглощения в газах и жидкостях, в том числе в исследованиях многофотонного поглощения [1]. Главными достоинствами ОА-метода являются высокая чувствительность, большой динамический диапазон, возможность работы с малыми объемами исследуемого газа. Метод эффективен в исследовании слабого поглощения, при котором интенсивность лазерного излучения на длине ОА-ячейки остается практически неизменной.

Недостатком ОА-метода является то, что для получения количественных данных о коэффициентах и сечениях поглощения необходима калибровка ОА-спектрометра. На практике, в исследованиях спектров линейного поглощения калибровка ОА-спектрометра наиболее точно производится на основе измерений амплитуды ОА-сигнала и расчета коэффициента поглощения для эталонной газовой смеси с использованием банков данных спектральных линий либо на основе одновременных измерений поглощения ОА- и спектрофотометрическим методами. Калибровка ОА-спектрометра в измерениях характеристик нелинейного поглощения сложнее, поскольку для лазерных пучков с переменной в поперечном сечении интенсивностью (наиболее часто встречается гауссово распределение интенсивности) коэффициент поглощения также будет изменяться в поперечном сечении пучка. То есть по сравнению с линейным поглощением, в котором

распределение плотности возбужденных молекул в поперечном сечении и соответствующий ему профиль источника акустического сигнала [2] совпадают с распределением интенсивности излучения, форма источника акустического сигнала для нелинейного поглощения будет иной. Чувствительность ОА-спектрометра, используемого для измерений характеристик нелинейного поглощения, будет отличаться от чувствительности, полученной в результате калибровки ОА-спектрометра по известному линейному поглощению.

В настоящей статье представлены выражения для формы и амплитуды импульсного ОА-сигнала при многофотонном поглощении и определение соотношения между сечениями линейного и нелинейного n -фотонного поглощения, измеряемых ОА-методом.

Генерация импульсного ОА-сигнала при линейном и многофотонном поглощении

Задача о генерации ОА-сигнала в результате линейного поглощения импульсного излучения в жидкостях и газах решалась в ряде работ [2–4].

Математическое выражение для формы ОА-сигнала при линейном поглощении лазерных импульсов с гауссовым распределением интенсивности представлено в [2]. Выражение получено на основе решения уравнений для избыточных значений давления p_1 и температуры T_1 , возникающих в результате поглощения части энергии лазерного импульса. Эти уравнения без учета теплопроводности, электрострикции и влияния акустической волны на температуру газовой среды записываются следующим образом:

* Александр Евгеньевич Протасевич (A.E.Protasevich@mail.ru); Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru).

$$\nabla^2 p_1 - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} p_1 = -\beta \rho_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} T_1; \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{1}{\rho_0 C_p} S_t, \quad (2)$$

где ρ_0 , C_p и β — равновесная плотность, удельная теплоемкость и объемный коэффициент расширения; v — скорость звука; S_t — источник акустического сигнала, который представляется в виде [2]:

$$S_t(r, t) = \alpha I(r, t) = \sigma N I(r, t), \quad (3)$$

α и σ — коэффициент и сечение поглощения; N — концентрация поглощающих молекул; I — интенсивность излучения. Для гауссова пучка распределение $I(r, t)$ задается формулой

$$I(r, t) = \frac{2E}{\pi^{3/2} \omega_0^2 \tau} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2} - \frac{t^2}{\tau^2}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2} - \frac{t^2}{\tau^2}\right). \quad (4)$$

Здесь ω_0 — радиус лазерного пучка, при котором интенсивность излучения уменьшается в e^2 раз; величина τ связана с длительностью импульса излучения на полувысоте $\tau_{0,5}$ соотношением $\tau_{0,5} = \tau \sqrt{\ln 2}$; E — энергия импульса; I_0 — пиковое значения интенсивности излучения.

При давлениях газа, близких к атмосферному давлению, диффузия возбужденных молекул из облучаемого объема не приводит к изменению профиля источника акустического сигнала. В этом случае решение уравнений (1) и (2) выглядит следующим образом [2]:

$$p_1(r, t) = \frac{\alpha E}{(2\pi\epsilon)^{3/2}} \left(\frac{v}{r}\right)^{1/2} \frac{\beta}{C_p} F(x), \quad (5)$$

где

$$\epsilon = (\tau^2 + \omega_0^2/2v^2)^{1/2} \text{ и } x = (t - r/v)/\epsilon.$$

Из анализа (5) видно, что в точке наблюдения r в момент времени t величина избыточного давления p_1 прямо пропорциональна поглощенной энергии лазерного импульса $E_{abs} = \alpha E$ и пропорциональна $\epsilon^{-3/2}$. Функция $F(x)$ характеризует временную зависимость акустического импульса, включающего в себя положительную (импульс сжатия) и отрицательную (импульс разряжения) составляющие, и в максимуме и минимуме принимает значения $F(x_+) \approx 1,5926$ и $F(x_-) \approx -0,7318$ соответственно.

При общем рассмотрении линейного и нелинейного n -фотонного поглощения естественно провести обобщение формулы (3) и представить источник акустического сигнала в виде

$$S_n(r, t) = [\sigma_n N I^{n-1}(r, t)] I(r, t), \quad (6)$$

где в соответствии с [5] $\sigma_n N I^{n-1}(r, t) = \alpha_n(r, t)$ и σ_n — коэффициент и сечение n -фотонного поглощения соответственно ($n = 1$ и $\sigma_n = \sigma$ — для линейного поглощения, $n = 2$ и $\sigma_n = \sigma_2$ — для двухфотонного поглощения и т.д.).

Поскольку интенсивность лазерного импульса $I(r, t)$ имеет гауссову форму (4), то источник акустического сигнала (6) можно переписать как

$$S_t(r, t) = \sigma_n N n^{-3/2} I_0^{n-1} \left(\frac{2E}{\pi^{3/2} \omega_0^2 \epsilon} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2} - \frac{t^2}{\epsilon^2}\right) \right), \quad (7)$$

где введены обозначения:

$$\omega_0 = \omega_0 / \sqrt{n}; \quad (8)$$

$$\epsilon = \tau / \sqrt{n}. \quad (9)$$

Очевидно, что формула (7) по виду совпадает с формулой (3), в которой радиус источника и время тепловыделения теперь определяются соотношениями (8) и (9). Следовательно, используя выражение (5), можно записать решение, определяющее избыточное давление ОА-сигнала для n -фотонного поглощения, в виде

$$p_1(r, t) = \frac{\sigma_n N n^{-3/2} I_0^{n-1} E}{(2\pi\epsilon)^{3/2}} \left(\frac{v}{r}\right)^{1/2} \frac{\beta}{C_p} F(\epsilon), \quad (10)$$

где

$$\epsilon = (\epsilon^2 + \omega_0^2/2v^2)^{1/2}; \quad (11)$$

$$\epsilon = (t - r/v)/\epsilon. \quad (12)$$

Так же, как и в (5), при многофотонном поглощении величина избыточного давления в момент времени t в точке наблюдения r прямо пропорциональна поглощенной энергии лазерного импульса

$$E_{abs} = \sigma_n N n^{-3/2} I_0^{n-1} E. \quad (13)$$

Величина $\sigma_n N n^{-3/2} I_0^{n-1}$ имеет смысл эффективного коэффициента нелинейного поглощения, выраженного через пиковую интенсивность гауссова импульса.

В соответствии с [1] амплитуда электрического сигнала ОА-спектрометра при условии $\alpha L \ll 1$, где L — длина ОА ячейки, определяется соотношением

$$U = \alpha_M p_1(r, t_+) = \alpha_M \alpha_{PA} E_{abs}. \quad (14)$$

Здесь α_M — чувствительность датчика акустического сигнала, α_{PA} — коэффициент преобразования поглощенной энергии лазерного импульса E_{abs} в амплитуду импульса сжатия $p_1(r, t_+)$, или чувствительность ОА-метода. С учетом (8)–(13) соотношение (14) для случая n -фотонного поглощения запишется в виде

$$U_n \approx \alpha_M \left[1,5926 \frac{n^{3/4}}{(2\pi\epsilon)^{3/2}} \left(\frac{v}{r}\right)^{1/2} \left(\frac{\beta}{C_p}\right) \right] (\sigma_n N n^{-3/2} I_0^{n-1} E). \quad (15)$$

Из анализа формулы (15) нетрудно видеть, что при переходе от линейного поглощения к многофотонному поглощению чувствительность ОА-метода

(множитель в квадратных скобках) увеличивается в $n^{3/4}$ раз. Увеличение чувствительности при многофотонном поглощении связано с уменьшением размеров источника акустического сигнала и времени тепловыделения по сравнению с аналогичными параметрами при линейном поглощении. При одинаковых параметрах лазерного импульса и количестве поглощающих молекул сечение нелинейного n -фотонного поглощения для исследуемого газа в ОА-измерениях связано с сечением линейного поглощения для калибровочного газа простым соотношением

$$\sigma_n = \frac{U_n n^{3/4}}{U_1 I_0^{n-1}} \sigma. \quad (16)$$

Из (16) видно, что для того чтобы определить величину σ_n , необходимо в эксперименте измерить амплитуду ОА-сигнала U_n , соответствующую n -фотонному поглощению в исследуемом газе, амплитуду U_1 для линейного поглощения в калибровочном газе и значение пиковой интенсивности излучения I_0 , выраженное через количество фотонов в единицу времени на единицу площади. Показатель нелинейности n легко определяется в результате дополнительных измерений зависимости $U_n = U_n(E)$.

Таким образом, формулы (10)–(13) определяют форму ОА-сигнала давления в общем случае линейного ($n = 1$) и многофотонного поглощения ($n = 2, 3 \dots$) для лазерных импульсов с гауссовым распределением интенсивности. Амплитуда электрического сигнала ОА-спектрометра в общем виде определяется выражением (15). Соотношение (16) устанавливает связь между сечениями однофотонного и n -фотонного поглощения и может использоваться для калибровки ОА-спектрометров в измерениях многофотонного поглощения по известному линейному поглощению.

Необходимо отметить, что полученные формулы будут справедливы для любого другого механизма нелинейного поглощения с целочисленным показателем нелинейности.

A.E. Protasevich, B.A. Tikhomirov. The shape of photoacoustic signal, generated due to multi-photon absorption of Gaussian laser pulses.

Mathematical expressions for the shape and amplitude of photoacoustic signal generated due to the multi-photon absorption of Gaussian laser pulses are derived. It was found out that the sensitivity of photoacoustic spectrometer increases in proportion to $n^{3/4}$, where n is the nonlinearity degree, when the absorption is changed from linear one-photon to nonlinear multi-photon one. The calibration of photoacoustic spectrometer, used in the measurements of multi-photon absorption cross sections, are discussed.

Заключение

На основе решения линеаризованных уравнений для избыточного давления и температуры получены выражения для формы и амплитуды ОА-сигналов при многофотонном поглощении гауссовых лазерных импульсов. Установлено, что при переходе от линейного поглощения к n -фотонному поглощению чувствительность ОА-спектрометра увеличивается пропорционально $n^{3/4}$. Изменение чувствительности связано с изменением формы источника ОА-сигнала по сравнению с его формой при линейном поглощении. Формула (16) устанавливает связь между амплитудами ОА-сигналов при линейном однофотонном и нелинейном n -фотонном поглощении и может использоваться для калибровки ОА-спектрометров в измерениях сечений многофотонного поглощения или другого нелинейного поглощения с целочисленным показателем нелинейности.

Авторы благодарят В.А. Капитанова и С.И. Кудряшова за полезные дискуссии и критические замечания по материалам работы.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект 9.1) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-02-01477-а).

1. *Жаров В.П., Летохов В.С.* Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
2. *Heritier J.-M.* Electrostrictive limit and focusing effects in pulsed photoacoustic detection // *Opt. Commun.* 1983. V. 44, N 4. P. 267–272.
3. *Diebold G.J.* Application of the photoacoustic effects to studies of gas phase chemical kinetics // *Photoacoustic, photothermal and photochemical processes in gases (Topics in current Physics)* / Ed. by P. Hess. Berlin: Springer-Verlag, 1989. V. 46. P. 125–172.
4. *Tam A.C.* Signal enhancement and noise suppression considerations in photothermal spectroscopy // *Photoacoustic and photothermal phenomena III. (Springer series in optical sciences)* / Ed. by D. Bicanic. Berlin: Springer-Verlag, 1992. V. 69. P. 447–462.
5. *Делоне Н.Б.* Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: Наука, 1989. 280 с.