

新型差分速度调制激光光谱技术

刘煜炎^{①②③} 高晖^{①④} 刘红平^① 段传喜^① 林洁丽^① 郭远清^① 刘效庸^①
黄光明^{①③} 李津蕊^① 李奉延^①

①武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071; ②华东师范大学物理系, 上海 200062;

③华中师范大学物理系, 武汉 430079; ④武汉大学物理与电子信息学院, 武汉 430072. Email: yuyan@nmr.whcnc.ac.cn

摘要 报道新型差分速度调制激光光谱技术的实验研究工作. 利用这种新型差分速度调制激光光谱技术, 测量了 $N_2^+ A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+(2, 0)$ 带的跃迁谱线, 得到的谱线信噪比超过 500 : 1, 较非差分速度调制光谱技术提高 60 倍左右. 利用这套光谱仪, 观测到了 $CS^+ A^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma^+(1, 0)$ 带的高分辨电子吸收光谱, 表明这种激光光谱技术在探测分子离子方面有着广阔的应用前景.

关键词 速度调制 差分技术 激光光谱 分子离子

分子离子是自然界中广泛存在的一种物质形态, 其光谱研究在化学、生物学、医学以及天文学等许多领域具有十分重要的地位. 因而, 长期以来, 分子离子的光谱研究一直受到人们的关注. 然而, 由于分子离子的寿命极短, 往往又受到中性自由基分子光谱信号的强烈干扰, 因此开展分子离子的光谱研究十分困难. 这使得分子离子的光谱研究在相当长的时间内处于一种近于停滞不前的境地.

随着速度调制激光光谱技术的出现^[1], 分子离子的高分辨光谱研究迅速取得突破性进展. 从速度调制激光光谱技术诞生到现在短短的十几年内, 已经有近百种新分子离子的光谱得到了研究, 比 80 年代以前几十年内研究过的分子离子的总数还要多¹⁾.

然而, 长期以来, 速度调制光谱的研究工作主要集中在红外波段, 近红外及可见光波段的差分速度调制光谱研究工作进展缓慢. 这主要是因为近红外及可见光波段, 激光器输出的激光功率起伏很大, 由此引起的噪音使得探测的灵敏度大大降低. Oka 等人曾采用两束激光相向通过样品池进行差分的方法来抑制激光功率起伏和放电导致的噪音^[2], 使得系统的信噪比提高了 2 倍. 最近, Focsa 等人对实验装置进行了改进^[3], 他们采用两束激光分别从样品池的两端入射, 在另一端进行检测, 差分后送入锁相放大器, 以抑制激光功率以及放电引起的噪音. 由于光路安排上的困难, 样品池内的两束激光之间有一夹角, 不处于共线的状态, 这使得这种差分技术抑制噪音的能力受到了限制. Al-Khalili 等人利用这一技术测量了 $N_2^+ A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ 跃迁, 得到的信噪比仅为 8 : 1^[4]. 我们对这一技术进行了改进, 从而充分地抑制了由激光功率起伏以及放电引起的噪音, 使系统的信噪比提高了约 60 倍. 利用 $N_2^+ A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ 跃迁谱线检验了这一技术, 得到谱线的最大信噪比超过 500 : 1. 利用这一新型差分速度调制激光光谱技术, 探测到了 $CS^+ A^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma^+(1, 0)$ 带的转动分辨电子吸收光谱.

1 基本原理及实验装置

速度调制光谱技术的基本原理是: 在交变的外电场的作用下, 辉光放电等离子体内分子

1) Liu Z. Infrared diode laser absorption spectroscopy of gasphase molecular ions. Ph D Dissertation, University of Cambridge, 1998

离子的速度发生交替的变化, 导致此分子离子吸收谱线的表观中心频率因 Doppler 效应也发生交替的红移和蓝移, 即此分子离子吸收频率受到调制, 因此通过锁相技术可以选择探测分子离子的吸收光谱.

在外场的作用下, 吸收池中带电粒子的平均漂移速度 n_d 可由下式表示^[5]:

$$n_d = KE, \tag{1}$$

这里 K 为带电粒子的迁移率, E 为外加电场强度.

由于 Doppler 效应, 外加电场将导致分子跃迁谱线的 Doppler 频移:

$$\Delta n \approx n_0 \frac{n_d}{c}, \tag{2}$$

式中, Δn 为 Doppler 频移, n_0 是分子跃迁的中心频率, c 为光速.

激光在介质中传播时, 服从 Beer-Lumbert 定律:

$$I = I_0 e^{-aL} \approx I_0 (1 - aL), \tag{3}$$

其中, I 为出射光强, I_0 为入射光强, a 为吸收系数, L 为参与吸收介质的长度.

在实验中, 总气压通常小于 1.3×10^3 Pa, 此时谱线线宽主要由 Doppler 线宽决定. 对于单一吸收谱线, 吸收系数可由下式表示:

$$a(\nu) \approx kr e^{-\frac{4 \ln \frac{(n-n_0)'}{\Delta n_D}}{\Delta n_D^2}}, \tag{4}$$

式中, k 为归一化常数, r 为离子的数密度, Δn_D 为谱线的 Doppler 线宽, n_0' 为谱线的表观中心频率. 当调制周期远大于离子的寿命时, 在正弦交变电场的驱动下, 分子离子的数密度 $r(t)$ 为

$$r(t) = r_0 |\sin(\omega t)|, \tag{5}$$

式中, r_0 为生成离子的最大数密度, ω 是正弦交变电场的角频率.

由锁相检测到的信号可由下式得到^[6]:

$$S(\nu) = C \int_0^{T_M} I \sin \omega t dt = -CI_0 r_0 kL \int_0^{T_M} e^{-\frac{4 \ln \frac{(n-n_0)'}{\Delta n_D}}{\Delta n_D^2}} \sin \omega t |\sin \omega t| dt, \tag{6}$$

式中, C 为仪器因子, 由各锁相放大器前置放大器的放大倍数决定, T_M 是调制周期.

Doppler 频移与激光的传播方向和粒子的相对运动方向有关, 在同一时刻, 相向传播的激光相对于同一群运动的粒子, 其频率分别发生红移和蓝移. 因而, 在速度调制光谱实验中, 由相向通过样品池的两束激光探测到的吸收谱线的相位正好相反, 而由激光功率起伏和交流放电引起的噪音与激光的传播方向无关. 根据这一原理, 使两束激光分别从样品池的两端入射, 在样品池的对应两侧分别进行探测, 然后把探测到的信号送入数字锁相放大器进行差分鉴相. 由于两束激光分别探测到的吸收谱线的相位相反, 差分后吸收信号被加倍, 而噪音受到抑制, 系统的信噪比可以提高 1~2 个数量级. 另一方面, 根据差分放大器的工作原理, 差分放大器

抑制的是共模信号，这要求输入差分放大器的两路信号中的噪音尽可能处于共模状态，从而噪音受到最大限度的抑制，系统的信噪比得到最大限度的提高。

为此，我们对速度调制激光光谱装置进行了改进。与文献[3]不同的是，他们采用反射镜使两束激光成一定夹角相向通过吸收池，而我们采用两束激光相向通过完全相同的样品和光程，并保证两束激光基本在同一条直线上，从而获得较高的共模抑制比。如图 1 所示，采用 3 个分束器以及 1 个全反镜的组合方案保证了两束激光能够满足共轴条件，由此使得由激光功率起伏以及放电引起的噪音得到了充分地抑制，系统的信噪比得到了极大地提高。图 1 中 A, B, C 和 D 是自制的光电二极管探头，所用的激光光源为氩离子激光泵浦的钛宝石激光器(Model 899-29, Coherent, CA)。分子离子在一根长 1 m、内径 7 mm 的放电管中通过交流辉光放电产生。放电所需的高压由一信号发生器产生的正弦交流信号经过一 500 W 的功放放大，然后送入一自制的高频高压变压器产生。气体样品为流动的氮气和氦气混合气体，其中，氮气的气压为 1.4×10^2 Pa，氦气的气压为 1.2×10^3 Pa，放电电流约为 200 mA。气体样品的流动采用从放电管两端进气、中间抽气的方式。由于放电频率和鉴相频率相同，为消除放电的干扰，探头必须严格接地。

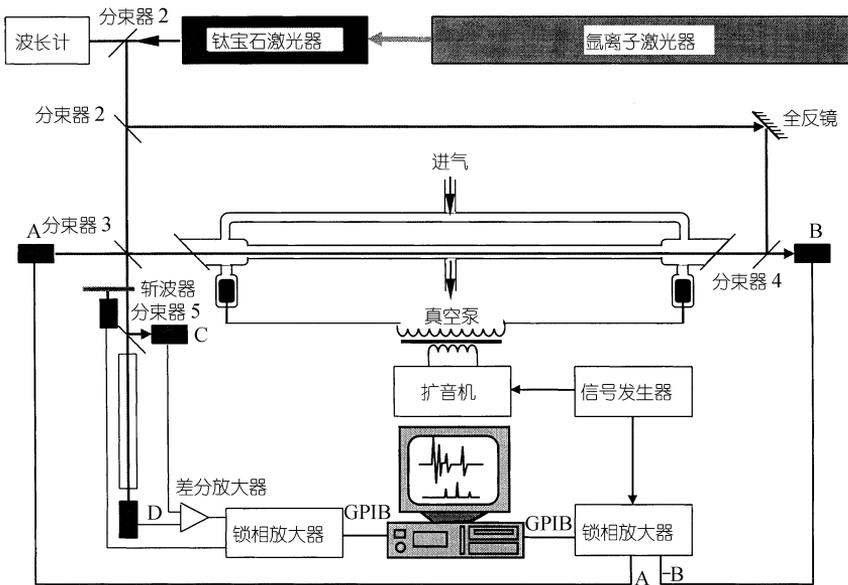


图 1 新型差分速度调制激光光谱实验装置示意图

我们采用 I_2 的热带吸收谱进行波长定标。为增强 I_2 的热带吸收信号，吸收池被加热到约 200℃，并采用探头 C 与 D 差分提高吸收谱的信噪比。

2 实验结果及讨论

图 2 是 $N_2^+ A^2 \Pi_u (n=2) - X \Sigma_g^+ (n=0)$ Meinel 带系的速度调制吸收光谱。从图中可以看出，采用新型差分速度调制光谱技术可以大大提高系统的信噪比。采用 A-B 差分方案(探头 A

和 B 之间的差分)时,系统的信噪比提高了约 60 倍. 值得一提的是,采用 A-B 方案时,因中性自由基分子速度不受交变电场的影响,其光谱信号将得到进一步抑制,因而 A-B 差分方案在探测分子离子时的选择性更强,是探测分子离子的理想手段. 我们用这种新型的速度调制激光光谱技术研究了 $N_2^+ A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ 跃迁,得到的谱线信噪比超过 500 : 1,为研究新的分子离子创造了有利的实验条件.

利用新型差分速度调制激光光谱技术探测到了 $CS^+ A^2\Pi_{3/2}(n=1) - X^2\Sigma^+(n=0)$ 的转动分辨电子吸收光谱,如图 3 所示. 所获得的谱线的最佳信噪比仅为 30 : 1,说明不采用这种差分速度调制技术, CS^+ 离子的信号就被噪音淹没了. CS^+ 光谱分析工作可参见文献[7, 8]. 由此进一步证明这种新型差分速度调制光谱技术在研究新的分子离子上具有广阔的应用前景.

3 结论

建立了一种新型差分速度调制光谱技术,并利用该技术研究了 $N_2^+ A^2\Pi_u(n=2) - X^2\Sigma_g^+(n=0)$ Meinel 带系的速度调制光谱,得到的信号的信噪比超过 500 : 1,较非差分同类技术信噪比提高近两个数量级. 利用这一差分速度调制激光光谱技术,探测到了 $CS^+ A^2\Pi_{3/2}(n=1) - X^2\Sigma^+(n=0)$ 的高分辨电子吸收光谱. 实验结果表明,这种新型的光谱技术在研究分子离子方面具有广阔的应用前景.

致谢 本工作作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 19704016).

参 考 文 献

- 1 Gudeman C S, Begemann M S, Saykally R J. Velocity-modulated infrared laser spectroscopy of molecular ions: the ν_1 band of HCO^+ . *Phys Rev Lett*, 1983, 50(10) : 727
- 2 Bawendi M G, Rehfuss B D, Oka T. Laboratory observation of hot bands of $H^+ H_3^+$. *J Chem Phys*, 1990, 93(9): 6200
- 3 Focsa C, Dutour C, Pinchemel B, et al. Laser velocity modulation spectroscopy of the $^3\Delta(3d4s) - X^3\Phi(3d^2)$ visible system of $TiCl^+$ and the characterization of the spin-orbit structure. *J Chem Physics*, 1997, 106(22): 9044

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-14-1486>

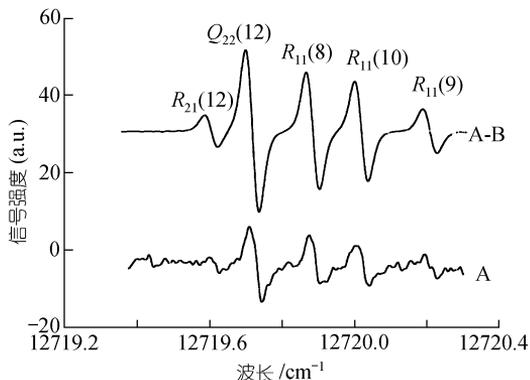


图 2 $N_2^+ A^2\Pi_u(v=2) - X^2\Sigma_g^+(v=0)$ Meinel 带系的速度调制光谱

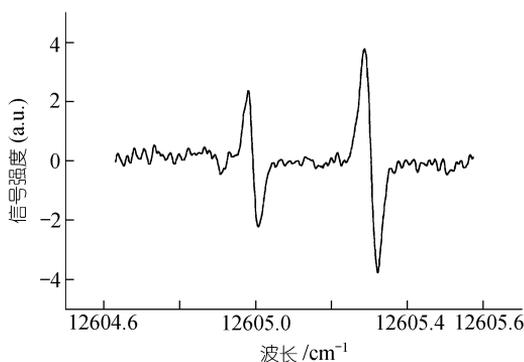


图 3 $CS^+ A^2\Pi_{3/2}(n=1) - X^2\Sigma^+(n=0)$ 跃迁的速度调制光谱

CS^+ 由 He 与 CS_2 的混合气体放电生成, He 的气压为 1.2×10^3 Pa, CS_2 的气压为 1.4×10^2 Pa, 放电电流为 200 mA

- 4 Al-Khalili A, Ludwigs H, Royen P. The rotational structure of the (12,6) band of $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ system of N_2^+ studied by velocity modulation laser spectroscopy. *J Mol Spectrosc*, 1997, 183(1): 200
- 5 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理. 上海: 复旦大学出版社, 1995
- 6 Farley J W. Theory of the resonance line shape in velocity-modulation spectroscopy. *J Chem Phys*, 1991, 95(8): 5590
- 7 Liu Y, Liu H, Gao H, et al. Near-infrared laser absorption spectroscopy of the CS^+ cation. *Chemical Physical Letters*, 2000, 317(4): 181
- 8 Liu H P, Gao H, Duan N, et al. Assignment and analysis of electronic ro-vibrational spectrum of CS^+ . *Progress of Natural Science*, 2000, 10(7): 502

(2000-01-16 收稿, 2000-05-07 收修改稿)