

差分速度调制分子离子激光光谱技术^{*}

杨晓华 陈扬[†] 蔡佩佩 卢晶晶 王荣军

(华东师范大学物理系, 国家教育部华东师范大学量子光学开放实验室, 上海 200062)

(1998 年 10 月 5 日收到)

从理论上分析了速度调制激光光谱技术的技术特点及谱线线型, 并在实验上采用差分速度调制激光光谱技术在可见光波段测量得到 N_2^+ , CO^+ 的光谱信号.

PACC: 3335; 3320K; 5220H

1 引 言

分子离子大量存在于化学反应中间过程、等离子体放电过程、火焰及燃烧过程以及星际空间环境中, 因此对分子离子光谱的研究, 不但在分子物理学的基础研究方面具有重要的学术意义, 而且在一些相关领域中也有着十分广泛的应用价值. 实验室中大都采用放电的方法产生分子离子, 但由于其含量少(通常只是中性分子浓度的 10^{-5} — 10^{-6} 倍)、寿命短, 其光谱线又会受到极强的中性分子光谱的干扰, 这使得分子离子的光谱测量非常困难, 尤其是吸收谱的测量, 例如, 氮分子第一正带(first positive band)的谱线强度比氮分子离子的要强两个多数量级. 以往通常采用发射谱方法^[1,2]来研究分子离子, 它除了受中性分子干扰以外, 谱线分辨率还受光谱仪器的限制. 1983 年, Gudeman 等人^[3,4]提出了速度调制激光光谱(velocity modulation laser spectroscopy, VMLS)技术, 这种技术的特点是可以极大地抑制中性分子谱线, 专门选择分子离子谱进行测量, 被认为是目前测量分子离子最好的一种光谱技术. 由于速度调制光谱技术的出现, 在最近十几年中分子离子的研究工作取得了很大的进展, 但国内尚未见报道.

速度调制技术最早应用于红外波段的 HCO^+ 离子的测量^[3], 只是近几年才被应用到可见光波段^[5-10], 由于可见光波段的多普勒线宽较宽, 测量工作更加困难. 本文将介绍速度调制光谱的原理、实验装置以及对 N_2^+ , CO^+ 可见光波段高分辨光谱测量的结果.

2 速度调制光谱技术的基本原理

速度调制激光光谱技术, 是对样品气体(通常加有惰性气体作为缓冲气体)进行交流高压辉光放电, 由此产生分子离子, 同时分子离子又在该交流电场中受到电场力的作用做

^{*} 国家自然科学基金(批准号:19574015)和波谱与原子分子物理国家重点实验室(批准号:961512)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

往返加速运动而产生周期性的速度漂移,其吸收谱线通过多普勒效应产生和放电频率一致的频率调制,采用锁相放大器进行同频解调、放大,即可记录分子离子的光谱信号.由于中性分子不受到电场力的作用,所以这种技术可以避免中性分子光谱的干扰来获得单纯的离子分子光谱.

速度调制光谱技术的实现主要取决于分子离子的平均漂移速度 v_d 和它们的随机热运动速度 v_t 之比,或用平均漂移速度 v_d 所引起的多普勒频移 $\delta\nu$ 和随机速度 v_t 引起的多普勒线宽 $\Delta\nu$ 之比来代替,通常将该比值称为调制度 ($\delta\nu/\Delta\nu$).

实际交流放电等离子体中的分子离子,在交流电场中的运动是非常复杂的,除了不规则的热运动外,还受到其他中性粒子的碰撞.在外电场 $E(\text{V/m})$ 的加速力作用下,分子离子穿过中性气体的平均漂移速度 v_d 可以简便地表示为^[11,12] 电场和离子迁移率 $K(\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ 的函数

$$v_d = KE. \quad (1)$$

在中低电场 ($E/p \leq 7.5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) 条件下,迁移率 K 近似为一常数.本文采用的速度调制实验中,等离子体中离子的漂移速度与热运动速度相当,属于中等电场情形. K 的大小取决于离子与中性分子本身的电动力学相互作用及两者间的动量传输效率.最简单的情形,可以把中性分子看成是个极化球,离子是个带电球,该相互作用决定于单极感应偶极吸引势(正比于 r^{-4}),并且正比于中性分子的偶极极化率.可以将离子的有效迁移率 K 分解为

$$K = K_0 [1.01 \times 10^5 / p(\text{Pa})] [T(\text{K}) / 273.16], \quad (2)$$

其中, p 和 T 分别为气体的气压和温度, K_0 为离子的约化迁移率或称郎之万 (Langevin) 迁移率^[13], 表示成

$$K_0 = 4.3880 \times 10^{-5} / (\alpha\mu)^{1/2} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}), \quad (3)$$

这里, α 为缓冲气体的偶极极化率 (单位为 nm^3), 如 He 原子的极化率 $\alpha_{\text{He}} = 2.05 \times 10^{-4} \text{ nm}^3$, $\mu(\text{amu})$ 为离子、中性分子对的约化碰撞质量,它影响动量传输效率,在 He 气氛下的 N_2^+ 和 CO^+ 均有 $K_0 = 1.638 \times 10^{-3} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$. 由 (1—3) 式可以计算分子离子在外场作用下的平均漂移速度 v_d , 并进而计算分子离子某条跃迁谱线的多普勒频移 $\delta\nu$:

$$\delta\nu = \nu_0 (v_d / c), \quad (4)$$

其中, ν_0 为分子离子跃迁谱线的频率, c 为真空中的光速.

分子的多普勒线宽 $\Delta\nu(\text{FWHM})$ 可表示为

$$\Delta\nu = 7.163 \times 10^{-7} \nu_0 [T(\text{K}) / m(\text{amu})]^{1/2}, \quad (5)$$

由 (4) 式和 (5) 式可以计算调制度 $\delta\nu/\Delta\nu$.

在一个放电周期内,正半周和负半周电场分别引起分子离子跃迁谱线的蓝移和红移.如果 $\delta\nu \gg \Delta\nu$, 解调出的离子谱线就将变成两个独立的间隔为 $2\delta\nu$ 蓝移和红移的高斯线型,它们的强度、线宽都相等,但位相相反.如果 $\delta\nu \ll \Delta\nu$, 红移和蓝移谱线靠

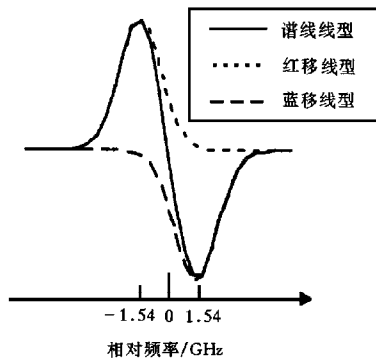


图1 VMLS 谱线线型示意图

得很近, 由于其强度相等, 位相相反, 二者几乎相消, 导致信号减弱. 当 $\delta\nu$ 与 $\Delta\nu$ 相当, 即调制度 $\delta\nu/\Delta\nu \approx 1$ 时, 解调后信号最大, 相当于红移和蓝移谱线重叠后形成的一次微分线型, 如图 1 所示.

3 实 验

实验框图如图 2 所示. 在速度调制光谱技术中, 由于分子离子浓度极低, 提高测量信噪比是实验的关键, 噪声主要来自激光源的幅度涨落噪声以及高频放电引起的电干扰和辉光干扰噪声. 为此, 我们采用二束相向传播的激光束(由一个半透半反镜对主光束分束形成)入射到放电样品池中, 透射光分别由二个快速 PIN 探测器来探测, 由于二个探测器

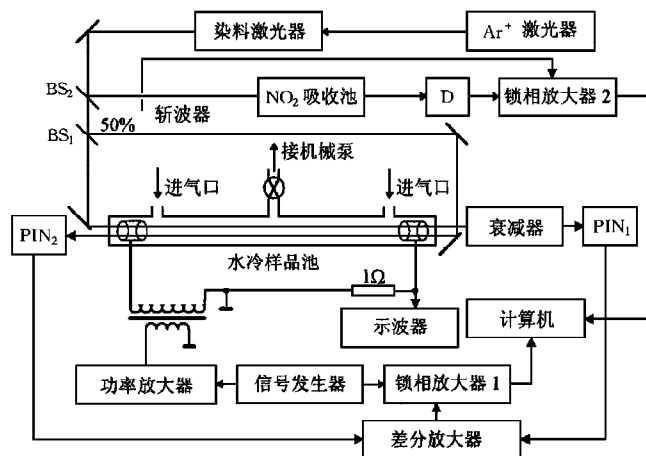


图 2 VMLS 实验方框图

探测到的速度调制信号相位相反, 因此该信号在差分放大器中得以相加, 而激光噪声和辉光噪声可以得到极大地相消抑制; 电干扰噪声则需要通过仔细地屏蔽各单元部件以及恰当地接地来减至最小.

Ar^+ 激光器抽运的 Rd6G 单模染料激光器作为光源, 激光线宽约为 1 MHz, 功率为 80 mW. 样品池由一长 1 m, 直径 10 mm 的圆柱型玻璃管构成, 两端贴有窗片, 并带有水冷衬套以降低放电引起的温升. 管内两端各有一个不锈钢空心圆筒电极, 用于气体的高频交流放电. 为了使二路测量系统平衡, 采用两端进气、中间抽出的对称气体流动方式, 并在其中一路光中加一无级连续可调衰减器, 精确调节二路光强平衡. 从探测器出来的二路电信号被送入差分放大器中放大, 差分放大器的增益为 20 dB, 共模抑制比为 60 dB, 其输出送至锁相放大器中进行同频相检放大, 再由计算机系统实时采集数据. N_2^+ 由流动的 N_2 与 He 混合气体放电获得; CO^+ 由 CO_2 与 He 混合放电获得. 33.5 kHz, 6 kV 的高频高压放电电场由函数信号发生器产生的同频正弦波, 经 800 W 音频功率放大器放大后, 再经高频变压器升压加在样品池两端电极上所得. 放电电流由串联在放电回路中的 1 Ω 电阻取样, 送示波器监测.

此外,BS₂分束器取4%的激光入射到一个NO₂吸收池,测得的NO₂吸收谱线作为绝对波长标定,NO₂的波长由文献[14]给出,本实验对激光波长的测量绝对精度可优于0.005 cm⁻¹.

4 实验结果与讨论

N₂⁺和CO⁺光谱测量结果如图3和图4所示,谱线线型均为一次微分线型,图中顶部为同时测到的NO₂分子吸收谱,作为绝对频率值参照.

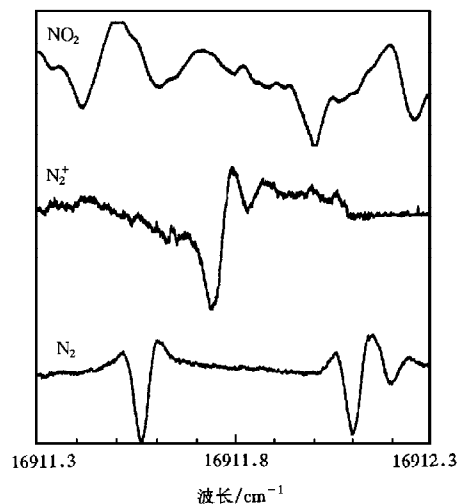


图3 N₂⁺的部分谱线图

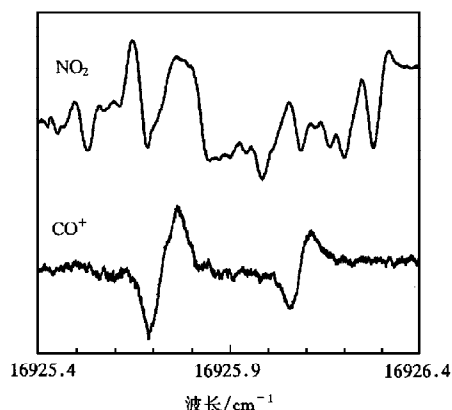


图4 CO⁺的部分谱线图

实验表明,取N₂气压60 Pa,He气压665 Pa,放电电流峰峰值200 mA时,所测得的N₂⁺信号最佳;CO⁺的实验条件与前者类似.上述实验条件比较苛刻,但也不十分临界.N₂⁺谱线为16911.729 cm⁻¹处的A²Π_u←X²Σ_g⁺带系的(12,6)振动带中的Q₁₁(8.5)跃迁谱线^[9],其中图3底部还列出了采用塞曼调制磁旋转光谱技术在同一波段内测到的中性N₂第一正带的谱线^[15].尽管塞曼调制磁旋转光谱技术也是高灵敏的吸收光谱方法,但完全不能观测到N₂⁺的吸收谱线;而在速度调制光谱测量结果中,只能观测到一次微分线型的N₂⁺谱线,很强的中性N₂第一正带谱线完全被抑制了.在我们的实验条件下,吸收池内等离子体轴向电场约为2000 V/m,温度约为500 K.这样,可以由(1)–(3)式计算出平均漂移速度 $v_d \approx 910$ m/s,并可进而计算出N₂⁺谱线的多普勒频移为 $\delta\nu = 1.54$ GHz.在这个波段的N₂⁺的吸收谱线的多普勒线宽为 $\Delta\nu = 1.53$ GHz.调制度 $\delta\nu/\Delta\nu \approx 1$,符合速度调制光谱的最佳测量条件.实验中所测到的CO⁺谱线主要来自彗尾带系(Comet-Tail system),其平均漂移速度也可以类似地计算出来.

速度调制光谱实验中,选择合适的缓冲气体是很重要的,作者曾试图采用Ar气作缓冲气体来测量N₂⁺光谱,但未能成功.原因是Ar原子的质量数(40 amu)比He要大得多,

且 Ar 原子的极化率又比 He 要大一个数量级, $\alpha_{\text{Ar}} = 2.40 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$. 在同样条件下可以计算 N_2^+ 在 Ar 气氛下由外场引起的多普勒频移只有 $\delta\nu = 0.208 \text{ GHz}$, 比在氦气氛下小一个数量级, 因而很难观测到速度调制光谱信号.

由以上实验可知速度调制激光光谱技术对离子光谱测量具有很好的选择特性. 采用了差分检测方法, 差分放大器的共模抑制比为 **60 dB**, 但由于两探测器非完全平衡的影响, 该方法实际抑制激光源噪声仅约为 **31 dB**; 而到达两探测器上的信号大小相等而相位相反, 经差分放大器后, 信号被加倍了, 所以采用差分检测, 探测灵敏度提高了 **37 dB**. 在本实验中, 尽管等离子体中的分子离子浓度大约只有 10^{11} cm^{-3} , 但差分速度调制激光光谱技术仍然可以获得它们的吸收谱线.

综上所述, 差分速度调制激光光谱技术有如下几个主要特点:

(1) 较高的探测灵敏度. 实验中分子离子的浓度约为 10^{11} cm^{-3} , 而且其寿命较短, 但使用该技术仍可以观测到其光谱信号.

(2) 良好的探测选择性. 在该技术中, 只有带电粒子才受到调制, 所以选择性地探测到了分子离子的信号, 而抑制了较强的中性分子的光谱信号.

(3) 特定的谱线线型. 速度调制激光光谱的谱线线型为高斯线型的一次微分线型, 并且由于正、负带电粒子在电场中的运动特性相反, 所以所测谱线具有相反的位相, 由此可以区分所测粒子的带电特性, 用于谱线的辅助标识.

这种技术将在分子离子光谱的研究中起到重要的作用, 并可以应用于许多相关领域, 如等离子体不介入诊断、化学气相沉积过程等方面的研究.

感谢英国剑桥大学化学系刘祝安博士有益的讨论, 感谢法国 Lille 科技大学分子动力学与光子技术实验室 C. Focsa 博士实验单元技术上有益的讨论.

- [1] K.A. Dick *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **69**(1978), 95.
- [2] R.A. Gottscho *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **74**(1979), 435.
- [3] C.S. Gudeman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 727.
- [4] C.S. Gudeman *et al.*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**(1984), 387.
- [5] M.B. Radunsky *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 898.
- [6] D.T. Cramb *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **141**(1990), 281.
- [7] B. Lindgren *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **146**(1991), 343.
- [8] B. Lindgren *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **156**(1992), 319.
- [9] A. Al-Khalili *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **183**(1997), 200.
- [10] C. Focsa *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **106**(1997), 9044.
- [11] E.W. McDaniel *et al.*, *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases*(Wiley, New York, 1973).
- [12] A. von Engel, *Ionized Gases*, 2nd ed. (Oxford Univ. Press, London, 1965).
- [13] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, **5**(1905), 245.
- [14] K. Uehara and H. Sarada, *High Resolution Spectral Atlas of Nitrogen Dioxide 559—597 nm*(Spring Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984).
- [15] 王辉等, 化学物理学报, **10**(1997), 117 [Wang Hui *et al.*, *Chinese J. Chem. Phys.*, **10**(1997), 117(in Chinese)].

DIFFERENTIAL VELOCITY-MODULATION LASER **SPECTROSCOPY OF MOLECULAR IONS***

YANG XIAO-HUA CHEN YANG-QIN CAI PEI-PEI LU JING-JING WANG RONG-JUN

(*Department of Physics, East China Normal University, Laboratory for quantum optics,*

East China Normal University, Shanghai 200062)

(Received 5 October 1998)

ABSTRACT

We analyzed the features and the line profile of velocity-modulation laser spectroscopy theoretically, and reported the observed spectra of N_2^+ and CO^+ molecular ions in the visible region.

PACC: 3335; 3320K; 5220H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19574015).