

Doppler-Free 红外激光光声光谱法及系统*

杨卫军 谭冠荣 杨文霞 朱 遐

(南开大学电子系)

傅汝廉 开桂云

(南开大学物理系)

提要: 从原子跃迁理论出发, 推导出了 Doppler-Free 激光光声信号的数学表达式。信号线宽仅取决于自然展宽和碰撞展宽。用自制的 Doppler-Free 二氧化碳红外激光光声光谱装置对乙烯样品进行了测量, 测量结果证实了理论推导的正确性。

Doppler-free infrared laser optoacoustic spectroscopy and the system

Yang Weijun, Tan Guanrong, Yang Wenxia, Zhu Xia

(Department of Electronic Science, Nankai University, Tianjin)

Fu Rulian, Kai Guiyun

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

Abstract: Using the atomic transition theory, we have derived the mathematical expression of Doppler-free laser optoacoustic signal. The line-width of pressure broadening depends only on the natural broadening and collision broadening. The result has been proved to be true by detecting the sample, C_2H_4 , with the Doppler-free CO_2 laser optoacoustic spectroscopical system made by ourselves.

光声方法灵敏度很高, 用该方法可探测到 ppb 量级的微量气体的存在^[1]。七十年代末, 出现了 Doppler-Free 光声光谱技术, 它使得光声技术在谱线分辨能力上有了突破^[2]。我们从原子跃迁理论出发, 推导出了 Doppler-Free 光声信号表达式, 并用自制的 Doppler-Free 红外激光光声光谱系统对乙烯样品进行了测试。

一、Dopple-Free 光声信号的理论推导

将光束分为幅度大约相等的两类, 经不同频率斩波后相向入射到样品室内, 则产生

收稿日期: 1986年7月4日

• 中国科学院科学基金资助课题。

的光声信号中除两个基频成分外,还有和频、差频成分等。实验发现^[4],和频(差频)成分的线宽不受多普勒展宽效应限制,从而谱线分辨率大大提高,这就是 Doppler-Free 光声方法。

考虑一两能级系统,低能级 E_0 , 高能级 E_1 。位于高、低能级的粒子数密度分别为 n_1 、 n_0 , 总粒子数密度为 $N = n_0 + n_1$ 。假定入射光频率为 ν , 粒子沿两束入射光中某束光入射方向的速度分量为 v 。先讨论速度分量为 v 单位速度间隔内的粒子的情况。假定粒子在入射光方向是静止的,而光源以速度 $-v$ 反方向运动。粒子两能级 E_1 和 E_0 的能量差为:

$$E_1 - E_0 = h\nu_0$$

根据多普勒效应,粒子接收到的两束入射光的频率分别为:

$$\nu_1 = \nu - \frac{v}{c} \nu, \quad \nu_2 = \nu + \frac{v}{c} \nu \quad (1)$$

设两束入射光的强度分别为 I_1, I_2 :

$$I_1 = I_{10} [1 + \delta_1 (e^{i\omega_1 t} + e^{-i\omega_1 t})] \quad (2)$$

$$I_2 = I_{20} [1 + \delta_2 (e^{i(\omega_2 t - \theta)} + e^{-i(\omega_2 t - \theta)})] \quad (3)$$

其中 I_{10}, I_{20} 分别是两束入射光的平均光强, ω_1, ω_2 为两个调制频率, δ_1, δ_2 分别为两束光的调制系数, θ 为两束光调制的初始相差。则粒子在两光场作用下的跃迁速率方程是^[4]:

$$\frac{dn_1(v)}{dt} = -n_1(v) \left[\sum_{i=1}^2 W_i + \frac{1}{\tau} \right] + [N(v) - n_1(v)] \sum_{i=1}^2 W_i \quad (4)$$

式中受激跃迁几率

$$W_i = A_0 I_i g(\nu_i) / t_{sp} \quad (i=1, 2) \quad (5)$$

而

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu_L / 2\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_L / 2)^2} \quad (6)$$

是洛伦兹线型函数, $\Delta\nu_L$ 是均匀展宽线宽, τ 为上能级总的弛豫时间,它与自发辐射寿命 t_{sp} 和碰撞弛豫时间 τ_c 有如下关系:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{t_{sp}} + \frac{1}{\tau_c} \quad (7)$$

常数

$$A_0 = \frac{\lambda^3}{8\pi h c n^3} \quad (8)$$

与入射光波长 λ 和样品对光的折射率 n 有关, h 是普朗克常数, c 是真空中光速。

将上能级原子数 $n_1(v)$ 按频率

$$\omega_{m,n} = m\omega_1 + n\omega_2 \quad (m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (9)$$

展开成级数

$$n_1(v) = \sum_m \sum_n n_1^{(m,n)}(v) e^{i(m\omega_1 + n\omega_2)t} \quad (10)$$

代入公式(4)后,可求得低阶系数:

$$n_1^{(0,0)}(v) = \frac{AI_{10}g(\nu_1) + AI_{20}g(\nu_2)}{1 + 2A[I_{10}g(\nu_1) + I_{20}g(\nu_2)]} \cdot N(v) \quad (11)$$

$$n_1^{(1,0)}(v) = \frac{AI_{10}g(\nu_1)N(v)\delta_1}{\{1 + 2A[I_{10}g(\nu_1) + I_{20}g(\nu_2)]\}^2} \times \frac{e^{-i\gamma_{1,0}}}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_{1,0}}} \quad (12)$$

$$n_1^{(0,1)}(v) = \frac{AI_{20}g(\nu_2)N(v)\delta_2}{\{1 + 2A[I_{10}g(\nu_1) + I_{20}g(\nu_2)]\}^2} \times \frac{e^{-i(\gamma_{0,1} + \theta)}}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_{0,1}}} \quad (13)$$

$$n_1^{(1,-1)}(v) = \frac{-2A^2 I_{10} I_{20} g(\nu_1) g(\nu_2) N(v) \delta_1 \delta_2}{\{1 + 2A[I_{10}g(\nu_1) + I_{20}g(\nu_2)]\}^3} \times \frac{e^{-i(\gamma_{1,-1} - \theta)}}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_{1,-1}}} \left[\frac{e^{-i\gamma_{1,0}}}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_{1,0}}} + \frac{e^{i\gamma_{0,1}}}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_{0,1}}} \right] \quad (14)$$

$$n_1^{(1,1)}(v) = \frac{-2A^2 I_{10} I_{20} g(\nu_1) g(\nu_2) N(v) \delta_1 \delta_2}{\{1 + 2A[I_{10}g(\nu_1) + I_{20}g(\nu_2)]\}^3} \times \frac{e^{-i(\gamma_{1,1} + \theta)}}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_{1,1}}} \left[\frac{e^{-i\gamma_{1,0}}}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_{1,0}}} + \frac{e^{-i\gamma_{0,1}}}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_{0,1}}} \right] \quad (15)$$

其中

$$\text{tg} \gamma_{m,n} = \frac{\omega_{m,n} \tau}{1 + 2A[I_{10}g(\nu_1) + I_{20}g(\nu_2)]} \quad (16)$$

$$A = A_0 \tau / t_{sp} \quad (17)$$

于是,单位体积内速度为 v 单位速度间隔内的粒子产生的热为:

$$H_{m,n}(v) = n_1^{(m,n)}(v) h\nu_0 / \tau_0 \quad (18)$$

这一公式对速度 v 积分, 就能得到单位体积内各种速度的粒子产生的总热量, 其各阶频率成分是:

$$H_{m,n} = \frac{h\nu_0}{\tau_0} \int_{-\infty}^{\infty} n_1^{(m,n)}(v) dv \quad (19)$$

为简单起见, 令 $\theta=0$, 并假定调制频率 ω_1 和 ω_2 很低, 以致 $\omega_1\tau \ll 1$ 、 $\omega_2\tau \ll 1$, 于是可得到基频成分

$$H_{1,0} = \frac{h\nu_0}{\tau_0} AI_{10}N\delta_1 \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\nu_1)G(v)dv}{\{1+2A[I_{10}g(\nu_1)+I_{20}g(\nu_2)]\}^2} \quad (20)$$

和差频成分 $H_{1,-1}$ 以及和频成分 $H_{1,1}$:

$$H_{1,-1} = H_{1,1} = -\frac{h\nu_0}{\tau_0} 4A^2I_{10}I_{20}N\delta_1\delta_2 \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\nu_1)g(\nu_2)G(v)dv}{\{1+2A[I_{10}g(\nu_1)+I_{20}g(\nu_2)]\}^2} \quad (21)$$

微型话筒检测到的光声信号各频率成分的幅度将正比于 $H_{m,n}$ 和频成分(差频成分)将代表 Doppler-Free 光声信号。当 $I_{20}=0$ 时, $H_{1,0}$ 就是通常的单光束光声信号, 即单光束光声信号为:

$$H_s = \frac{h\nu_0}{\tau_0} AI_{10}N\delta_1 \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\nu_1)G(v)dv}{\{1+2AI_{10}g(\nu_1)\}^2} \quad (22)$$

其中 I_{10} 、 δ_1 与前面定义的含义相同。

以上结果能很好地解释如双光束作用下和(差)频光声信号(即 Doppler-Free 光声信号)线宽的窄化现象、双光束作用下基频光声信号的凹陷现象等实验现象。

(1) 当入射光很弱, 不等式

$$\frac{4A[I_{10}+I_{20}]}{\pi\Delta\nu_L} \ll 1 \quad (23)$$

成立时, 公式(21)、(22)改写成:

$$H_{1,-1} = H_{1,1} = -\frac{h\nu_0}{\tau_0} 4A^2I_{10}I_{20}N\delta_1\delta_2 \times \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu_1)g(\nu_2)G(v)dv \quad (24)$$

$$H_s = \frac{h\nu_0}{\tau_0} AI_{10}N\delta_1 \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu_1)G(v)dv \quad (25)$$

可见, 单光束光声信号与入射光强成正比, Doppler-Free 光声信号与两束入射光光强乘积成正比。当气压很低, 压力展宽比多普勒展宽窄许多时, 将式(1)代入式(24)、(25), 积分整理得到:

$$H_{1,-1} = H_{1,1} = -\frac{hc}{\tau_0} \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \times 2A^2I_{10}I_{20}N\delta_1\delta_2g(\nu) \quad (26)$$

$$H_s = \frac{h\nu_0}{\tau_0} AI_{10}N\delta_1g_G(\nu) \quad (27)$$

其中 $g_G(\nu)$ 为高斯线型函数

公式(26)、(27)表明, 单光束光声光谱谱线线型是高斯型的, 线宽受多普勒展宽限制, 而 Doppler-Free 光声光谱谱线线型是洛伦兹型的, 线宽为均匀展宽(压力展宽与自然展宽之和), 不受多普勒展宽的影响。压力展宽是与压力成正比的, 因此, Doppler-Free 光声光谱谱线线宽在自然展宽很窄时与压力成正比。在气压很低, 压力展宽比多普勒展宽窄, Doppler-Free 光声光谱谱线线宽比单光束光声光谱谱线线宽窄, 分辨能力提高。但是由式(26)知, 分辨能力的提高是以牺牲一定的灵敏度换取的。

(2) 当光强较强, 且满足

$$\frac{4A[I_{10}+I_{20}]}{\pi\Delta\nu_L} < 1$$

时, 将式(20)的被积函数进行级数展开, 并将式(1)代入, 进行积分整理得到:

$$H_{1,0} \sim \left[1 - \frac{4AI_{10}}{\pi\Delta\nu_L}\right] \cdot g_G(\nu) - \frac{4AI_{20}}{\pi\Delta\nu_L} \cdot \frac{\pi\Delta\nu_L}{2} \cdot g(\nu) \cdot g_G(\nu_0) \quad (28)$$

式(28)表明, 双光束作用下基频光声信号谱线在 $\nu=\nu_0$ 处产生凹陷。而作为比较, 将式(27)表示的单光束光声信号进行同样处理, 得到的结果为:

$$H_s \sim \left[1 - \frac{4AI_{10}}{\pi\Delta\nu_L}\right] \cdot g_G(\nu) \quad (29)$$

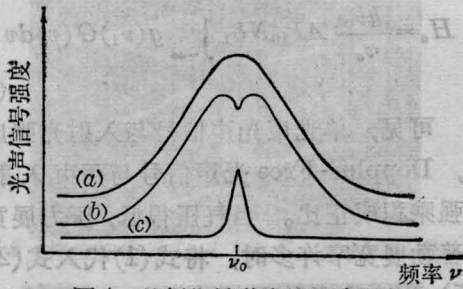


图1 基频信号谱线的凹陷现象

- (a) 单光束光声信号基频成分谱线;
- (b) 双光束光声信号基频成分谱线;
- (c) 双光束光声信号和(差)频成分谱线

没有凹陷现象,如图1示。

二、Doppler-Free 红外激光 光声光谱系统和测试

我们的 Doppler-Free 红外激光光声光谱系统是根据 Doppler-Free 光声效应设计的工作于 CO_2 激光谱区的光声系统,可用于微量有机气体分析,用于有机工厂和有机实验室的环境污染检测,也可在红外激光器的研制工作中用来寻求新的红外气体激光介质及其最佳泵浦波长。以可调谐单色 CO_2 激光器作光源,它可在 $9\sim 11\mu\text{m}$ 的红外区工作。

所测样品为乙烯。乙烯在 CO_2 激光谱区的线性光声光谱如图4所示^[5]。 CO_2 激光器谱线选在 $10P_{14}$ 支线,输出功率1W。斩波频率分别为 240 Hz、144 Hz,参考频率在检测基频时为 240 Hz,检测和频时为 384 Hz。入射到样品室内的两束激光功率约 0.25 W。激光器通过压电陶瓷改变腔长扫频。

充气气压为 10 Torr 时,测得乙烯样品的光声光谱谱线如图2所示。由图测得和频信号谱线线宽约为:

$$\Delta\nu_{\text{和}}(10\text{ Torr}) = 31.5\text{ MHz},$$

基频信号谱线线宽约为:

$$\Delta\nu_{\text{基}}(10\text{ Torr}) = 46.5\text{ MHz},$$

和频信号线宽比基频信号线宽窄。

充气气压为 5 Torr 时,测得乙烯样品的和频光声光谱谱线如图3示。作为比较,将

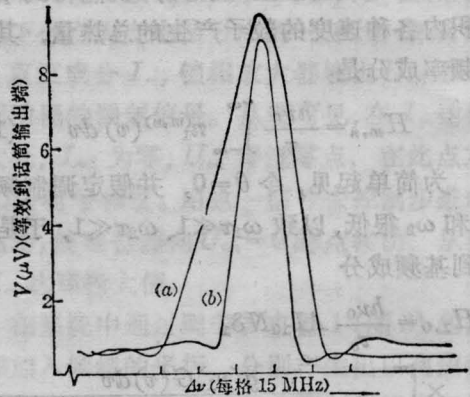


图2 气压为 10 Torr 时乙烯样品的光声谱线

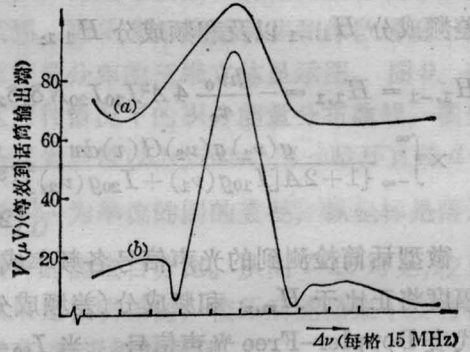


图3 气压为 5 Torr、10 Torr 时乙烯样品的光声谱线

气压为 10 Torr 时的谱线以不同比例画在同一图上。由图3测得

$$\Delta\nu_{\text{和}}(5\text{ Torr}) = 16.5\text{ MHz}.$$

式(26)、(27)的结论是在激光器输出功率稳定、在扫描范围内调谐特性平坦的条件下得到的,实际上,这些条件是不成立的,即入射光强 I 是变化的:

$$I = I_0 P(\nu) [1 + f(t)]$$

式中 $P(\nu)$ 代表调谐特性, $f(t)$ 代表功率不稳

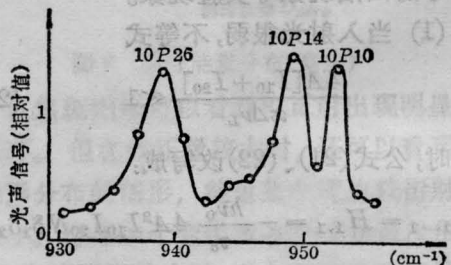


图4 CO_2 激光谱区乙烯的线性光声光谱
(下转第 42 页)

$$\begin{aligned}
 &+ E_1 E_3 \cos[4\pi f t - 2\phi_0 + (\varphi_1 - \varphi_3)] \\
 &+ E_4 E_2 \cos[4\pi f t - 2\phi_0 + (\varphi_2 - \varphi_4)]
 \end{aligned}
 \quad (15)$$

式中 $\phi_a = \frac{l}{c} \Delta n \omega_a$, $\phi_0 = \frac{2\pi f}{c} (n_a l + n_0 r)$, r 是除 l 外的光程。(15)式可合并为三项

$$\begin{aligned}
 &I_1 \cos(2\pi f t - \phi_a + \phi') \\
 &+ I_2 \cos(2\pi f t + \phi_a + \phi'') \\
 &+ I_3 \cos(4\pi f t + \phi''')
 \end{aligned}$$

式中 $I_2, I_3 \ll I_1$, ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 是 E_i, ϕ_i 及 ϕ_0 的函数, 与激光器工作状态及光路安排有关。当仪器处于某一稳定工作状态时 ϕ', ϕ'' 和 ϕ''' 可认为是常数, 式中后两项是由光频边带引起的。如果我们用拍频基频相敏检波方法, 测量到的将是

$$\begin{aligned}
 I \cos(2\pi f t + \Phi) &= I_1 \cos(2\pi f t - \phi_a + \phi') \\
 &+ I_2 \cos(2\pi f t + \phi_a + \phi'')
 \end{aligned}$$

(上接第 36 页)

中的分配。所幸的是, 尽管如此, 前述计算结果可半定量地解释 SFPM 的强度方面的实验现象。

参 考 文 献

- 1 Stolen R H *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1974; **24**(7): 308
- 2 Stolen R H *et al. IEEE J. Quant. Electr.*, 1975; QE-11:100
- 3 Lin Choinlon *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1981;

(上接第 46 页)

定。由式(26)、(27), 光声信号应修改为:

$$\begin{aligned}
 H_{1,-1} &= H_{1,1} \sim P^2(\nu) g(\nu) \\
 &\times [1 + 2f(t) + f^2(t)] \\
 H_s &\sim P(\nu) g_G(\nu) [1 + f(t)]
 \end{aligned}$$

因为 $f(t)$ 是随机的, 所以功率的不稳定以噪声的形式出现。调谐特性直接影响光声谱线形状。消除这种影响的方法是将信号对光强归一化, 归一化后的结果为:

$$H_{1\pm 1} \Big|_{\text{归一化}} = \frac{H_{1\pm 1}}{I^2} \sim g(\nu) \quad (30)$$

的相位 Φ , 欲求 ϕ_a 就必须进行校正。然而由于 I_1, I_2, ϕ', ϕ'' 随工作条件而变化, 这就使得准确测量变得更为困难了, 如果忽略边带的影响将导致测量结果的不准确与不稳定。

值得提出的是: 根据选择定则来分析, 纵向塞曼激光中没有 FWM 效应, 相应的拍频波形畸变很小, 这大有利于拍频相位的测量。

参 考 文 献

- 1 巴恩旭, 杨性愉, 沈寿春. 物理学报, 1984; **33**(4): 496
- 2 王楚, 吴义芳, 沈伯弘. 北京大学学报 1987; No. 51: 103
- 3 Gudelev V G, Yasinkil V M. *Sov. J. Quant. Electr.*, 1982; **12**(7): 904
- 4 Zheng Leming, Wang Chu, Wu Yifang. *Opt. Commun.*, 1986; **59**(4): 293
- 5 金浩然, 王庆吉, 郑乐民, 物理学报, 1987; **36**(1): 78

38(7): 479

- 4 Hiu K O. *Appl. Opt.*, 1981; **20**(6): 1075
- 5 Dianov E M. *Sov. Phys. JETP*, 1982; **56**(1): 21
- 6 Stolen R H. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1982 QE-18: 1062
- 7 Glordmaine J A. *Phys. Rev.*, 1966; **144**(2): 676;
- 8 Penzkofer A *et al. Prog. Quant. Electr.*; **6**: 55
- 9 Kogelnik H *et al. Appl. Opt.*, 1966; **5**(10): 1550
- 10 Yariv A, Pearson J E. in "Progress in Optics", Sanders J H, Stevens K W H, Pergamon, New York, 1969

$$H_s \Big|_{\text{归一化}} = \frac{H_s}{I} \sim g_G(\nu) \quad (31)$$

这种方法可以消除激光器调谐特性和功率慢漂移的影响。由于我们的课题还处于初级阶段, 实验装置不完善, 以上所测结果都没有归一化。

参 考 文 献

- 1 *Appl. Opt.*, 1976; **15**: 1506
- 2 *Opt. Commun.*, 1979; **30**(3): 345
- 3 *Opt. Commun.* 1979; **31**(1): 25
- 4 A 亚里夫著. 量子电子学, 刘颂豪等译
- 5 *Opt. Commun.*, 1979; **30**(3): 351