

# 碘分子双色激光感生光栅光谱\*

唐臻 张培林 赵朔嫣

(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

**提要** 用 Nd:YAG 激光倍频光分成强度大致相等的两束激光作为泵浦光,以  $2.73^\circ$  交叉于碘分子样品室中,两束泵浦光发生干涉在碘分子中选择激发形成了空间正弦分布的激发态分子光栅和基态耗尽型光栅。另一束窄线宽染料激光作为探索光射入到激光感生光栅上,沿着布拉格衍射的方向接收信号光。扫描探索光的波长,分别在 555.9~570.6 nm, 576.3~587.2 nm 和 605.0~605.6 nm 的波段内共获得 129 根与碘分子 B-X 态振转能级双共振的双色激光感生光栅光谱谱线。

**关键词** 碘分子,激光感生光栅光谱,共振四波混频

## 1 引言

相干拉曼激光光谱技术由于具有很高的信号强度和很小的信号光束发散角而在研究火焰、放电等离子体、荧光物质等课题中获得广泛的应用,信号光很容易在空间上和发光背景分开。简并四波混频(DFWM)已被发展用来作为检测燃烧环境中稳定分子和自由基的方法,它比相干反斯托克斯拉曼光谱(CARS)具有更高的灵敏度。例如, D. J. Rakestraw 用 DFWM 方法检测火焰中的 OH 基<sup>[1]</sup>,其检测极限已达  $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  每量子态。Q. Zhang 等人利用简并四波混频来检测受激辐射泵浦,获得了数密度低至  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  的  $\text{CS}_2$  气体的高灵敏度、无背景干扰的高信噪比光谱<sup>[2]</sup>。Mark A. Buntine<sup>[3]</sup> 大大减化了 Q. Zhang 受激辐射泵浦——简并四波混频的原理,发展了基于介质  $\chi^{(3)}(-\omega_2; \omega_2, \omega_1, -\omega_1)$  的双色双共振的四波混频的光谱技术,即双色激光感生光栅光谱技术(TC-LIGS, Two-Color Laser-Induced Grating Spectroscopy),这种光谱技术具有高灵敏度、高空间分辨、零背景、无多普勒展宽、双共振以及易于谱线标识的优点。激光感生荧光(LIF)和受激辐射泵浦(SEP, Stimulated Emission Pumping)是研究分子激发态的灵敏光谱方法,但只适用于那些可产生荧光的态的研究。TC-LIG 光谱不但可以研究那些发射荧光的激发态,也可以研究荧光持续时间短、荧光量子产额低或者不发荧光的激发态。TC-LIG 光谱技术对于获得深入细致的原子分子能级、布居参数、高激发态和分子离解过程的研究具有重要的意义,同时也为燃烧过程的诊断分析和大气污染的监测提供了一种高灵敏度的、具有应用价值的实验光谱方法。Jeffrey A. Gray 把 TC-LIG 光谱技术成功地用于激发氢原子的光谱并测定

\* 清华大学科学基金资助项目。

收稿日期: 1995年3月27日; 收到修改稿日期: 1995年5月29日。

了氢原子的浓度<sup>[4]</sup>。Thomas J. Butenhoff 等人证明了 TC-LIG 光谱对于研究具有每转动态数密度为  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  的喷流冷却的不稳定分子具有很高的灵敏度,而且能对不发荧光的态仍然获得“吸收”状光谱<sup>[5]</sup>,并利用 TC-LIG 光谱研究了  $\text{NO}_2$  的预离解和光解过程<sup>[6,7]</sup>。

## 2 原理

TC-LIG 过程是基于介质的  $\chi^{(3)}(-\omega_2; \omega_2, \omega_1, -\omega_1)$  发生的共振四波混频。如图 1 和图 2,两束频率都为  $\omega_1$  的泵浦光以小角度相交,在样品中发生干涉,  $\omega_1$  与分子能态 1 和能态 2 的跃迁共振,因而感生出激发态分子的布居光栅以及基态分子的耗尽型光栅。频率为  $\omega_2$  的探索光照射在布居光栅上,当  $\omega_2$  调谐至与能态 1 或者能态 2 共振时,光栅的衍射效率最大,从而输出频率为  $\omega_2$  的方向性很好的相干信号光,信号光  $\omega_s$  的方向为探索光在感生光栅上的布拉格衍射方向。

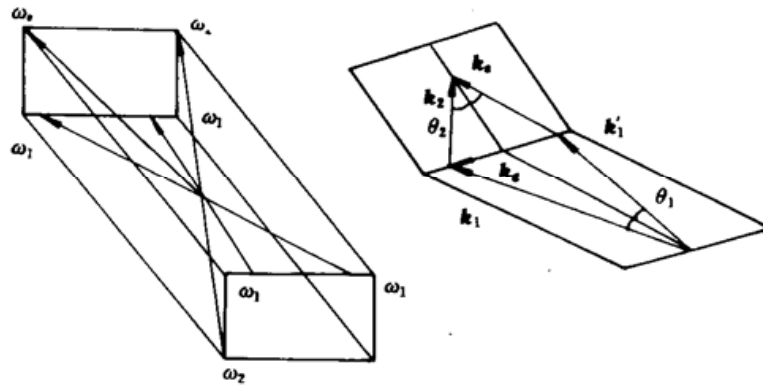


Fig. 1 Schematic of the experimental approach for the TC-LIG spectroscopy

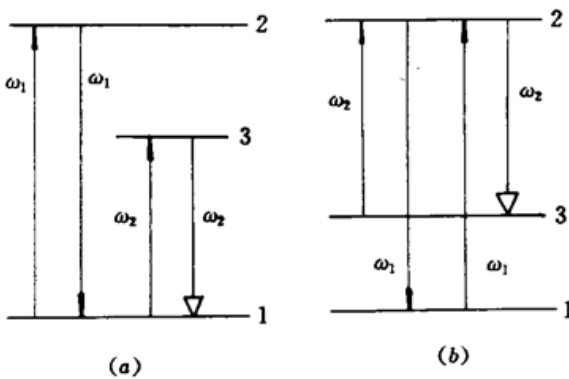


Fig. 2 Energy level diagram describing the TC-LIG scheme

- (a) Probe beam is resonant with the depleted ground state  
(b) Probe beam is resonant with the populated upper state

是泵浦光  $E_1, E_1$ , 探索光  $E_2$  和信号光  $E_s$  的波矢。与其它的四波混频作用相同, TC-LIG 过程必须满足相位匹配,相位匹配条件为

$$K_1 - K'_1 = K_s - K_2 \quad (2)$$

对于如图 2(a) 的能级共振情形, TC-LIG 过程发生了单光子双共振效应。

$$|\chi^{(3)}|^2 \propto N_1^2 (|\mu_{13}|^2)^2 (|\mu_{12}|^2)^2 \tau_1^2 |g(\delta_2, \gamma_{31})|^2 |g(\delta_1, \gamma_{21})|^2 \quad (3)$$

其中  $N_1$  是分子在能态 1 上的密度,  $|\mu_{13}|$  和  $|\mu_{12}|$  是分子从  $3 \rightarrow 1$  和从  $2 \rightarrow 1$  态的分子跃迁偶极

TC-LIG 光谱由于采用了两种频率的激光,信号光与两束泵浦光可以在频率域上分离,与探索光可以在空间域上分离,从而大大减小了散射光的影响,是一种无背景的光谱方法。TC-LIG 信号峰值光强满足

$$I_s(L) \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1 I'_1 I_2 \frac{L^2 \sin^2(\Delta K L / 2)}{(\Delta K L / 2)^2} \quad (1)$$

其中  $\chi^{(3)}$  是三阶非线性极化系数,  $I_1, I'_1$  是两束泵浦光  $E_1, E_1$  的光强,  $I_2$  是探索光  $E_2$  的光强,  $L$  是沿信号波传播方向的相互作用区的长度,  $\Delta K = K_1 - K'_1 + K_2 - K_s$  是相位失匹配,  $K_1, K'_1, K_2, K_s$  分别是

矩,它们正比于两态间的 Franck-Condon 因子,  $\tau_1$  是能级 1 的寿命,  $g(\delta, \gamma) = i/(1 + i\delta/\gamma)$  是 Lorentzian 线型函数,  $\delta_1 = \omega_{21} - \omega_1$  和  $\delta_2 = \omega_{31} - \omega_2$  是激发频率失谐量,  $\gamma_{21}, \gamma_{31}$  是能级共振的阻尼因子,它反映了分子间的相互作用。

### 3 实验装置

碘室长为 200 mm,直径为 20 mm,室温下,碘室内  $I_2$  的蒸气压为 40 Pa 左右。调 Q Nd:YAG 激光器产生重复频率为 10 Hz、脉宽 10 ns 的 1.064  $\mu\text{m}$  激光,倍频后输出 0.532  $\mu\text{m}$  的激光  $E_b$ , 剩余基波 1.064  $\mu\text{m}$  的激光  $E_a$  经反射后倍频产生 0.532  $\mu\text{m}$  的激光,激光的线宽约为 0.03 nm,该束激光经过光学延迟由 50%/50%的分束器 BS 分成强度相等的两束泵浦光  $E_1, E_1$ , 每束泵浦光的强度约为 800  $\mu\text{J}$ , 0.532  $\mu\text{m}$  的激光  $E_b$  用于泵浦染料激光器,染料可选择为若丹明 590,若丹明 610 和若丹明 640 及它们的混合液,用于产生 562 nm 至 610 nm 间的脉冲激光,其强度为 20~30  $\mu\text{J}$ ,线宽为 0.004 nm,染料激光输出作为探索光  $E_2$ , He-Ne 激光是为了便于调整光路用来作为模拟信号光  $E_s$  的,  $E_1, E_1, E_2, E_s$  四束激光经镜片反射成为空间的平行光束,光阑板  $S_1$  和  $S_2$  是按照相位匹配条件(4)而设计的,只允许满足相位匹配条件的激光束经过,在表达式(4)中,  $\theta_1, \theta_2$  的定义见图 1

$$\frac{\sin\theta_2}{\lambda_2} = \frac{\sin\theta_1}{\lambda_1} \quad (4)$$

实验中两束泵浦光  $E_1, E_1$  经透镜会聚后夹角为 2.73°,  $E_1, E_1$  所张平面与  $E_2, E_s$  所张平面的夹角也为 2.73°, 两束泵浦光  $E_1, E_1$  与探索光  $E_2$  经透镜聚焦后射入碘室发生了 TC-LIG 过程,信号光经过一系列的空间滤波器(其中包括三个光阑和两个透镜)进入单色仪,单色仪的作用是滤除泵浦光的散射光。TC-LIG 光谱信号经单色仪后为光电倍增管接收并转化为电信号,取样积分器处理后由记录仪或者微机记录。

### 4 实验结果和标识

扫描探索激光的波长时,就能观测到  $I_2$  的光谱。如果挡住  $E_1, E_1, E_2$  中的任意一束或者两束激光时,信号光则消失,说明信号光是由三波输入后四波混频而产生的,所测光谱是 TC-LIG 光谱。如果挡住  $E_1$ (或者  $E_1$ ) 时仍有信号光出现,则所测光谱很可能是激光感生荧光(LIF)。实验中共获得在 555.9~570.6 nm, 576.3~587.2 nm 和 605.0~605.6 nm 的三个波段内 129 条与碘分子  $B^3\Pi_{2g}^+ - X^1\Sigma_g^+$  态振转能级双共振的 TC-LIG 谱线。

在 TC-LIG 光谱中,涉及相同的泵浦光振动态跃迁以及探索光振动态跃迁的两条谱线具有基本相同的信号峰值强度,这一特点有助于我们对所获得的谱线的归类和标识。每一根 TC-LIG 谱线中泵浦光和探索光的能量必须满足图 2(a) 或者图 2(b) 的能级双共振要求,具体标识是根据 S. Gerstenkorn 和 P. Luc 所发表的碘分子 B 态和 X 态的每一振动带的谱带头的能量值和每一谱带的转动常数<sup>[8]</sup>,其振转能级的误差小于  $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ 。在谱线标识中还需考虑能级间的 Franck-Condon 因子<sup>[9]</sup>以及基态的布居密度等因素对信号强度的贡献。

图 4 是一张典型的 TC-LIG 光谱图。泵浦光 532 nm 激光同时激发了碘分子  $B \leftarrow X$  的 33-0R(85) 支(激发波长 532.053 nm), 32-0R(55) 支(激发波长 532.051 nm) 和 32-0P(52) 支(激发波长 532.048 nm)。在 562.0 nm 至 564.8 nm 间观测到 12 条分别与 532 nm 激光选择激

发的能态相共振的 TC-LIG 谱线。波长测量精度为 0.004 nm。谱线是以探索光能量相共振的能态振转跃迁来标识的,具体结果见图 4。

表 1 是实验中所观测到的 I<sub>2</sub> 部分 TC-LIG 光谱谱线表。

Table 1 A part of observed TC-LIG lines coupled between *B* and *X* electronic states of iodine molecules

Pump transition (cm <sup>-1</sup> )		Pump transition (cm <sup>-1</sup> )		Pump transition (cm <sup>-1</sup> )	
33 - 0 R(85)	18789.91	32 - 0 R(55)	18789.98	32 - 0 P(52)	18790.09
Probe transition (cm <sup>-1</sup> )		Probe transition (cm <sup>-1</sup> )		Probe transition (cm <sup>-1</sup> )	
12 - 0 R(85)	17037.28	12 - 0 R(55)	17079.79	12 - 0 R(52)	17083.01
12 - 0 P(85)	17028.12	12 - 0 P(55)	17073.83	12 - 0 P(52)	17077.36
13 - 0 R(85)	17140.27	13 - 0 R(55)	17183.60	13 - 0 R(52)	17186.88
13 - 0 P(85)	17131.17	13 - 0 P(55)	17177.68	13 - 0 P(52)	17181.27
14 - 0 R(85)	17241.45	14 - 0 R(55)	17285.61	14 - 0 R(52)	17288.95
14 - 0 P(85)	17232.41	14 - 0 P(55)	17279.73	14 - 0 P(52)	17283.39
15 - 0 R(85)	17340.79	17 - 0 R(55)	17580.63	17 - 0 R(52)	17584.17
15 - 0 P(85)	17331.82	17 - 0 P(55)	17574.88	17 - 0 P(52)	17578.73
17 - 0 R(85)	17533.86	18 - 0 R(55)	17675.23	18 - 0 R(52)	17678.83
17 - 0 P(85)	17525.03	18 - 0 P(55)	17669.53	18 - 0 P(52)	17673.44
18 - 0 R(85)	17627.55	19 - 0 R(55)	17767.91	19 - 0 R(52)	17771.59
18 - 0 P(85)	17618.79	19 - 0 P(55)	17762.26	19 - 0 P(52)	17766.24
19 - 0 R(85)	17719.30	20 - 0 R(55)	17858.66	20 - 0 R(52)	17862.41
19 - 0 P(85)	17710.62	20 - 0 P(55)	17853.06	20 - 0 P(52)	17857.11
20 - 0 R(85)	17809.10	21 - 0 R(55)	17947.46	21 - 0 R(52)	17951.28
20 - 0 P(85)	17800.50	21 - 0 P(55)	17941.90	21 - 0 P(52)	17946.03
21 - 0 R(85)	17896.93	32 - 4 R(55)	17945.61	32 - 4 R(50)	17953.15
21 - 0 P(85)	17888.40	32 - 4 P(57)	17937.29	32 - 4 P(52)	17945.56
22 - 0 R(85)	17982.76	32 - 5 R(55)	17737.63	32 - 5 R(50)	17745.11
22 - 0 P(85)	17974.31	32 - 5 P(57)	17729.33	32 - 5 P(52)	17737.55
33 - 4 R(85)	17947.49	32 - 6 R(55)	17530.91	32 - 6 R(50)	17538.33
33 - 4 P(87)	17934.77	32 - 6 P(57)	17522.64	32 - 6 P(52)	17530.79
33 - 5 R(85)	17740.00	32 - 7 R(55)	17325.45	32 - 7 R(50)	17332.81
33 - 5 P(87)	17727.32	32 - 7 P(57)	17317.21	32 - 7 P(52)	17325.29
33 - 6 R(85)	17533.79	32 - 8 R(55)	17121.28	32 - 8 R(50)	17128.57
33 - 6 P(87)	17521.14	32 - 8 P(57)	17113.07	32 - 8 P(52)	17121.08
33 - 7 R(85)	17328.83	32 - 11 R(55)	16516.56	32 - 11 R(50)	16523.66
33 - 7 P(87)	17316.23	32 - 11 P(57)	16508.43	32 - 11 P(52)	16516.24
33 - 8 R(85)	17125.17				
33 - 8 P(87)	17112.61				
33 - 11 R(85)	16521.99				
33 - 11 P(87)	16509.55				

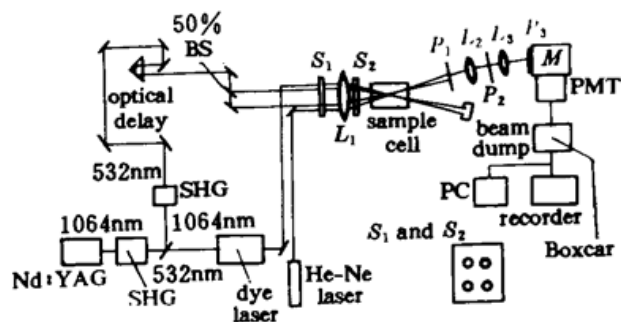


Fig. 3 Experimental apparatus for two-color laser-induced-grating spectroscopy of iodine molecules

$L_1, L_2, L_3$ : lens ( $f = 200$  mm);  $P_1, P_2, P_3$ : Pin hole;  $M$ : Monochromator;  $S_1, S_2$ : Stop Board

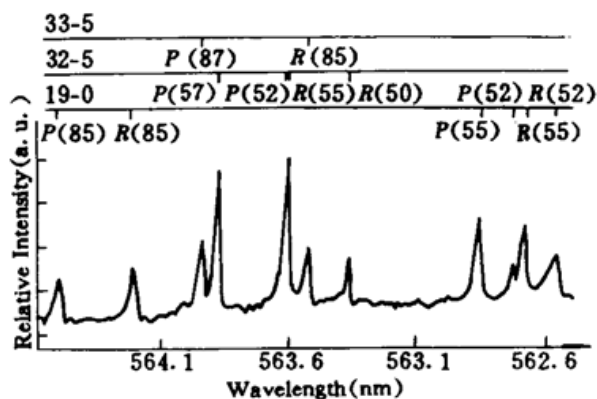


Fig. 4 TC-LIG spectrum of  $I_2$  coupled between  $B^3\Pi_{u^+}$  and  $X^1\Sigma_g^+$  electronic states

## 5 结 论

通过对碘分子双色激光感生光栅光谱的研究,表明该方法对于具有高度密集的振转能级跃迁仍能获得很强的态选择能力的高灵敏度光谱。它简化了分子光谱的标识,适合于广泛的电子激发态的研究。TC-LIG 光谱技术结合了光学双共振和相干拉曼光谱的优点,高空间分辨,无背景干扰,具有很小的信号光束发散角以及谱线易于标识,光路设计简洁,适用于分子束等一些实验装置中。TC-LIG 光谱技术是研究分子激发态和离解过程的具有广泛应用价值的实验激光光谱方法。

## 参 考 文 献

- 1 T. Dreier, D. J. Rakestraw. Measurement of OH rotational temperatures in a flame using degenerate four-wave mixing. *Opt. Lett.*, 1990, 15(1):72~74
- 2 Q. Zhang, S. A. Kandel, T. A. W. Wasserman *et al.*. Detection of stimulated emission pumping via degenerate four-wave mixing. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96(2):1640~1643
- 3 Mark A. Buntine, David W. Chandler, Carl C. Hayden. A two-color laser-induced grating technique for gas-phase excited-state spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 1992, 97(1):707~710
- 4 Jeffrey A. Gray, J. E. M. Goldsmith, Rick Trebino. Detection of atomic hydrogen by two-color laser-induced grating spectroscopy. *Opt. Lett.*, 1993, 18(6):444~446
- 5 Thomas J. Butenhoff, Eric A. Rohlfing. Resonant four-wave mixing spectroscopy of transient molecules in free jets. *J. Chem. Phys.*, 1992, 97(2):1595~1598
- 6 Thomas J. Butenhoff, Eric A. Rohlfing. Laser-induced grating in free jets. I. Spectroscopy of predissociating  $NO_2$ . *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(7):5460~5468
- 7 Thomas J. Butenhoff, Eric A. Rohlfing. Laser-induced gratings in free jets. II. Photodissociation dynamics via photofragment transient gratings. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(7):5469~5476
- 8 S. Gerstenkorn, P. Lue. Description of the absorption spectrum of iodine recorded by means of Fourier Transform Spectroscopy; the (B-X) system. *J. Physique*, 1985, 46(6):867~881
- 9 J. Tellinguisen. Intensity factors for the  $I_2$  B←X band system. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1978, 19: 149~161

## Two-color Laser-induced-grating Spectroscopy of Iodine Molecules

Tang Zhen Zhang Peilin Zhao Shuoyan

(*Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084*)

**Abstract** Two-Color Laser-Induced-Grating Spectroscopy (TC-LIGS) is a newly developed laser spectroscopic technique. This scheme offers the advantages of zero-background detection, high spacial resolution and easy spectral assignment. The second harmonic output (532 nm) of a Nd:YAG laser is split into two pump beams of nearly equal intensity. These beams intersect at an angle of 2.73 degree and are directed into the I<sub>2</sub> sample cell. The interference of these beams produces a sinusoidal distribution of an excited-state laser induced population grating and a ground state laser induced depletion grating in the iodine molecules. A narrow bandwidth dye laser is used as probe beam and directed to the laser induced gratings. The spectroscopic signal is collected along the direction of Bragg diffraction. By scanning the probe laser wavelength, 129 TC-LIG lines coupled between *B* and *X* states of iodine molecules are obtained in the 555.9~570.6 nm, 576.3~587.2 nm and 605.0~605.6 nm regions.

**Key words** iodine molecule, laser-induced-grating spectroscopy, resonant four wave mixing