

常温常压下碘蒸气的简并四波混频光谱技术

王维波^{1,2} 陈德应¹ 樊荣伟¹ 杨 军¹

(¹ 哈尔滨工业大学光电子所, 黑龙江 哈尔滨 150001; ² 哈尔滨师范大学物理系, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要 报道了以碘蒸气为介质进行的前向简并四波混频(DFWM)布局光谱技术的试验研究。在试验中采用了具有自稳分光系统的前向简并四波混频布局。试验发现在常温常压条件下,由于碰撞猝灭会大大降低激光诱导荧光(LIF)光谱的检测灵敏度,几乎观察不到碘蒸气荧光光谱,但却可获得较强的碘蒸气的简并四波混频信号。这是目前已知测定了常温常压下 I₂ 在 554~556 nm 中的前向简并四波混频光谱。常温常压下气相介质的简并四波混频光谱技术,对痕迹量原子、分子和自由基的探测以及对燃烧诊断等方面的研究与应用具有重要意义。

关键词 非线性光学; 非线性激光光谱; 简并四波混频光谱; 碘蒸气

中图分类号 O437 **文献标识码** A

Degenerate Four-Wave Mixing for Iodine Vapor under the Condition of Normal Atmosphere and Room Temperature

Wang Weibo^{1,2} Chen Deying¹ Fan Rongwei¹ Yang Jun¹

(¹ Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China)
² Department of Physics, Harbin Normal University, Harbin, Heilongjiang 150080, China)

Abstract Forward degenerate four-wave mixing (DFWM) by using self-stability split-beam system has been demonstrated in iodine vapor. It is found that there is no laser-induced fluorescence (LIF) existing because of collision quenching at atmospheric pressure and room temperature, however strong DFWM spectroscopy of iodine vapor can be obtained. DFWM spectrum (554~556 nm) of iodine vapor has been measured by forward geometry of DFWM at atmospheric pressure and room temperature. This technique without suffering severe quenching problems at atmospheric pressure and room temperature is of importance to trace atom, molecular and radical in combustion diagnosis.

Key words nonlinear optics; nonlinear laser spectroscopy; degenerate four-wave mixing spectroscopy; iodine vapor

1 引 言

近年来,简并四波混频(DFWM)光谱技术由于具有探测灵敏度高、光谱分辨率好、可远距离探测等优点,已广泛地应用于对痕迹量原子、分子和自由基的探测,以及对燃烧诊断的研究等方面^[1~4]。1982年,P. Ewart等^[5]将共振四波混频用于气相原子体系及大气压强下甲烷—空气火焰中 OH 自由基的吸收线的测量。20世纪90年代以来,随着四波混频技术的不断完善,简并四波混频光谱已发展成为一种高灵敏度的光谱技术。简并四波混频采用的是直接检测吸收,特别适合于荧光微弱或荧光辐射寿命很短的体系及激发态具有电离和预解离通道的体系,尤其在压强较高时,碰撞猝灭会大大降低激光诱导荧光(LIF)光谱技术的检测灵敏度,而简并四波混频技术则不受影响。由于该技术具有良好的光谱

选择性,并且没有背景噪声,因此在研究短寿命、低浓度产物的瞬态过程、检测燃烧过程和大气化学的中间产物中发挥着重要的作用。然而,目前人们对简并四波混频光谱技术的研究普遍集中在高温高压(如燃烧诊断)和常温低压条件下^[1~4],而对实用性较强的常温常压条件下,气体分子的痕迹量检测研究较少,这就为简并四波混频光谱技术实用化带来困难。为解决这一难题。在碘分子的四波混频光谱研究方面目前已有一些报道^[6~14];J. Gumbel等^[6]研究了饱和吸收效应对碘蒸气的简并四波混频光谱的影响,实验发现由于饱和吸收效应的存在,碘蒸气的简并四波混频信号的大小依赖于抽运光强度和碘蒸气的分子数密度。N. Bohm等^[7,8]研究了碘蒸气的简并四波混频光谱和它的吸收效果以及不同偏振态对简并四波混频光谱的影响,实验发现偏振技术

基金项目: 黑龙江省科技攻关资助课题。

作者简介: 王维波(1964—),男,博士,副教授,主要从事非线性光学应用等方面的研究。E-mail: hit04b@163.com

极大地减少了碘蒸气简并四波混频光谱的背景噪声。P. Barker 等^[10]以 XeCl 激光器抽运染料激光器研究 N_2 作为外加气体对碘的简并四波混频信号强度的影响。他们发现在入射激光功率密度小于 1 MW/cm^2 时,随 N_2 分压的增大,碘的简并四波混频信号强度迅速降低,但当激光功率增大时,当外加气体压力达到约 20 kPa 后,压力的增大并不影响信号强度。复旦大学的杨新菊等^[11]研究了在真空条件下外加气体对 I_2 的简并四波混频光谱和信号强度的影响。并实验检测了 I_2 的简并四波混频信号强度与外加气体压强的关系,在此基础上利用 Danehy 等理论模型对实验结果进行了拟合,并对在较高激光能量密度下外加气体对碘的简并四波混频信号的增强效应作出了合理的解释。但是他们得出的结论是简并四波混频光谱结构没有随着外加气体压强的增加而改变,只是谱线略有展宽。A. Pakhomov 等^[12,13]研究了强抽运光条件下的瞬态简并四波混频光谱的变化情况。实验发现碘蒸气在不同激光脉宽和不同强抽运光探测光比例条件下,得出的结论不能用 Abrams and Lind 的微扰理论的稳态模型来解释。S. Meyer 等^[14]用飞秒时间分辨反斯托克斯拉曼散射(CARS)和简并四波混频的方法对比分析了不同电子组态下碘的转动和振动态量子力学对反斯托克斯拉曼散射和简并四波混频的贡献,从而进一步说明在碘分子的吸收和发射过程中不同转振动态对三阶极化率的重叠结合作用机制。

本文以碘蒸气为本实验气相介质,采用具有分光补偿特性的前向简并四波混频布局。实验中发现,在常温常压条件下,由于碰撞猝灭会大大降低激光诱导荧光光谱的检测灵敏度,几乎观察不到碘蒸

气荧光光谱,但却可获得较强的碘蒸气的简并四波混频信号。这是目前已知测定了常温常压下 I_2 在 $554\sim 556 \text{ nm}$ 中的前向简并四波混频光谱。

2 实验装置

前向简并四波混频的实验装置如图 1 所示。图中 M_1, M_2, M_3, M_4 为全反射镜,SSBS 为自稳分光系统, f_1, f_2 为正透镜, PMT 为光电倍增管, boxcar 为门积分平均器。1,2,3 为挡板,4 为光阑。图 1 用 Nd:YAG 激光器(Continuum, Powerlite™ Precision II 9100)的倍频 532 nm 的输出抽运染料激光器(Lambda Physik, Scanmate pro™),实验中所使用的染料为 PM580,获得 $550\sim 570 \text{ nm}$ 连续可调的染料激光,激光的重复频率为 10 Hz ,染料激光的线宽为 0.12 cm^{-1} ,激光器的脉冲宽度为 7 ns 。染料激光器输出的染料激光经自稳分光系统后形成四束在空间上相互平行的激光,并且四束光在与光束垂直方向上形成正方形的四个顶点,四束光的能量近似相等,光束直径为 4 mm ,正方形边长为 8 mm ;将一束光挡住,另外三束光由焦距为 400 mm 的透镜 f_1 会聚于样品池中,在满足相位共轭条件时将产生简并四波混频信号光,信号光通过焦距为 400 mm 的透镜 f_2 为准直,经一系列光阑滤光后由光电倍增管检测。将少量的固态碘放入两端封有石英窗片的样品池中,打开气阀使样品池中的压强为大气压,然后关闭气阀在常温下使 I_2 达到饱和,常温下 I_2 的饱和蒸气压约为 40 Pa ,抽运激光能量为 $20 \mu\text{J}$ 时,扫描染料激光器的波长,步长为 0.002 nm ,一个步长打 50 个点取平均。光电倍增管的信号经门积分平均器平均后,由计算机进行处理和保存。

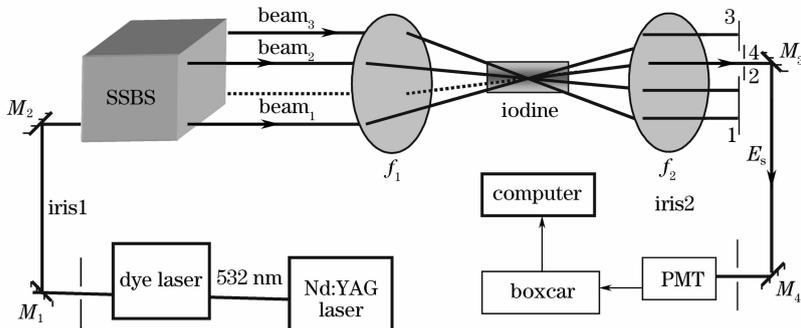


图 1 简并四波混频前向光路布局实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of forward DFWM experimental setup

3 实验结果与讨论

从图 2 中可以看出在常压下,简并四波混频光

谱依然有非常好的信噪比,而在大气环境中探测激光诱导荧光光谱是不可能的。所以这有利于简并四

波混频光谱技术成为大气环境和高压环境中一种有效的探测手段。

实验中发现,在常温常压条件下,由于碰撞猝灭会大大降低激光诱导荧光光谱的检测灵敏度,几乎观察不到碘蒸气荧光光谱,但却可获得较强的碘蒸

气的简并四波混频信号。实验获得碘蒸气在 554.740~554.588 nm 的简并四波混频光谱,并得到该波段简并四波混频光谱随抽运光波长变化的曲线,而且发现在常温常压条件下简并四波混频信号的背景噪声并没有随抽运能量的增强而增大。

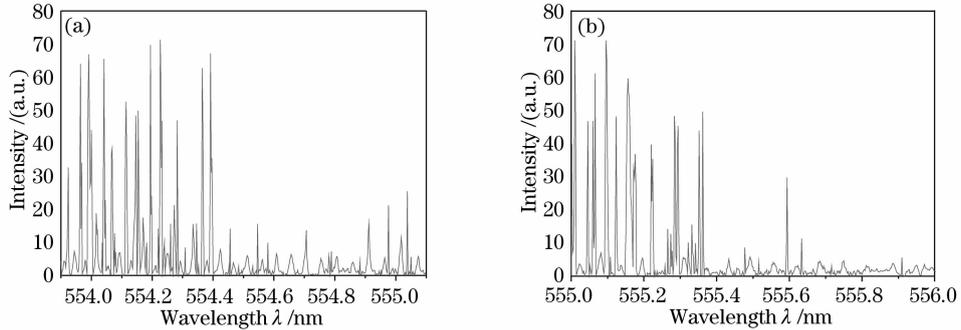


图 2 I_2 的 $B^3 \Pi_{ou}^+ \leftarrow X^1 \Sigma_g^+$ 跃迁的简并四波混频光谱。(a) 554~555 nm, (b) 555~556 nm

Fig. 2 DFWM spectra of $I_2 B^3 \Pi_{ou}^+ \leftarrow X^1 \Sigma_g^+$ transition. (a) 554~555 nm, (b) 555~556 nm

从图 2(a),(b)得到的结果来看,与杨新菊等^[11]得到的碘蒸气在 554~556 nm 的简并四波混频光谱相比,会发现: 1)在常温常压下气相介质碰撞猝灭会大大降低激光诱导荧光光谱(LIF)的检测灵敏度,几乎观察不到碘蒸气荧光光谱;2)在常温常压下碘蒸气在 554~556 nm 的简并四波混频光谱比常温低压下的简并四波混频光谱更加精细,分辨率高;3)常温低压下的简并四波混频光谱的某些波段如 555.65~556 nm 非常弱,而杨新菊等^[11]在真空条件下得到的碘蒸气在此波段的有些简并四波混频光谱却非常强。这说明碘蒸气在此波段的振动或转动能级跃迁对压力敏感。

4 结 论

由于在常温常压下气相介质碰撞猝灭会大大降低激光诱导荧光光谱的检测灵敏度,几乎观察不到碘蒸气荧光光谱,但却可获得较强的碘蒸气的简并四波混频信号。这是目前已测定了常温常压下 I_2 在 554~556 nm 中的前向简并四波混频光谱。对常温常压下气相介质简并四波混频光谱技术的研究,决定了其将在实际应用和科学研究中具有更加广阔的应用前景。

参 考 文 献

1 Binh Do, D. S. Elliott. Detailed velocity-dependent line shapes for degenerate four-wave mixing spectra in a two-level atomic system[J]. *Phys. Rev. A*, 2003, **67**: 063810-13

2 A. J. Grant, P. Ewart, C. R. Stone. Detection of NO in a spark-ignition research engine using degenerate four-wave mixing [J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **74**: 105~110

3 K. Bultitude, R. Bratfalean, P. Ewart. Saturation effects in molecular spectroscopy using degenerate four-wave mixing[J]. *J. Raman Spectroscopy*, 2003, **34**: 1030~1036

4 K. Bultitude, R. Stevens, P. Ewart. High-resolution degenerate four-wave mixing spectroscopy of OH in a flame with a novel single-mode tunable laser[J]. *Appl. Phys. B*, 2004, **79**: 767~773

5 P. Ewart, S. V. O'Leary. Comparisons of sodium: rare-gas potentials by measurements of excited-state degenerate four-wave mixing[J]. *J. Phys. B*, 1982, **15**: 3669~3677

6 J. Gumbel, W. Kiefer. Effects of absorption on degenerate four-wave mixing in iodine vapor[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992, **9**(12): 2206~2209

7 N. Bohm, W. Kifer. Polarized degenerate four-wave mixing spectroscopy in iodine vapor[J]. *Appl. Spectroscopy*, 1993, **47**(2): 246~247

8 N. Bohm, W. Kifer. Degenerate four-wave mixing spectroscopy in iodine vapor[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **189**: 231~235

9 M. D. Wheeler, I. R. Lambert, M. N. R. Ashfold. Two-colour laser-induced grating spectroscopy of iodine vapour[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **211**(45): 381~384

10 P. Barker, A. Thomas, H. R. Dunlop *et al.*. Resonant degenerate four-wave-mixing in I_2 —Effect of buffer gas-pressure [J]. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(18): 3281~3289

11 Yang Xinju, Wang Miaomiao, Chen Deying *et al.*. Effects of foreign pass on the degenerate four-wave-mixing in I_2 [J]. *Acta Chemica Sinica*, 1999, **57**: 396~401

杨新菊,王苗苗,陈德应等. 外加气体对碘的简并四波混频的影响[J]. *化学学报*, 1999, **57**: 396~401

12 A. Pakhomov, Chung-Jen Wu, Yit-Tsong Chen *et al.*. Power dependence of transient degenerate four-wave mixing in molecular systems[J]. *Phys. Rev. A*, 1997, **55**(4): 3086~3091

13 Pakhomov A., Wu C. J., Chen Y. T. *et al.*. Transient degenerate four-wave mixing in molecular systems[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 1996, **8**(10): 1477~1493

14 S. Meyer, V. Engel. Femtosecond time-resolved CARS and DFWM spectroscopy on gas-phase I_2 : a wave-packet description [J]. *J. Raman Spectroscopy*, 2000, **31**: 31~39