

激光斯塔克光谱的光声探测 与光电探测的比较

杜为民* 谢北星 王国文
(北京大学物理系)

提 要

本文报导了 $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ 和 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 分子的激光斯塔克光谱的光声探测实验结果。实验表明,当为了达到高的电场而降低气压时,从斯塔克电极之间产生和传播的光声信号急剧下降。与光电探测法的实验比较表明,在类似的实验条件下,光电探测比光声探测具有更高的灵敏度和信噪比。

一、引 言

把斯塔克调制光谱技术与光声光谱技术结合起来的激光斯塔克光谱光声探测技术是被建议用来进行分子光谱学研究的方法之一^[1]。激光斯塔克光谱技术的特点是它具有很高的分辨率和灵敏度,可以对谱线频率进行精确的测定,以及由它测得的谱线容易归类。用激光斯塔克光谱技术研究分子结构可以相当准确地测定极性分子振动带的带源,转动常数,离心畸变常数,科里奥利耦合常数等,还可以高度准确地测定分子基态和激发态的偶极矩。光声探测技术本质上是热探测技术,它的灵敏度正比于入射光功率,因此这种探测技术宜用可分

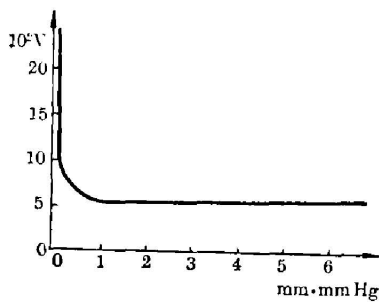


图1 低气压小间距时的气体
放电击穿电压

Fig. 1 Breakdown voltage of typical
glow discharge with a small gap of
electrodes at low gas pressure

立调频的高功率激光器。Kavaya等^[2]曾用斯塔克调制方法测量了在50~70Torr的 N_2 中166ppm的 C_2H_4 和760Torr的 N_2 中 NHD_2 的光声信号。但至今未见有人报导用这种方法观察分子吸收线在低气压高电场下的斯塔克分裂。我们用这种方法观测了 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 分子激光斯塔克光谱。实验中利用斯塔克效应的特点采取内调制(小交流电场调制)方法产生光声信号,从而排除了池窗和其它照射壁上光吸收的干扰,测量并记录了 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 分子 ν_3 带 $^{\circ}\text{Q}(1, 1)$, $^{\circ}\text{Q}(2, 2)$ 线的斯塔克光谱导数信号。

在分子斯塔克光谱实验中,电场强度一般要求在 10^4V/cm 的量级,否则分子谱线移位不大,精细结构不易分开,而且可用低压气体激光器测量的谱线不多。然而在高电场下,存在气体被击穿的问题,在典型的击穿电压曲线^[3](如图1所示)中可以看到在气压与间隔的乘积为 $0.1\text{mm}\cdot\text{mmHg}$ 汞柱时,击穿

收稿日期:1982年5月11日
* 78届硕士研究生,现在北京师范大学物理系

电压才开始很快上升。如果间距 $d=1\text{ mm}$, 临界气压为 0.1 Torr , 这时谱线分辨率只受多普勒展宽限制。此时可加上较高的斯塔克电场而不会发生击穿放电。但本实验证明, 小于 0.1 Torr 的气压对光声探测是不利的。因为很低的气压严重地影响了光声信号的产生和传播。而在光电探测中, 当气压降低时只使信号线性下降。

二、实验装置与结果

图 2 是实验装置示意图, 光栅调频的 CO_2 激光器给出 1 W 的功率, 经 M_1 反射, 聚焦后进入样品池, 池中放入带有斯塔克电极的微音器。为了隔离工作环境中各种震动的影响, 可将样品池放在防震台上。微音器的输出信号送入锁定放大器, 利用矢量测量法, 从干扰信号的背景上检测出光声信号。斯塔克直流电场使分子谱线移到激光谱线上, 用一音频电压对谱线位置进行内调制, 它除去了由池窗产生的干扰信号。锁定放大器的参考信号来自信号发生器, 所以频率稳定, 有利于小信号的测量。测量结果送入记录仪 Y 轴, 斯塔克直流

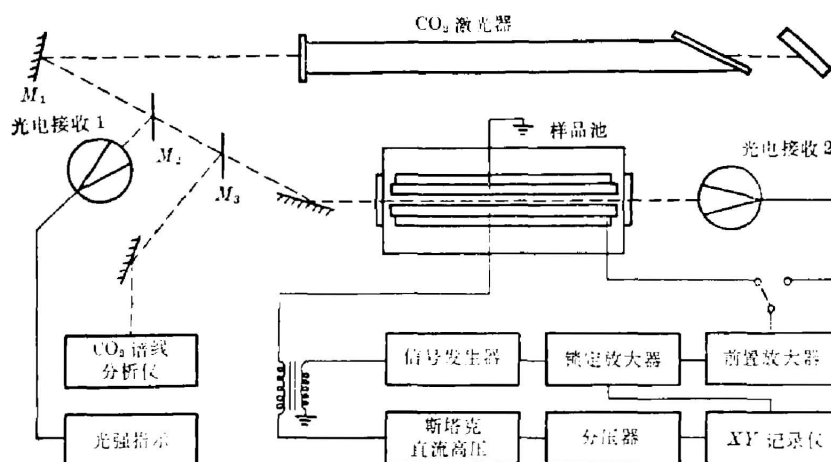


图 2 激光斯塔克光谱光声探测装置示意图

Fig. 2 Experimental set up of optoacoustic detection for laser stark spectroscopy

电压送入 X 轴, 当斯塔克电压扫描时, 记录下谱线的导数信号。在样品池后放一个 CdHg Te 红外探测器, 进行光电探测, 以与光声方法进行比较。为了抑制由激光强度起伏、外界震动及电子线路中的低频噪音等带来的干扰, 选用了 4 kHz 的调制频率。

实验中首先测量了光声信号与气压的关系。图 3 是 $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ 分子在较高气压下的测量结果。测量了此分子 ν_6 振动带中 $^nQ(6, 3)$ 跃迁中的 $\Delta M=0$ 的斯塔克分量。这条线与 CO_2 激光 $9.4\ \mu$ 带 $P(26)$ 线仅差 $9\text{ MHz}^{[4]}$, 它的多普勒展宽是 54 MHz , 所以这是一条零场线, 不加斯塔克电场也有吸收。由于这

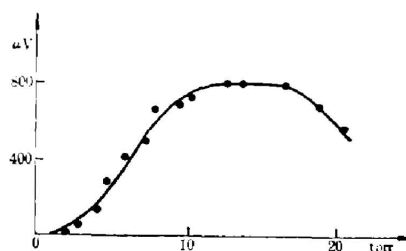


图 3 $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ 的光声信号与较高气压关系图

Fig. 3 The dependence of optoacoustic signals of $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ on higher gas pressure

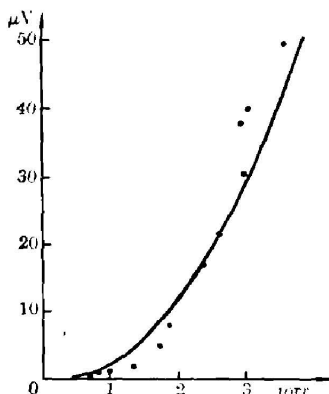


图4 $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ 的光声信号与低气压关系图
Fig. 4 The dependence of optoacoustic signals of $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ on low gas pressure

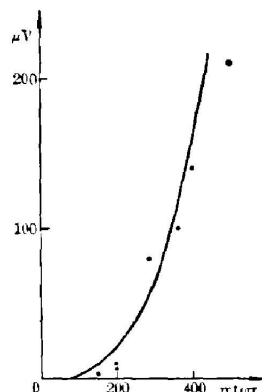


图5 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的光声信号与低气压关系图
Fig. 5 The dependence of optoacoustic signals of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ on low gas pressure

条线是多个 M 分量集合在一起的, 所以它的吸收比其它非零场的谱线大很多。从图 3 中可以看到, 当气压在 10 Torr 以上时, 信号不再随气压增高而增加, 而随气压增高而下降。这是由于压力展宽而使谱线线型的斜率减小, 所以导数信号也减小。因为此时气压较高, 谱线较宽, 只有用较大的调制电压才有较大的光声信号。图 4 是 $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ 分子在 1~3 Torr 时的情况, 信号与气压近似为二次方关系。在气压为 500 mTorr 时, 测量到的信号仅为 330 nV。图 5 是 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 分子信号与气压的实验结果, 信号取自它的 ν_3 振动带中的 $^{\circ}Q(1, 1)$ 线的 $\Delta M = -1$ 的分量。这条吸收线由两个 M 分量组成, $M=0$ 和 $M=1$ 。经加上约 4500 V/cm 的电场, 它与激光 9.4μ 带中 $P(18)$ 线重合^[5], 产生共振吸收。由于 ν_3 带是一个强的红外吸收带, 而 $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ 的 ν_6 带是一个弱带, 所以 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的光声信号比 $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ 的大。从图 5 中可见, 信号随气压的变化变的很快, 在四百多毫托时, 信号有一百多微伏; 而在一百多毫托时, 则只有几个微伏了。

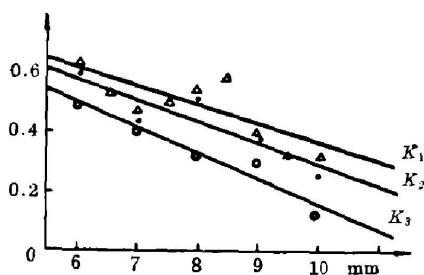


图6 光声信号和光束与微音器距离关系图
Fig. 6 The dependence of optoacoustic signals on spacings between the laser beam and the membrane of the microphone

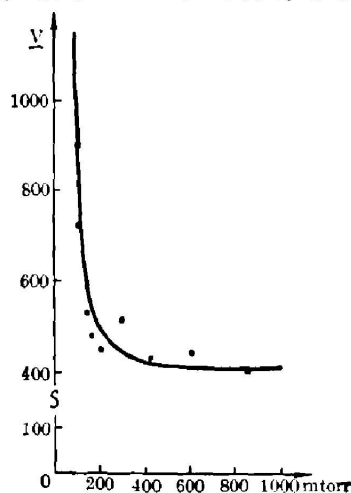


图7 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 击穿电压与气压(电极间隔 0.5 mm)关系图
Fig. 7 The breakdown voltages of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ at various gas pressures (the gap of electrodes is 0.5 mm)

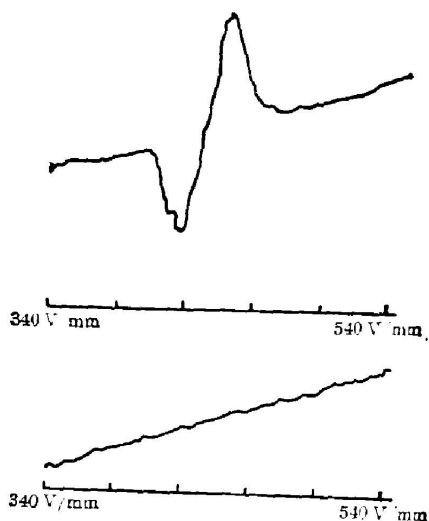


图 8 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的 ${}^9Q(1, 1)$ 线一阶导数光声信号和干扰信号
 Fig. 8 The first order differential signal of the ${}^9Q(1, 1)$ line of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ and the disturbance signal

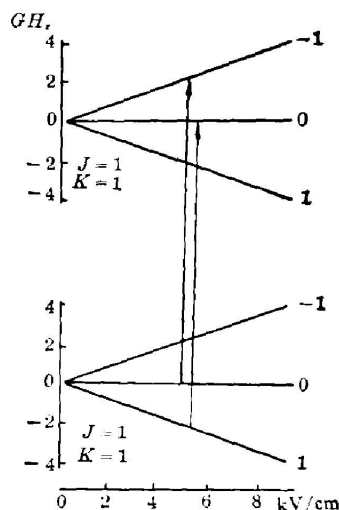


图 9 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的 ${}^9Q(1, 1)$ 谱线的 $\Delta M = -1$ 跃迁
 Fig. 9 $\Delta M = -1$ transitions of the ${}^9Q(1, 1)$ line of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$

因为微音器放在电极旁边，所以光声信号须从电极中向外传播才能被接收到。在这个过程中，由于金属电极的表面粘滞性和热传导的存在而引起损失。实验对这种损失作了观测，使用间隔为 0.5 mm 的电极，改变斯塔克电极中光束相对于微音器膜片的距离，测量了不同距离时的光声信号，结果如图 6 所示，图中“ Δ ”为 $P = 27 \text{ Torr}$, $k_1 = -0.031 \text{ mm}^{-1}$ ，“ \bullet ”为 $P = 4 \text{ Torr}$, $k_2 = -0.035 \text{ mm}^{-1}$ ，“ \circ ”为 $P = 2 \text{ Torr}$, $k_3 = -0.042 \text{ mm}^{-1}$ 。从图 6 可知，光声信号在斯塔克电极中的衰减为每毫米百分之几，并且与气压有关，气压低时衰减大。实验时光束与膜片的最小距离是 6 mm。图 7 是 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的击穿电压与气压的关系(电极间

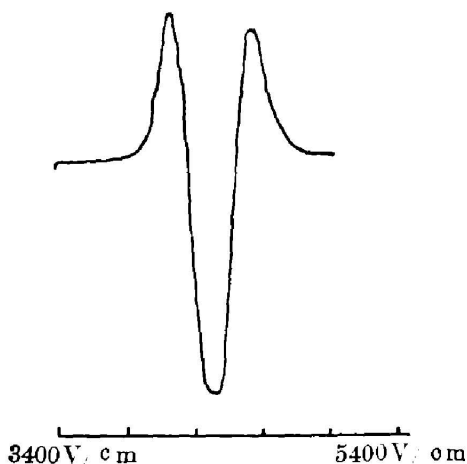


图 10 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的 ${}^9Q(1, 1)$ 线二阶导数光声信号
 Fig. 10 The second order differential signal of the ${}^9Q(1, 1)$ line of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$

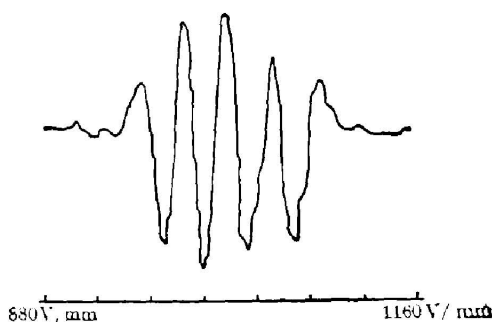


图 11 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的 ${}^9Q(2, 2)$ 二阶导数光声信号
 Fig. 11 The second order differential signal of the ${}^9Q(2, 2)$ line of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$

隔为 0.45 mm)。从图中可见, 只有当气压为几百毫托以下时, 击穿电压才开始增加。在这样的电极间隔下, 若要得到 10^4 V/cm 以上的电场, 气压至少要降到 200 mTorr 以下。

图 8 是 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 分子 $^{\circ}Q(1, 1)$ 线的一阶导数光声信号, 它有两个 M 分量, 如图 9 所示。因为此时气压为 200 mTorr, 还不够低, 所以两个分量分解不开。信号幅度为 $8 \mu\text{V}$, 信号迭加在一条斜线上, 这条斜线是一个来自于斯塔克电极的干扰。图 10 是 $^{\circ}Q(1, 1)$ 线的二阶导数光声信号。图 11 是 $^{\circ}Q(2, 2)$ 线的二阶导数信号, 气压为 200 mTorr, 信号 $2 \mu\text{V}$, 这时有较高的信噪比。气压再降低时, 不便于用记录仪记录, 从电表指示上可以测到几百毫微伏的信号。图 12 是 $^{\circ}Q(1, 1)$ 线和 $^{\circ}Q(2, 2)$ 线的一阶导数光声信号, $^{\circ}Q(2, 2)$ 这一组谱线

需加约 11500 V/cm 的电场才能使其与激光谱线重合。信号属于 $\Delta M = -1$ 的跃迁, 因为 $J=2$, 所以共有 4 个分量, 如图 13 所示。由于所加电场较高, 所以这四个分量可以分解开。此时气压为 150 mTorr, 信号为 $2 \mu\text{V}$, 调制电压为 2V, 积分时间为 1 sec。此信号也迭加在由斯塔克电极造成的干扰上, 此干扰信号随斯塔克电压的增加而增加。

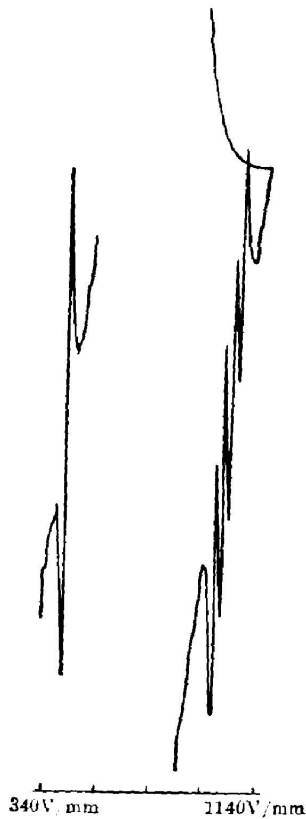


图 12 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的 $^{\circ}Q(1, 1)$ 和 $^{\circ}Q(2, 2)$ 线一阶导数光声信号

Fig. 12 The first order differential signals of the $^{\circ}Q(1, 1)$ line and the $^{\circ}Q(2, 2)$ line of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$

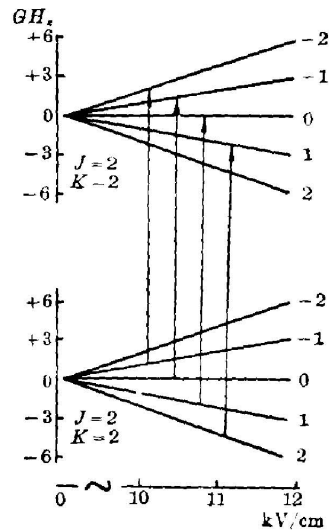


图 13 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的 $^{\circ}Q(2, 2)$ 谱线的 $\Delta M = -1$ 跃迁
Fig. 13 $\Delta M = -1$ transitions of the $^{\circ}Q(2, 2)$ line of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$

实验中对光声探测方法与光电探测方法作了比较。应用光电方法时, 采用一对 $180 \times 40 \times 5 \text{ mm}^3$ 的不锈钢电极, 以 CdHgTe 红外探测器接收出射光。用光电方法测量了 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 分子的 $^{\circ}Q(1, 1)$, $^{\circ}Q(2, 2)$, $^{\circ}Q(3, 3)$ 三组谱线的 $\Delta M = -1$ 的跃迁。选择 $\Delta M = -1$ 的跃迁是考虑到接收 $\Delta M = 0$ 的光谱分量时, 激光的偏振方向要与斯塔克电场一致, 此时从电极中出射的光很弱。由于 $^{\circ}Q(3, 3)$ 线需加 25000 V/cm 的斯塔克场, 所以气压要降得很低。

图 14 是在 200 mTorr 的气压下测量的这三组谱线的斯塔克光谱电信号。幅度在 $25 \mu\text{V}$ 左右, 并有 10:1 的信噪比。所以光电探测法比光声探测法好。图 15 是 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 分子 $^{\circ}Q(1, 1)$ 谱线中两个分量 $M=0 \rightarrow 1$ 和 $M=-1 \rightarrow 0$ 的光电信号, 因为气压低, 并且把斯塔克电场的标度拉开, 所以可看到这两个跃迁已可分解开, 这相当于 $3 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ 的分辨率。

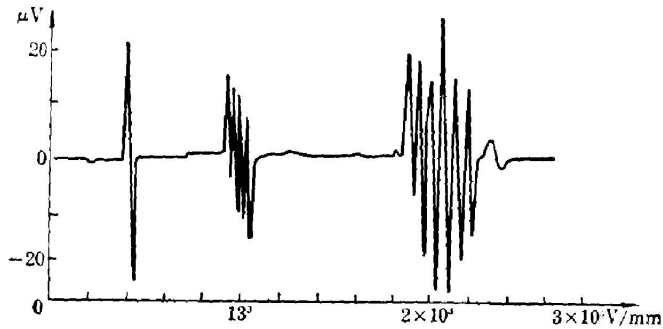


图 14 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的 $^{\circ}Q(1, 1)$, $^{\circ}Q(2, 2)$,
 $^{\circ}Q(3, 3)$ 线光电 Stark 光谱信号

Fig. 14 The stark optoelectric signal of the
 $^{\circ}Q(1, 1)$, $^{\circ}Q(2, 2)$ and $^{\circ}Q(3, 3)$ lines of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$

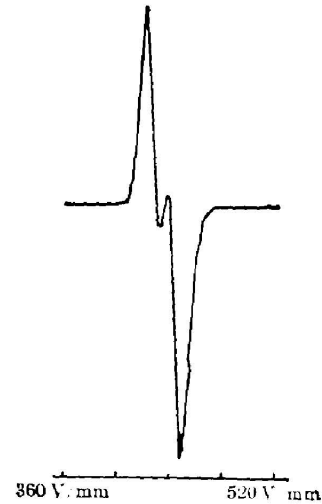


图 15 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 的 $^{\circ}Q(1, 1)$ 线光电信号

Fig. 15 The stark optoelectric signal of
the $^{\circ}Q(1, 1)$ line of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$

三、结果讨论

在斯塔克光谱光声探测的实验中, 样品池中的气压是一个主要因素。从前面的图 1 中可以看出, 只有当气压降到一百多毫托, 甚至几十毫托时, 才能加上较高的斯塔克电场, 而在这样低的气压下, 对光声信号的产生和传播都是不利的, 这是由于光声信号的损失在这时随气压的减小而增加, 样品气体分子数随气压的减小而减少和激发态分子的能量弛豫速率随着气压的减小而减小等几个原因造成的。

从前面的实验结果中可以看到, 当使光束靠近微音器时, 可使信号增加, 反之要减小。并且这种衰减与气压有关, 它是由声传播过程中的各种损失引起的。从声学知道, 声传播过程中的损失分为体积损失和表面损失。在这个实验中, 主要的声损失是由于斯塔克电极表面的粘滞性和热传导造成的表面损失。这是由于固体(特别是金属)的导热率比气体大得多, 所以电极表面可以看作是等温的^[6]。在空气中, 声波的压缩膨胀是近似绝热的, 但在与表面接触时, 在表面附近的声过程就不再是绝热的了, 会有热扩散使声能损失。另外, 在表面处, 声速的切向分量是零, 表面附近有很大的速度梯度, 即粘滞性较大, 它也引起声能损失。这两种损失发生于表面附近气体中一个称为表皮厚度的薄层中, 它们与表面热传导和粘滞性的关系分别是^[7]

$$l_k = (2\kappa / \rho_0 \omega C_p)^{1/2}, \quad l_v = (2\eta / \rho_0 \omega)^{1/2}. \quad (1)$$

其厚度与气压 P_0 的平方根成反比。在本实验条件下, l_k 和 l_v 与电极间隔距离差不多, 所以声信号完全是在两个电极板的损失区中传播的。它们引入的损失是

$$\left. \begin{aligned} W_k &= \frac{\gamma-1}{2} \left(\frac{\kappa\omega}{2\rho_0 C_p} \right)^{1/2} \frac{p^2}{c^2 \rho_0}, \\ W_v &= \frac{1}{2} \left(\frac{\eta\omega\rho_0}{2} \right)^{-2} u^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\eta\omega}{2\rho_0} \right)^{1/2} \frac{p^2}{c^2 \rho_0}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

其中 η 是粘滞系数, κ 是热导率, ω 是声信号角频率, ρ_0 是气体密度, p 是声压, C_p 是定压比热, c 是声速, u 是声波的体积速度。因为 ρ_0 与气压 P_0 成正比, 所以这些声损失 W_k 和 W_v 与 P_0^2 成反比。分子吸收的激光能量与气压和调制方式有关, 在低气压、微分调制、多普勒展宽时, 吸收的能量与气压成正比。在压力展宽时, 吸收激光后产生的光声信号与下式成比例

$$E \propto \frac{aP_0^2(\omega - \omega_0)}{[(\omega - \omega_0)^2 + a^2P_0^2]^2} \quad (3)$$

在 $\omega - \omega_0 = \pm aP_0/\sqrt{3}$ 时, E 有最大值, $E_{\max} \propto 1/P_0$ 。从 $^{12}\text{CH}_3\text{Cl}$ 的实验结果图 3 看出, 在气压高时采用微分调制是不利的。在图 5 的 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 分子的实验中, 当工作于几百毫托或更低气压时(这时才能加上较高的斯塔克电场)光声信号随气压的降低而急剧减小。设光声信号与气压有关

$$S = KP_0^\alpha \quad (4)$$

对实验结果进行数据处理之后知道, 这时 $\alpha \approx 3$, 光声信号以约三次方的关系下降。这是由于分子数随气压的降低而下降, 电极表面的损失随气压的降低而增加, 分子能量碰撞转移速率随气压的降低而下降, 所以信号随气压的降低而急剧下降。在气压为几托时, 从图 3 中可看出光声信号与气压成近似的线性关系, 这是由于此时属于压力展宽。在光电探测的情况下, 信号强度只与分子密度成正比, 所以当气压降低时, 光电信号只以线性衰减, 比光声信号衰减慢的多。

这种斯塔克光谱光声探测技术, 由于采用了内调制, 所以完全没有通常的光声光谱技术中由池窗和池壁产生的同频干扰的问题。如采用外调制则不仅会有池窗的本底信号, 也会有由于激光束照在电极上而产生的吸收干扰信号。实测外调制的干扰信号在 $10\mu\text{V}$ 左右。采用内调制可以避开这个问题。但在实验中, 斯塔克电极引入了另一种干扰, 就象在图 8 中看到的, 有一个基频干扰信号, 随直流斯塔克电场的增加而增加。这是由于两电极板间隔的不牢固带来的。两个斯塔克电极之间的静电力是

$$F = \epsilon_0 S E_0 = \epsilon_0 S V^2 / d^2 = (\epsilon_0 S / d^2) (V_s + V_m \sin \omega_m t)^2,$$

其中 V_s 与 $V_m \sin \omega_m t$ 的交叉项给出一个简谐策动力, 它与 V_s 成比例, 所以引入了这样的干扰。

在 $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ 分子的光电探测中, $^9\text{Q}(1, 1)$ 线的两个分量已经可以解开了, 但在光声探测中, 由于气压不能降得很低, 两个谱线仍分解不开。这也表明在类似的实验条件下, 光声探测不如光电探测。

四、结 论

将光电探测法和光声探测法比较可知, 在本实验中, 光电探测法在 22 mTorr 时可得到 $25\mu\text{V}$ 的信号, 并在灵敏度和信噪比方面均比光声方法好。用光电探测时, 气压只会影响到

分子对激光的吸收,不会影响信号的产生和传播,所以可加上每厘米几万伏的斯塔克电场,因此分子的斯塔克移位和分裂可以达到相当大。在这个光声探测实验中,记录到信号的最低气压是 150 mTorr, 信号为 $3 \mu\text{V}$ 。因为在很低的气压下,信号以气压的约三次方的关系减小,所以如果要用光声方法探测斯塔克光谱,应尽量使用较高的激光功率以及在气压低到可忽略压力加宽、且又不被高电场击穿的前题下,尽量使用较高的气压,这可以通过减小电极间隔来达到。但为了减小由此带来的电极之间更严重的声波衰减,微音器应尽量靠近吸收区。

参 考 文 献

- [1] C. K. N. Patel; *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **30**, No. 11 (1 Jun), 578.
- [2] M. J. Kavaya; *Appl. Opt.*, 1977, **16**, No. 15 (1 Aug), 2602.
- [3] 林世宁等;《气体电子学》, (人民教育出版社,北京,1962年,第二版),46.
- [4] Shimizu Fujio; *J. Phys. Soc. Japan*, 1975, **38**, No. 4 (Apr), 1106.
- [5] S. M. Freund; *et al.*; *J. Mol. Spectros.*, 1974, **52**, No. 1 (Jul), 38.
- [6] P. M. Morse, K. V. ingard; *«Theoretical Acoustics»*, (New York, McGraw-Hill Book Co., 1968), 437.
- [7] Yeh-han Pao; *«Optoacoustic Spectroscopy and Detection»*, (New York, Academic Press Inc., 1977), 10.

The comparison between the optoacoustic detection and optoelectric detection of laser Stark spectroscopy

TU WEIMIN XIE BEIXING AND WANG GUOWEN
(Physics Department, Beijing University)

(Received 24 May 1982)

Abstract

In this paper, the experiment of optoacoustic detection of stark spectroscopy for CH_3Cl and CH_3F molecules is described. This method has been compared with conventional optoelectric detection. An optoacoustic signal is produced when a laser line coincides with a molecular absorption line which has been shifted by making use of stark effect, and is detected by a special microphone. The dependence of optoacoustic signals on sample gas pressure has been determined and derivative signals of a number of line components of CH_3F molecule under the condition of 11500 V/cm stark field and 150 mTorr pressure have been recorded. The experiment indicates that the optoacoustic signal decreases rapidly when the pressure is reduced in order to apply high stark field to the sample gas, and it limits to obtain higher stark field. Authors have discovered that under similar conditions the optoelectric detection has higher sensitivity and higher signal-noise ratio than optoacoustic detection. And yet the optoacoustic detection method may be improved undoubtedly by putting the laser closer to the microphone using higher laser power till the absorption saturated, and reducing the gap between two stark electrodes.