

多原子分子的激光光电流效应和光谱

周士康* 王国文
(北京大学物理系)

提 要

本文报导用 CO_2 选频激光器对 CH_3Cl 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 、 C_2H_4 、 NH_3 六种分子的光电流效应和光谱所做的研究。发现它们有很强的光电流效应。研究了放电管的 $V-I$ 特性曲线和放电弛豫在光电流效应中的作用。初步讨论了这种效应的机构。实验结果还表明, 红外区的激光光电流光谱法可以作为一种高分辨率光谱分析手段。

一、前 言

1928年, Penning^[1] 以电压变化的形式观察了光电流效应。但此后的研究甚少, 直到激光器出现后, 这一效应才又引起人们的注意。

1976年 Green 等人^[2] 用可调谐染料激光器第一次把光电流效应用于光谱测量上。此后, 许多研究者对许多种原子^[3, 3] 和分子^[4, 5] 测得了可见区的光电流光谱, 对光电流效应的机理也作了进一步的分析^[6, 7]。从过去的研究和应用工作来看, 大多在可见区进行的, 在红外区较少; 研究对象则是原子较多, 分子甚少, 特别是有机分子的光电流效应和光谱的研究工作尚未见过报道。本文报道对一些多原子分子特别是一些有机分子的红外激光光电流效应和光谱所作的初步观测和研究。

二、实 验 装 置

实验装置见图1。连续波激光经机械调制后照射样品放电管, 使用的 CO_2 激光功率约 1 W。由慢速马达驱动激光器一端的光栅实现波长扫描。样品气体流过放电管的流量和气压均可随时调节和测定。使用流动气体是为不断补充放电时分解或聚合而损失的分子。放电管外有水冷套维持管壁恒定温度。光电流信号从取样电阻两端取出, 经电容送给锁定放大器或示波器, 用 XY 记录仪记录。激光波长由 CO_2 激光谱线分析仪监测。激光的相对功率用铈酸铈热释电探测器测定。

三、实 验 结 果

1. 光电流光谱

实验观察了 CH_3Cl 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 、 C_2H_4 、 NH_3 六种分子在 CO_2 激光谱带

收稿日期: 1982年5月11日, 收到修改稿日期: 1982年10月4日

* 78届硕士研究生, 现工作单位为中国科学院安徽光学精密机械研究所

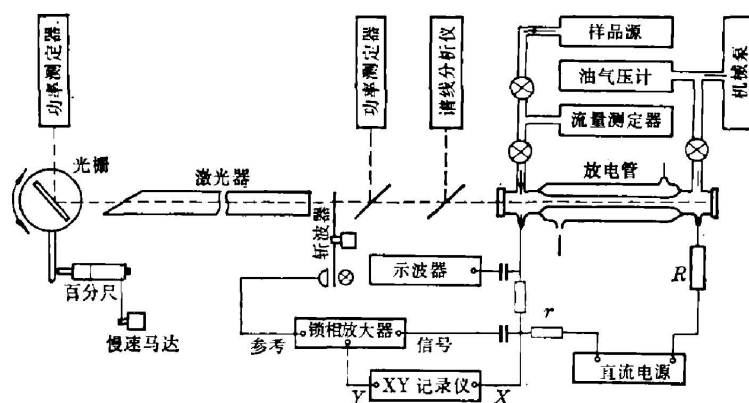


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental arrangement

范围内的光电流光谱。它们都具有很强光电流效应。对 CH_3Cl ，可观察到在 $9P(26)$ 和

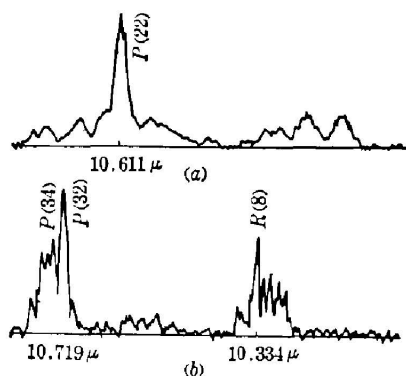


图2 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 和 NH_3 的各一段激光光电流光谱

Fig. 2 A portion of the laser-induced optogalvanic spectrum of $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ and NH_3

(a) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 0.8 Torr, 5 ml/min
(b) NH_3 , 4 Torr, 12 ml/min

$9R(12)$ 、 $9R(14)$ 、 $9R(16)$ 、 $9R(18)$ 处的五条强光电流谱线。当无光照、放电电流为 0.5 mA 时，64 Hz 调制的 $9P(26)$ 线引起放电电流增加 10%。 CH_3OH 在 $9R$ 支和 $9P$ 支都有较强的信号。当无光照、放电电流为 0.3 mA 时，在 $9P(14)$ 线连续光照下，曾测得放电电流增量达 0.4 mA。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的光谱强度甚至比 CH_3OH 的还略强。 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 的强线位置在 $10P(22)$ ，强度约为 CH_3Cl 的三倍。 C_2H_4 的光谱强度最弱，信噪比较小，但仍可见在 $10P(14)$ 和 $9P(16)$ 的两条较强的谱线。 NH_3 的强线位置在 $10P(32)$ 、 $10P(34)$ 和 $10R(8)$ 处。这里图 2 表示了 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 和 NH_3 的各一段激光光电流光谱。

2. 光电流幅度和相位随电流变化

实验观察到光电流信号的幅度和相位随放电电流的改变而变化，如图 3 所示。幅度和相位的变化率都是在小电流时大，大电流时小，在接近放电熄灭时为最大。对 CH_3Cl 还可观察到光电流在某一电流值处变号。实验结果见图 4。图中还可看到气压增加时，信号为零处的电流值也增加。对于很大的信号也可用直流数字电压表在取样电阻上测得挡住激光和光照时电压的差别。图 4 中的光电流的正负性是根据直流数字电压表的测量结果决定的。

四、光电流效应机构的讨论

我们研究了放电等离子体的电学性质在光电流幅度变化中的作用，发现放电管 $V-I$ 特性曲线的形状对信号的大小和符号随电流的变化起着重要作用。图 5 是我们用来说明光电

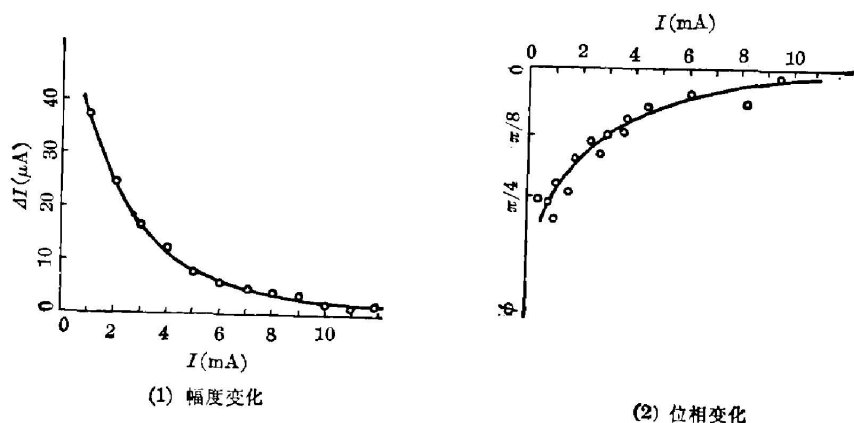


图3 光电流信号随放电电流的变化(样品 C_2H_5OH , 气压 1.5 Torr, 流量 13 ml/min, 激光谱线 9P(14), 调制频率 64 Hz)

Fig. 3 Variations of optogalvanic signals with the change in discharge current (Sample C_2H_5OH , 1.5 Torr, 13 ml/min, CO_2 laser line 9P(14), modulation frequency 64 Hz)

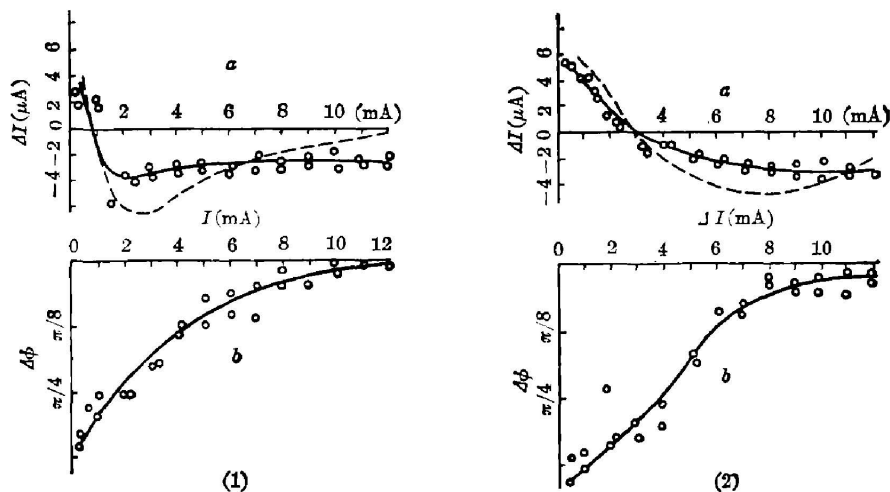


图4 CH_3Cl 的光电流信号。调制频率 800 Hz, 限流电阻 420 k Ω , 放电长度 10 cm, 气压: (1) 0.5 Torr, (2) 2.1 Torr。图中 a 为光电流的幅度, 其中实线为实验值, 虚线为计算值, 虚线的纵坐标取任意单位。 b 为光电流的相位

Fig. 4 Optogalvanic signals of CH_3Cl , modulation frequency 800 Hz, ballast 420 k Ω , discharging column length 10 cm, pressure: (1) 0.5 Torr, (2) 2.1 Torr. a —amplitudes of the optogalvanic current, the solid line shows the experimental values, the broken line shows the values from calculation, the unit of the ordinate is arbitrary. b —Phases of the optogalvanic current

流信号的幅度和符号与 $V-I$ 曲线关系的示意图。 $V(I)$ 是放电管无激光照射时的放电特性曲线, 直线 f 为负载线, A 为无激光时的工作点, 对应的放电电流为 I_1 。当激光照射时, 放电管特性曲线发生变化, 变为一条新的特性曲线, 设它为 $V^*(I)$, 这时工作点由 A 移到 B , 对应的放电电流为 I_2 。而 $I_2 - I_1 = \Delta I$ 就是光电流的幅度。对于 CH_3Cl , 用锁定放大器测量加上正负方向判别测量, 实验结果(例如图 4)有: 在小电流下 $\Delta I > 0$, 而在大电流下 $\Delta I < 0$ 。

这表明曲线 $V^*(I)$ 在 $V(I)$ 的左边。而且实验测得 $\Delta I=0$ 的点，位于 $V-I$ 曲线的极小值附近。这些结果说明激光对 $V-I$ 曲线的主要影响不是使它向上或向下移动，而是向左移动。即可以认为沿 I 轴的移动量 $\delta(I)$ 的依赖性不大。

按图 5 可以导出决定光电流的公式。因为

$$V_B = V(I_1) + I_1 R = V^*(I_2) + I_2 R,$$

这里 V_B 为电源电压， R 为负载电阻。而

$$V^*(I_2) = V^*(I_1) + (dV^*/dI)\Delta I.$$

注意到 $dV^*/dI \approx dV/dI$ ，且 $V^*(I_1) - V(I_1) = \delta(I)dV/dI$ ，可得

$$\Delta I = \frac{-\delta(I)dV/dI}{(dV/dI) + R},$$

这里的 $\delta(I)$ 依赖于照射激光的功率。上式与 Lawler^[7] 导出的公式一致。

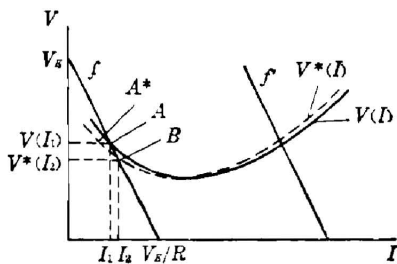


图 5 光电流信号的幅度和符号与 $V-I$ 特性曲线关系的图

Fig. 5 A diagram for illustrating the relation of the amplitude and sign of the optogalvanic signal to the $V-I$ characteristic curve

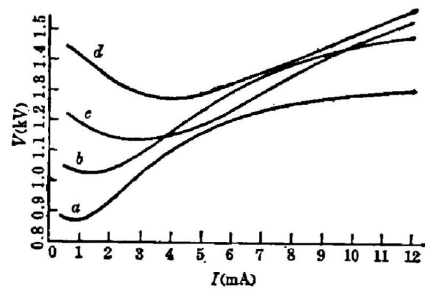


图 6 CH_3Cl 的放电 $V-I$ 特性曲线(放电长度 10 cm)，气压：(a) 0.5 Torr，(b) 1.0 Torr，(c) 2 torr，(d) 4 torr

Fig. 6 $V-I$ characteristic curves of CH_3Cl discharging (column length 10 cm) pressure: (a) 0.5 Torr; (b) 1.0 Torr; (c) 2 Torr; (d) 4 Torr

为了解释 CH_3Cl 光电流效应的实验结果，我们近似假定 $\delta(I)$ 是不依赖于 I 的小于零的常数，即假定激光照射使 $V-I$ 特性曲线整体向小电流方向平移。实验测量到的 CH_3Cl 在若干种气压下的 $V-I$ 曲线如图 6 所示。由曲线 a 和 c 的斜率按上式计算的光电流 ΔI 用虚线画在图 4 中。它们与实验曲线近似符合。事实上近似程度较差，因为 $\delta(I)$ 总是或多或少依赖于 I ，而且还受调制频率影响。

上面的公式还表明适当选择放电条件可以大大提高光电流探测的灵敏度。因为在负阻区， $dV/dI < 0$ ，所以改变负载电阻 R 的值可使分母为零，这时负载线 f 和曲线 $V(I)$ 相切， ΔI 变得非常大。不过在实验上这种状态是不可能严格实现的，因为某些扰动会使 f 和 $V(I)$ 没有交点，放电立即熄灭。尽管如此，我们仍然可以尽可能地使之达到接近相切的状态。因此，给定的样品在一定的气压下，对每一放电电流都存在一个使光电流达到最大的负载电阻值。

对 CH_3Cl ， CO_2 激光的照射使 $V-I$ 特性曲线左移反映了光电流效应机构的类型。如果分子受振动激发主要引起放电管中离子对的增加，则特性曲线应当右移，但事实恰好相反。一种可能的机构是，气体受红外激光照射主要引起电子迁移率的减少，因而导致等管端电压下电流的减小，即 $V-I$ 曲线向左移动 ($\delta(I) < 0$)。

光电流的相位随放电电流的变化必定同时关系到放电弛豫特性和受激分子的弛豫特性。为了证明前者,我们用图7所示的装置作了附加实验。放电管同以前一样通过样品气体,但线路中串联接入一个变压器,用音频信号发生器在线路中产生一个交变电压,用来模拟调制的激光在线路中引起的变化。用锁定放大器测量线路中交变电流信号,发现相位和幅度都随电流而变化,结果见图8。若用电阻代替放电管,则信号不随电流而变化,如图8中的虚线所示。这一实验表明光电流的相位随电流而变化一部分是来自放电的弛豫。

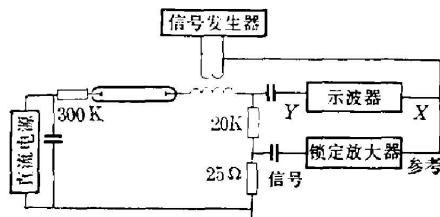


图7 观察放电弛豫引起的相位随电流变化的实验装置

Fig. 7 Experimental arrangement for observing the phase variation of the optogalvanic signal due to discharging relaxation with the change in discharging current

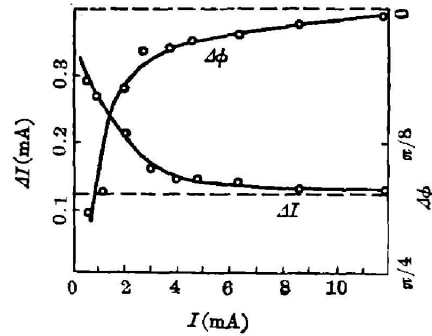


图8 由于放电弛豫引起的相位变化及放电负阻特性引起的幅度“放大”。样品: CH_3OH , 气压 4 Torr, 流量 50 ml/min, 信号频率 64 Hz

Fig. 8 Phase change caused by the discharging relaxation and “amplification” of the amplitude due to the negative resistance behaviour of the discharge. Sample: CH_3OH , 4 Torr, 50 ml/min, modulation frequency 64 Hz

五、其它一些实验结果

调制周期(或频率)对光电流有很大影响。图9表示它对光电流幅度影响的实验结果。由图可见,周期愈短(频率愈高),光电流信号的幅度愈小。另外,还观测了调制频率对光电流相位的影响,发现频率愈高,相位变化愈大。实验还对 CH_3OH 在 10、15、20 cm 三种放电长度下比较了光电流的大小,发现它们的差别不大。

样品气压对光电流的影响的例子见图4。气体流量对一般多原子分子的光电流的影响是很大的,因为放电时分子会分解或者会聚合。实验中明显地观察到,样品气流减小时光电流随着减小。为了观测光电流效应,对不同种类样品,要合适选择气体的流量。

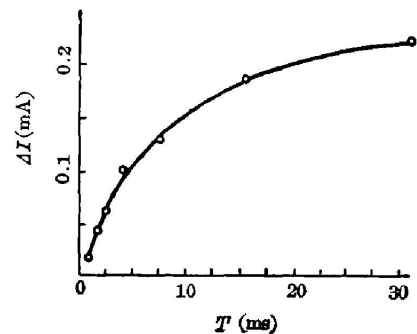


图9 调制周期对光电流幅度的影响。样品: CH_3OH , 气压 3 Torr, 电流 1 mA, 激光谱线 9P(14)

Fig. 9 The effect of the modulation period on the amplitude of the optogalvanic signal. Sample CH_3OH , 3 Torr, discharging 1 mA, CO_2 laser line 9P(14)

六、结 论

从所做的实验和分析可以得出结论:在红外区,多原子分子一般有很强的光电流效应,光电流的幅度和

相位都随放电电流而变化,前者明显地依赖于放电管的 $V-I$ 特性曲线的斜率,后者明显地依赖于放电弛豫特性。关于效应的机构,从 CH_3Cl 的例子中看到, CO_2 激光作用下, $V-I$ 特性曲线上的点向小电流方向移动表明,它的光电流效应不能用那种“电离机构”——激发态上布居数增加使电离速率增加引起光电流效应——来解释。此外,实验结果表明,红外区的激光光电流光谱术可以作为气体或蒸汽的高分辨率光谱分析手段。

参 考 文 献

- [1] F. M. Penning; *Physics*, 1928, **8**, No. 2, 137.
- [2] R. B. Green *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**, No. 11 (Dec), 727.
- [3] W. B. Bridges; *JOS-A*; 1978, **68**, No. 3 (Mar), 352.
- [4] P. K. Schenck *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, No. 11 (Dec), 5147.
- [5] D. Feldmann; *Opt. Commu.*, 1979, **29**, No. 1 (Apr), 67.
- [6] A. L. S. Smith, M. Brooks; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1979, **12**, No. 8 (Aug), 1237.
- [7] J. E. Lawler; *Phys. Rev.*, 1980, **A22**, No. 3 (Sep), 1025.

Laser-induced optogalvanic effects and spectra for polyatomic molecules

ZHOU SHIKANG AND WANG GUOWEN

(*Physics Department, Beijing University*)

(Received 11 May 1982, revised 4 October 1982)

Abstract

This paper reports the investigation of laser-induced optogalvanic effects and spectra of six samples CH_3Cl , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, C_2H_4 and NH_3 . Intense optogalvanic effects have been observed. The actions of the $V-I$ characteristics and discharge relaxations of discharge tubes on the optogalvanic effects are investigated. The mechanisms of the effects are discussed tentatively. The results show that laser-induced optogalvanic infrared spectroscopy can be used as means of analysis for gases or vapors with high spectral resolution.