

一种新型的分子离子吸收光谱技术*

王荣军 陈扬馥 蔡佩佩 卢晶晶 毕志毅 杨晓华 马龙生

华东师范大学物理系, 上海 200062

华东师范大学量子光学开放研究实验室, 上海 200062

摘 要 将频率调制和磁旋转技术应用于速度调制激光光谱技术中, 形成一种全新的具有高灵敏度的分子离子光谱测量技术, 它不仅保留了速度调制光谱技术抑制中性分子吸收信号的特点, 同时使噪声达到散粒噪声的测量极限。

关键词 速度调制, 频率调制, 磁旋转。

1 引 言

分子离子在许多领域中起着重要作用, 诸如天文学、化学、等离子体物理学等, 因此对分子离子光谱的研究具有重要的学术意义。实验室中大都采用放电的方法生成分子离子, 但是由于带同种电荷离子之间的库仑斥力, 很难获得高浓度的离子样品; 同时离子的寿命很短, 尤其是开壳层分子离子的化学活性极强, 使离子的生成浓度很低, 通常为中性分子浓度的 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 倍; 又由于极强的中性分子光谱的影响, 使分子离子的光谱测量更加困难。

1983年 Gudeman 等人^[1, 2]首次利用速度调制光谱技术(VMS)在红外波段测量到 HCO^+ 振转谱, 这种技术可以极大地抑制中性分子吸收谱线, 而专门选择并测量分子离子的吸收光谱, 因而被认为是最好的测量分子离子吸收谱的技术。为了进一步提高测量信噪比, Nesbitt 和 Bawendi 等人^[3, 4]采用差分速度调制技术, 使信号增强一倍, 而噪声在很大程度上可以相消。1991年 Lan 等人^[5]采用激光强度调制和速度调制的双调制技术来减少本底噪声。

目前采用的各种速度调制光谱技术, 还无法完全消除激光源带来的幅度涨落噪声和放电干扰噪声, 使测量灵敏度仍不够高(尤其在可见光波段)。为此, 本文将频率调制光外差探测技术^[6-8]和磁旋转技术^[9]同速度调制技术结合起来, 发展了频率调制磁旋转速度调制光谱技术(FM-MR-VMS)。这种技术不仅能够抑制中性分子的光谱信号, 而且能有效地消除激光幅度涨落噪声和放电辉光对信号的影响, 极大地提高了对分子离子吸收谱的测量灵敏度。

2 基本原理

速度调制光谱技术是对气体样品进行交流辉光放电, 放电生成的分子离子在交流电场的作用下产生周期性的速度漂移。由于多普勒效应, 使离子吸收谱线以放电频率被调制。通过

* 国家自然科学基金和波谱与原子分子物理国家开放实验室资助项目。

收稿日期: 1998-08-31; 收到修改稿日期: 1998-11-19

锁相放大器同频解调获得微弱的分子离子吸收信号。中性分子不受电场的作用,从而消除了极强的中性分子吸收信号对分子离子吸收谱的干扰。但是由于激光幅度涨落噪声,放电辉光和放电过程中的电干扰可能湮没所期望得到的离子吸收信号。因此,在速度调制过程中,测量信噪比有待进一步提高。

频率调制光外差探测技术是利用加射频场 (ω_r) 的电光晶体对入射光 (ω_0) 进行频率调制,在入射光频的两边生成边带,边带频率分别为 $(\omega_0 + \omega_r)$ 、 $(\omega_0 - \omega_r)$ 。主频和两个边频通过探测器进行拍频,从而获得分子的吸收或色散信号。如果调制频率大于 1 MHz,激光源的幅度涨落噪声可降到散粒噪声的测量极限。在没有样品时,被调制光束直接入射到探测器上, ω_0 和 $\omega_0 + \omega_r$ 及 ω_0 和 $\omega_0 - \omega_r$ 的拍频信号正好大小相等,相位相反,拍频输出为零;只有吸收样品与入射光共振时,这种平衡被破坏,拍频信号不为零,可以接收到样品的吸收或色散信号。因此,利用频率调制技术可以在接近散粒噪声极限和零背景的条件下进行光谱测量。

磁旋转光谱技术也是一种具有很高灵敏度的光谱技术。根据法拉第效应,处于纵向磁场中的顺磁性分子可以改变入射光的偏振状态,使入射的线偏振光的偏振面发生旋转,通过和起偏器近正交的检偏器来探测分子的吸收信号。因此,这种光谱技术使探测器在近乎暗背景条件下工作,减少吸收本底,提高了灵敏度。

我们将频率调制光外差探测技术和磁旋转技术与速度调制光谱技术相结合,形成一种全新的分子离子光谱测量技术。该技术综合了分子离子的谱线调制、频率调制和顺磁性分子的磁旋光效应等,通过双平衡混频器和锁相放大器双解调来获得微弱的分子离子吸收信号,使其具有暗背景、零吸收本底、接近散粒噪声测量极限和完全抑制中性分子吸收信号的特点。

3 实 验

频率调制磁旋转速度调制光谱技术的实验装置如图 1 所示, Ar^+ 激光器 (Coherent 599-21) 抽运的染料 (若丹明 6G) 激光器,产生 16911.8 cm^{-1} 附近功率约为 90 mW 的单模线偏振光通过谐振在 480 MHz 的电光调制器 (EOM) ($3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的 LiNbO_3 晶体, z 方

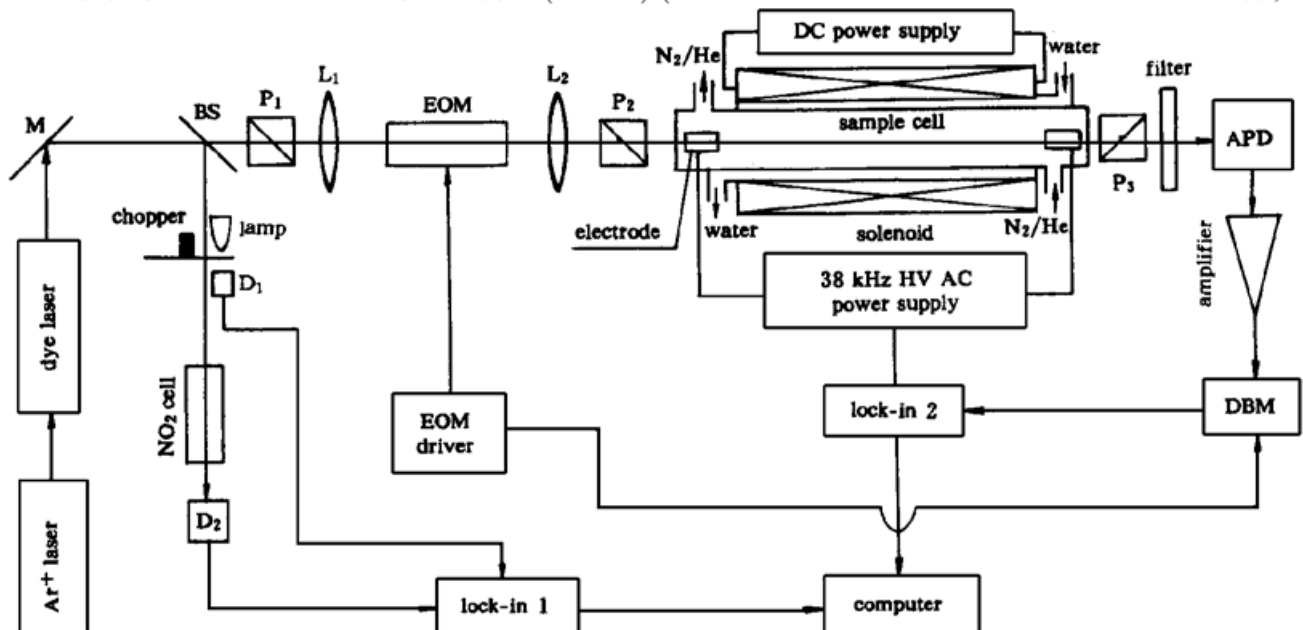


Fig. 1 Schematic of the experimental setup used for frequency modulation magnetic rotation velocity modulation spectroscopy (FM-MR-VMS)

向加电场, y 轴透光) 后, 在激光频率 ω 两边产生正相边带($\omega + 480 \text{ MHz}$) 和负相边带($\omega - 480 \text{ MHz}$)。起偏器 P_1 保证入射到电光调制器的光为线偏振光, 偏振方向为电光调制器的 z 轴。电光调制器两边的透镜(L_1 、 L_2) 用于准直和压窄光束, 减少电光调制器产生的剩余幅度调制, 从而避免把激光的幅度涨落噪声转移到探测器上。透镜的焦点位于晶体之外, 以减少光的热效应引起晶体的形变而导致光束质量的下降。

样品池是一根长 400 mm、直径 10 mm 的圆柱型玻璃管, 两端贴有光学窗片。玻璃管的外面有一通水冷却衬套, 可以降低放电引起的温升。整个样品池置于一个纵向螺线管磁场线圈中, 每毫安电流产生的最高轴向直流磁场可达 10^{-2} T 。在样品池的两端沿着轴线方向放置一对圆筒形铜电极。样品为流动的 N_2 和 He 的混合气体, 气压分别为 60 Pa 和 660 Pa, 其中 He 起缓冲气体的作用。对样品气体进行高频辉光放电, 放电频率为 38 kHz, 电流峰值为 230 mA, 由此生成氮分子离子, 同时通过交变电场对分子离子产生速度调制。样品池前端的偏振器 P_2 的起偏方向同 P_1 的起偏方向一致, 保证入射到样品池的激光束具有很好的线偏振特性, 而后端的检偏器 P_3 的起偏方向同 P_2 近正交, 其中 P_2 和 P_3 的消光比优于 10^{-5} 。

通过样品池后的透射光入射到雪崩二极管(Hamamachu S2381 型 APD, 量子效率大于 80%) 探测器上进行 480 MHz 拍频探测。实验中雪崩二极管的反偏电压为 90 V, 其前置放大器谐振在电光调制器调制频率 480 MHz, 用于提高信噪比。雪崩二极管前面的滤光片截止于 560 nm, 用于滤除放电产生的杂散光对探测器的影响。探测器的拍频交流输出通过一宽带放大器(HP8447D, 增益为 25 dB, 带宽为 0.1~1300 MHz) 放大, 再通过双平衡混频器(DBM) 在 480 MHz 解调, 并通过锁相放大器在 38 kHz 解调, 最终获得频率调制磁旋转速度调制光谱术信号, 送到计算机记录。

此外, 分束器 BS 取 4% 的激光入射到 NO_2 吸收池, 测得 NO_2 吸收谱线作为绝对波长定标, 波数测量精度优于 0.005 cm^{-1} 。

4 实验结果与讨论

实验中我们利用频率调制磁旋转速度调制光谱技术测量了中心波长为 16911.8 cm^{-1} 的

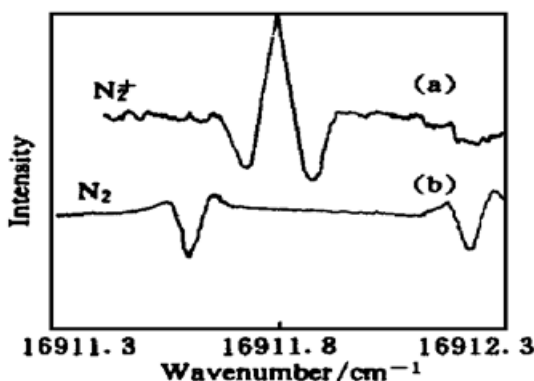


Fig. 2 (a) Experimental results of N_2^+ at the center wavenumber of 16911.8 cm^{-1} for FM-MR-VMS, and (b) that of N_2 at the same spectral range for ZM-MRS as a function of laser frequency

N_2^+ 电子态跃迁 $A^2\Pi_u-X^2\Sigma_g^+$ 之间振动带(12, 6) 的 Q_{11} (8.5) 吸收线^[10]。

图 2 中, 曲线(a) 表示利用频率调制磁旋转速度调制光谱术测量到的 N_2^+ 的吸收信号, 曲线(b) 是利用塞曼调制-磁旋转光谱技术测量到的中性 N_2 分子第一正带谱线^[11] 在同一范围内的吸收信号。塞曼调制-磁旋转光谱技术^[9] 也是一种高灵敏的, 是用于测量顺磁性分子吸收谱的光谱技术, 但其灵敏度还不足以测到 N_2^+ 的吸收信号, 可以看出, 频率调制磁旋转速度调制光谱技术能够有效地抑制中性分子的吸收信号而获得单纯的分子离子吸收信号。

图 3 中, 曲线(a) 表示利用频率调制磁旋转速度调制光谱术测量到的 N_2^+ 在中心波数为 16911.8 cm^{-1} 处

的吸收线, 吸收池长为 400 mm; 曲线(b) 为利用相向两束通过样品池的光进行差分的速度调制光谱技术对同一谱线的测量结果, 吸收池长为 1 m。两者放电条件相同, 它们的信噪比分别为 76 和 14, 折合到同样吸收程长条件下, 频率调制磁旋转速度调制光谱术的信噪比至少比通常的差分速度调制光谱技术提高一个数量级。通过双平衡混频器在 480 MHz 解调, 使激光源的幅度涨落噪声降到散粒噪声极限, 同时消除了远离 480 MHz 的 38 kHz 调制的放电辉光噪声。通过设备的良好接地和屏蔽, 可以消除放电过程中对探测器和放大器的直接电干扰。因此, 与通常的速度调制相比较, 频率调制磁旋转速度调制光谱术能够有效地消除激光幅度涨落噪声、放电辉光噪声等对信号的影响, 具有极高的灵敏度和零吸收背景的特点。

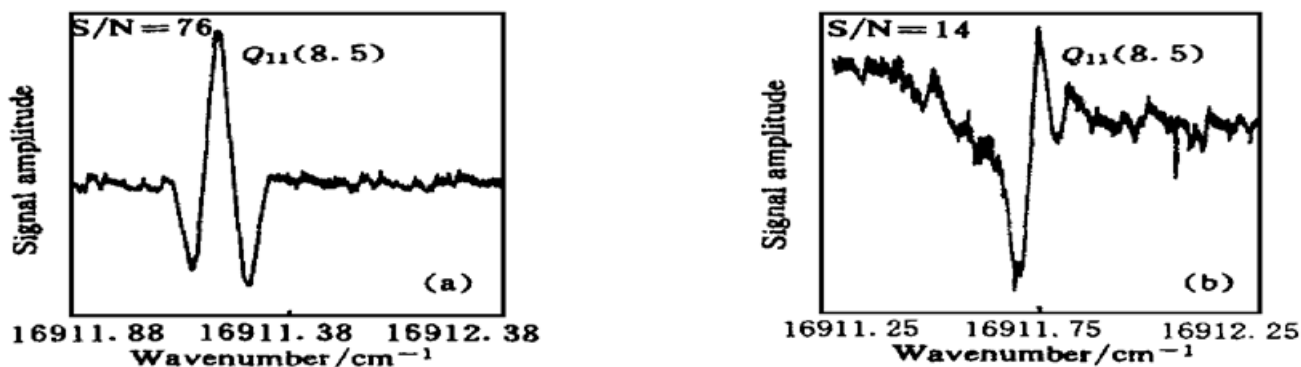


Fig. 3 (a) Experimental results of $Q_{11}(8.5)$ for FM-MR-VMS, (b) Experimental results of $Q_{11}(8.5)$ for VMS

从图 3 还可以看出, 频率调制磁旋转速度调制光谱术的信号线型为二次线型, 这是频率和速度双调制的共同结果。这种线型同速度调制的一次线型相比较, 可以准确地定出谱线的中心位置。关于频率调制磁旋转速度调制光谱术的信号线型将在以后的文章中作详细的报道。

在频率调制磁旋转速度调制光谱术中, 直流磁旋光技术不仅能够抑制噪声、消除背景, 同时使样品池中的分子离子在纵向磁场中受到磁场的约束作用, 增加轴方向的离子浓度。分子离子的纵向速度分量不受磁场的作用, 而分子离子的横向速度分量使分子离子在磁场中作圆周运动, 圆周运动的半径与磁场感应强度 B 成反比。因此, 随着 B 的增强, 磁场对分子离子的约束作用也随之增强, 这等效于沿着样品池纵向轴线方向上的分子离子浓度随 B 的增强而增加, 从而使离子吸收信号的强度随 B 的增强而增强。

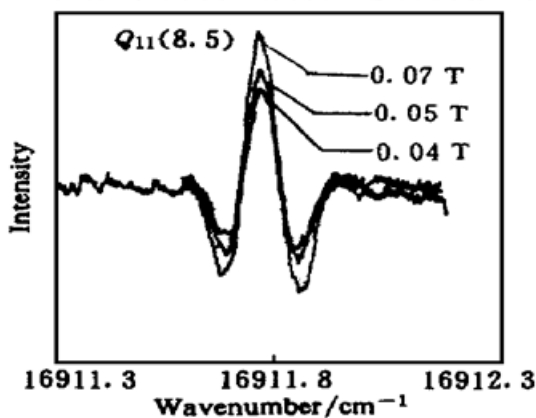


Fig. 4 Experimental results of $Q_{11}(8.5)$ for FM-MR-VMS as a function of laser frequency with different magnetic field strength

图 4 表示磁场对离子的约束作用和离子谱线的磁旋光效应共同对信号的影响。

因此, 这种新型的分子离子吸收光谱技术不仅具有极高的灵敏度, 同时能够有效地抑制中性分子的吸收信号对分子离子吸收谱的影响, 从而将被应用于更加广泛的领域。

参 考 文 献

- [1] Gudeman C S, Begemann M H, Pfaff J *et al.*. Velocity-modulated infrared laser spectroscopy of molecular ions: The ν_1 band of HCO^+ . *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**(10) : 727~ 731
- [2] Gudeman C S, Saykally R J. Velocity modulation infrared laser spectroscopy of molecular ions. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1984, **35** : 387~ 418
- [3] Nesbitt D J, Petek H, Gudeman C S *et al.*. A study of the ν_1 fundamental and bend-excited hot band of DNN^+ by velocity modulation absorption spectroscopy with an infrared difference frequency laser. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**(12) : 5281~ 5287
- [4] Bawendi M G, Rehfuss B D, Oka T. Laboratory observation of hot bands of H^{3+} . *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(9) : 6200~ 6209
- [5] Lan Guang, Tholl H D, Farley J W. Double-modulation spectroscopy of molecular ions: Eliminating the background in velocity-modulation spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 1991, **62**(4) : 944~ 947
- [6] Bjorklund G C. Frequency-modulation spectroscopy: A new method for measuring weak absorptions and dispersions. *Opt. Lett.*, 1980, **5**(1) : 15~ 17
- [7] Bjorklund G C, Levenson M D. Sub-Doppler frequency-modulation spectroscopy of I_2 . *Phys. Rev. (A)*, 1981, **24**(1) : 166~ 169
- [8] Hall J L, Hollberg L, Baer T *et al.*. Optical heterodyne saturation spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **39**(9) : 680~ 682
- [9] Litfin G, Pollock C R, Curl R F *et al.*. Sensitivity enhancement of laser absorption spectroscopy by magnetic rotation effect. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(12) : 6602~ 6605
- [10] Al-Khalili A, Ludwigs H, Royen P. The rotational structure of the (12, 6) band of the $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ system of N_2^+ studied by velocity modulation laser spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.*, 1997, **183**(1) : 200~ 203
- [11] 王 辉, 蔡佩佩, 夏长平等. N_2 第一正带的塞曼调制磁旋转光谱分析. *化学物理学报*, 1997, **10**(2) : 117~ 123

A New Absorption Spectroscopic Technique for Detection of Molecular Ions

Wang Rongjun Chen Yangqin Cai Peipei Lu Jingjing
 Bi Zhiyi Yang Xiaohua Ma Longsheng

Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062
Laboratory for Quantum Optics, East China Normal University, Shanghai 200062

(Received 31 August 1998; revised 19 November 1998)

Abstract The application of frequency modulation and magnetic rotation techniques to the velocity modulation spectroscopy is presented for detection of molecular ions. This technique not only keeps the advantage of successfully suppressing absorption signal from neutral molecules, but also possesses the feature of reducing the background noise to the quantum noise limit.

Key words velocity modulation, frequency modulation, magnetic rotation.