

文章编号: 0253-2239(2001)04-417-05

# 差分浓度调制激光光谱技术\*

高 晖<sup>1,3)</sup> 刘红平<sup>1)</sup> 段传喜<sup>1)</sup> 刘煜炎<sup>1,2)</sup>

- 1), 中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071  
2), 华东师范大学物理系, 上海 200062  
3) 武汉大学物理与电子信息学院, 武汉 430072

**摘要:** 报道了在近红外波段的差分浓度调制激光光谱技术的研究工作。以  $N_2^+$  的浓度调制光谱为例, 研究了浓度调制激光光谱技术的特性。将浓度调制光谱与速度调制光谱相结合得到了速度调制光谱调制度与各因素的关系。同时展示的 Ar 激发态的差分浓度调制光谱表明, 差分浓度调制光谱技术在探测中性自由基分子和分子离子方面具有很大的应用潜力。

**关键词:** 自由基; 速度调制; 浓度调制; 激光光谱

中图分类号: O657.38 文献标识码: A

## 1 引 言

自由基和分子离子的研究在化学、物理学、天文学以及医学等领域中具有十分重要的地位。这类分子常常是化学反应过程中的中间产物和必不可少的成份。星际光谱的观测也表明, 自由基和分子离子在星际空间中是一种基本物质存在形式, 在星际空间发现了许多这类分子<sup>[1]</sup>。

1982 年, Gudmen 和 Saykally 等人<sup>[2,3]</sup>发明了速度调制光谱技术。速度调制光谱技术能选择探测分子离子, 因而它一出现就受到了世人的瞩目。此后, 对分子离子的研究工作取得了突破性进展, 许多新的分子离子相继被发现<sup>[4]</sup>, 证明速度调制是一种独特的、有效的探测分子离子的光谱技术。

在速度调制光谱技术中, 当把鉴相频率从  $1f$  改变到  $2f$  时, 就转变为浓度调制光谱技术, 它是研究中性非稳定分子的重要手段。然而放电的干扰以及激光功率的起伏引起的噪音使得探测的灵敏度大大降低。此外, 在采用相向传播的激光通过样品池的差分速度调制光谱技术后<sup>[5]</sup>, 浓度调制光谱一般就被抑制了, 这些因素制约了浓度调制光谱技术的发展。我们采用差分浓度调制光谱技术, 有效地克服了激光噪音和放电噪音的干扰, 大大提高了浓度调制激光光谱技术的灵敏度, 使之成为极有潜力的探测中性瞬态分子及分子离子的新型光谱技术。

在速度调制光谱技术中, 调制度是一个十分重要的参数。调制度是多普勒频移的调制幅度与谱线的多普勒线宽的比值。它同时影响着速度调制光谱的信号强度和谱线的线型。选取适当的实验条件以达到最佳调制度, 是关系到速度调制光谱实验成败的重要因素。然而, 仅仅通过速度调制光谱实验是无法得到调制度这个重要参数的。我们将新型差分浓度调制光谱技术与速度调制光谱技术相结合, 能够计算出速度调制光谱实验条件下的调制度, 并且研究了调制度与放电电流以及放电频率的关系, 从而为改进谱仪、提高其信噪比提供了理论依据。

## 2 实验装置

我们建立的新型差分浓度调制激光光谱装置如图 1 所示。以氩离子抽运的单模钛宝石激光器作为连续光源(Model 899-29 Coherent, CA)。样品池是长 1 m、直径 6 mm 的玻璃放电管, 由自制的高频高压电源放电生成瞬态分子。高压电源的输出是由一信号发生器产生正弦波, 经额定功率 500 W 的功放放大后由一高压变压器而产生的。放电气体样品为流动的  $N_2$  和 He 的混合气体。其中  $N_2$  气压为 12 Pa, He 气压为  $1.2 \times 10^3$  Pa, 放电电流 200 mA。在实验中, 为了消除放电带来的干扰, 高压电源采取一个特别绕制的双绕组的高压变压器, 输入输出均作桥式连接, 中心参考点接地对称工作, 探头严格接地屏蔽, 大大抑制放电频率干扰带来的噪音。

\* 国家自然科学基金(19704016)资助项目。

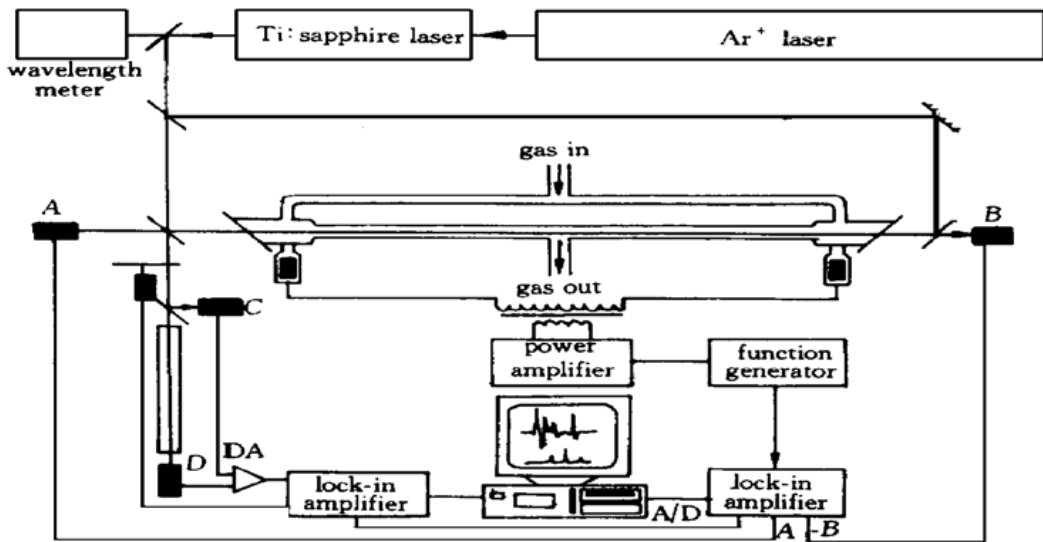


Fig. 1 Experimental set up of differential concentration modulation laser spectroscopy

传统的实验采用交流调制技术来提高探测灵敏度和实现对生成分子选择探测。我们在传统的技术基础上,引入差分技术使灵敏度进一步提高1~2个量级。如图1所示,实验中可以方便地选择探头A与探头C之间的差分(A-C)或探头A与探头B之间的差分(A-B)方式探测光谱信号。这二种差分技术分别能使系统的信噪比提高30倍及60倍左右。前者可用于实现差分浓度调制,后者可用于实现差分速度调制。(A-C)的差分方案使浓度调制激光光谱技术成为探测中性自由基分子以及分子离子的一种很有应用前景的实验光谱技术。

在本实验中,采用波长计和I<sub>2</sub>的吸收谱共同定标谱线的波长。由于在12000 cm<sup>-1</sup>~14000 cm<sup>-1</sup>波段,I<sub>2</sub>的跃迁属于热带吸收谱,为了提高I<sub>2</sub>的吸收谱的灵敏度,采用探头C与探头D的差分探测方式,并将I<sub>2</sub>吸收池加热至200℃左右。

### 3 实验原理

在浓度调制光谱技术中,一般采用正弦交流辉光放电,即:

$$i = i_m \sin(\omega t + \varphi), \quad (1)$$

则相应的粒子数密度变化可以记为

$$N(t) = N_0 + \Delta N_0 |\sin(\omega t + \varphi)|, \quad (2)$$

其中N<sub>0</sub>为最小粒子数密度。当粒子的寿命约为10<sup>-6</sup> s时,N<sub>0</sub> ≈ 0<sup>[6]</sup>。从上式可见,对于周期为f = 2π/ω的正弦调制辉光放电,其粒子数密度以准2f为周期变化。因而,采用2f鉴相时,就能检测到被调制瞬态分子的浓度调制光谱。同时,因为粒子数的调制并不以标准正弦方式变化,故得到的谱线并不是标准的高斯线型,谱线的线型将会发生微小畸变。

辉光放电等离子体内的带电粒子,在交变电场的作用下,其速度也会发生交替地改变,从而导致其多普勒频移也发生交替地改变,因而在作2f鉴相时,不仅能够检测到带电粒子的浓度变化,还能够检测到由于多普勒频移的交替改变而导致的吸收谱线的二次谐波,由于二者同时存在,使得带电粒子浓度调制光谱的线型与瞬态中性分子浓度调制光谱线型相比产生较大畸变。浓度调制光谱信号一般可由下式表达<sup>[7]</sup>:

$$S_{2f} = - G \int_0^{2\pi} \sin 2\theta |\sin \theta| \exp[-(X - M \sin \theta)^2 / 2] d\theta, \quad (3)$$

式中,M为调制度,G为归一化常数,X为入射激光的频率与带电粒子跃迁中心频率的差同多普勒线宽的比值,θ = ωt。对于中性的自由基分子,其速度不受外加交变电场的影响,所以(3)式右边M sin θ的项不存在,此时(3)式变为:

$$S_{2f} = - G \exp(-X^2/2) \int_0^{2\pi} \sin 2\theta |\sin \theta| d\theta. \quad (4)$$

由(4)式可以看出,对于中性的自由基分子,其浓度调制光谱线型为高斯线型。

在传统的速度调制和浓度调制激光光谱实验中,由于激光功率的起伏以及交流放电的噪音严重地限制了谱仪的灵敏度。为此,我们采用了新型的差分技术。其基本原理如下:采用探头A与探头B差分时,由于相向传播的激光通过放电管时,同一时刻离子的吸收谱线相对于两束激光分别发生红移和蓝移,这两束光检测到的分子的速度调制光谱信号的相位相反,因而在采用探头A与探头B差分时,得到的分子离子的速度调制信号被加倍。同时,由激光

光源的功率起伏引起的噪音以及电路的噪音受到了抑制(约 30 倍), 总的效果就是速度调制光谱的信噪比提高了约 60 倍。然而, 由于浓度调制光谱的信号相位与激光的传播方向无关, 相向传播的激光探测到的浓度调制信号的相位是相同的, 因此采用探头 A 与探头 B 差分, 浓度调制光谱的信号就消失了。改用探头 A 与探头 C 差分后, 对于浓度调制光谱来说, 不存在(A - B) 差分浓度调制吸收信号相减的情况, 从总的效果上来看, 浓度调制光谱的信噪比比传统的非差分技术提高了 30 倍左右。

## 4 实验结果及讨论

图 2 是鉴相频率为  $2f$  时得到的  $N_2^+ A^2 \Pi_u - X^2 \Sigma_g(2, 0)$  带谱线浓度调制光谱图。从图 2 可以看出, 在采用(A - B) 的差分后,  $N_2^+$  的浓度调制光谱就消失了。而采用新型的(A - C) 的差分方案后, 浓度调制光谱的信噪比提高 30 倍左右。 $N_2^+$  是一种短寿命的分子离子, 本实验结果证明了这种新型的浓度调制光谱技术在探测自由基分子方面是一种很有发展潜力的激光光谱技术。从图 2 还可以看出, 分子离子的浓度调制光谱的线型发生了明显的畸变, 近似为二次微分线型, 这与以上的理论分析是一致的。

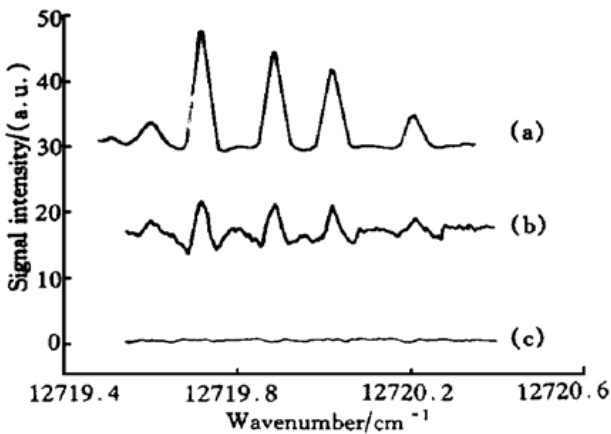


Fig. 2 Concentration modulation spectra of  $N_2^+$  using differential detecting approaches. (a) Differential A - C; (b) Detector A only; (c) Differential A - B. Lock-in amplifier's sensitivity 500  $\mu$ V, time constant 1 s,  $N_2$  pressure 12 Pa, He pressure  $1.2 \times 10^3$  Pa, discharge frequency 32 kHz, discharge current: 200 mA

从本质上讲, 浓度调制激光光谱也是一种幅度调制光谱技术。与传统的斩波调制吸收光谱(源调制)不同的是, 它不是通过直接调制光强, 而是通过调制所观测粒子的浓度从而间接实现幅度调制, 因而可以很大程度地抑制噪音和消除本底; 而斩波调

制是一种源调制技术, 因此对激光功率的起伏十分敏感, 无法消除很强的吸收本底。比较而言浓度调制光谱具有比斩波调制光谱更高的灵敏度。

浓度调制光谱技术不仅能够探测分子离子, 而且在探测瞬态的中性自由基分子方面优势更为明显。图 3 所示是采用浓度调制技术获得的 Ar 原子激发态的吸收光谱, 其信噪比优于 800: 1。它表明浓度调制光谱技术在探测中性瞬态分子的光谱时具有很高的灵敏度。这是由于在辉光放电的等离子体中, 中性自由基分子的浓度很高。由此更进一步证明了这种新型差分浓度调制激光光谱技术在探测瞬态自由基分子方面具有广泛的应用前景。从图 3 还可以看出, 对于中性的自由基分子, 其浓度调制光谱的线型呈现高斯型, 这与分子离子的浓度调制光谱是不一样的, 通过这一点可以区分中性自由基分子和分子离子的谱线。

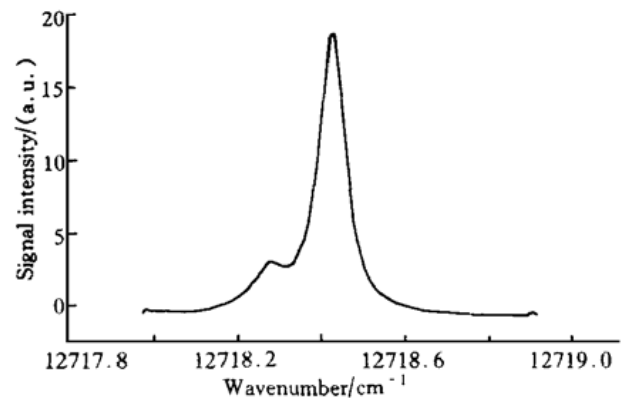


Fig. 3 Differential concentration modulation spectrum of Ar in electronically excited state. Lock-in amplifier sensitivity 10 mV, time constant 1s, Ar gas pressure 266 Pa, AC glow discharge current 200 mA

在速度调制光谱中, 调制度是一个非常重要的参数。理论研究表明<sup>[11]</sup>, 调制度与速度调制光谱信号强度有着密切的关系, 当调制度近似为 1 时, 速度调制光谱的信号强度最大, 当调制度远大于 1 时, 速度调制光谱的线型将发生严重畸变。研究影响调制度的各个因素对于提高系统的信噪比、成功高效地进行实验研究工作, 具有十分重要的理论指导意义。然而, 仅仅通过速度调制光谱是无法得到调制度这个重要参数的。为此, 我们将浓度调制技术与速度调制技术相结合, 研究了调制度与放电电流以及放电频率等实验条件的关系。由 Farley 的理论可以得到速度调制信号强度与浓度调制信号强度的关系为<sup>[7]</sup>

$$S_{1f}/S_{2f} = 4M/(3\sqrt{e}), \quad (5)$$

式中,  $S_{1f}$  为速度调制光谱信号强度,  $S_{2f}$  为浓度调制光谱信号强度,  $M$  为调制度. 由(5)式就可以计算出调制度.

在影响调制度的许多因素中, 辉光放电的频率和放电电流是两个十分重要的因素, 也是比较容易控制的两个实验条件. 图4展示了调制度与调制频率的关系.

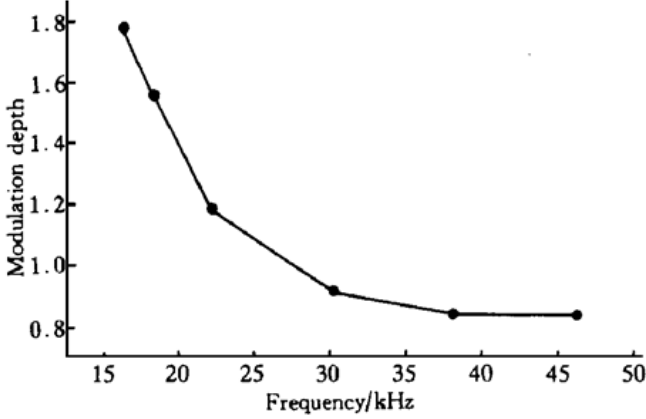


Fig. 4 Modulation depth vs modulation frequency, discharge current 200 mA, He pressure  $1.2 \times 10^3$  Pa,  $N_2$  pressure 12 Pa

从图中可以看出, 调制度随着调制频率的增加而降低. 这是由于离子的最大漂移速度与调制频率有以下关系:

$$V_{\max} = \int_0^{T/2} \frac{Eq}{m} dt, \quad (6)$$

式中,  $q$  为离子的电荷,  $m$  为离子的质量,  $E$  为外加的电场强度,  $T$  为调制周期. 为简化讨论, 上式没有考虑粒子间的碰撞. 交变电场可表示为:

$$E = E_{\max} \sin(\omega_M t), \quad (7)$$

式中,  $E_{\max}$  为放电管内电场的振幅,  $\omega_M$  为角频率. 于是可得:

$$V_{\max} = \frac{E_{\max} q}{m \omega_M} = \frac{E_{\max} q}{2\pi m f}. \quad (8)$$

又由调制度  $M$  的定义有<sup>[7]</sup>:

$$M = \Omega_M / \Omega_D, \quad (9)$$

式中  $\Omega_M$  是调制幅度参数,  $\Omega_D$  为多普勒参数,

$$\Omega_M \propto V_{\max}, \quad (10)$$

式中,  $V_{\max}$  是最大漂移速度. 由(8)、(9)、(10)式可知, 调制度与调制频率成反比.

从图4可以看出, 当放电电流为 200 mA、调制频率约为 32 kHz 时, 速度调制的调制度约为 0.85, 此时速度调制光谱信号的强度最大, 实验中此时信号的信噪比也最高. 可见, 在实验过程中, 选择合适的放电频率是十分重要的. 一方面, 为了减小系统的闪烁噪声, 应当提高放电频率; 另一方面, 当放

频率增大时, 调制度却随着减小, 所以为了得到尽可能高的信噪比, 放电频率要适当选取, 既不能过高也不能过低.

在实际进行实验研究时, 为了抑制闪烁噪声, 我们通常采用较高的放电频率, 由上面的讨论可知此时的调制度会变小, 因此为了使得调制度尽可能达到最佳值, 需要通过对其它因素的控制来获得最佳调制度. 为此研究了调制度与辉光放电电流的关系, 如图5所示.

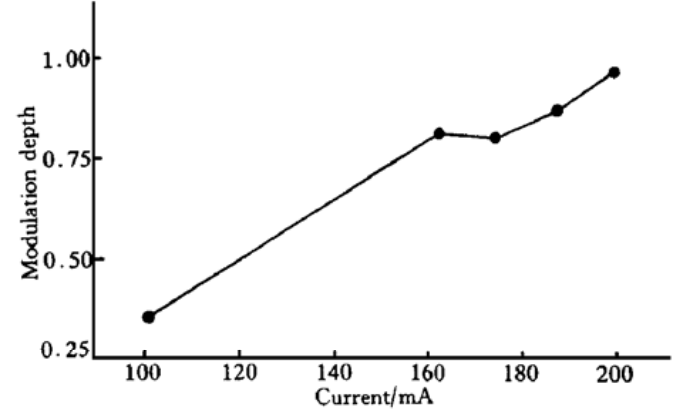


Fig. 5 Modulation depth vs discharge current. Modulation frequency 30 kHz, He pressure  $1.2 \times 10^3$  Pa,  $N_2$  pressure 12 Pa

实验结果表明, 在其它条件不变的情况下, 调制度随着电流的增加而线性增加. 这是由于随着电流强度的增加, 加在放电管两电极上的电压线性增加, 放电管内的电场也随着增加, 有:

$$V_{\max} = KE_{\max}, \quad (11)$$

式中,  $K$  为迁移率. 综合(9)、(10)和(11)式可知, 调制度也随之线性增大. 这一点在实验中具有很重要的现实意义, 当调制频率过高而使得调制不足时, 可以通过增加放电电流来增大调制度.

实验中发现, 当调制频率达到 60 kHz 时, 速度调制光谱仍然存在很强的信号, 而浓度调制光谱的信号则几乎消失了. 这是由于离子具有一定的寿命, 当调制周期远小于离子的寿命时, 一个调制周期结束时, 产生的离子浓度将不发生明显的变化, 浓度调制此时就失效了. 由此可以估计  $N_2^+$  的寿命大于 17  $\mu$ s. 一般来说, 随着辉光放电频率的提高, 由于粒子具有一定的寿命, 等离子体内粒子浓度的变化就越来越不明显, 导致此种粒子的浓度调制光谱的信号将越来越弱, 所以降低放电频率可以增强浓度调制光谱的信号; 另一方面, 光谱的闪烁噪声与放电频率  $f$  的倒数成正比, 降低放电频率的同时使得噪声随着增大, 使得系统的信噪比变差. 故在浓度调制光谱实验中, 选取合适的放电频率是十分重要的.

在本实验中, 浓度调制光谱的最佳频率约为32 kHz。

从上面的讨论看出, 差分速度调制和差分浓度调制技术都可以用来研究分子离子, 但差分浓度调制技术可以同时探测中性瞬态分子及分子离子光谱, 而差分速度调制技术仅适用于分子离子。另一方面, 速度调制光谱信号强度依赖于调制深度, 而浓度调制光谱信号强度依赖于分子浓度变化, 因而依赖于分子的寿命, 因此对于较重的短寿命离子, 差分浓度调制技术具有一定的优越性。

**总结** 我们提出了一种新型差分浓度调制光谱技术, 并对其特性进行了详细的实验研究, 结果表明采用新型的差分浓度调制光谱技术, 能够使浓度调制光谱技术的灵敏度提高 30 倍以上, 证明这种新型的光谱技术在探测中性自由基分子以及分子离子方面具有广泛的应用前景。调制度是速度调制光谱技术中的一个重要参数。结合浓度调制光谱技术与速度调制光谱技术可以得到这个重要参数。本文还实验研究了调制度与辉光放电电流以及放电频率的关系。这些研究为保障进一步提高速度及浓度调制技

术的灵敏度提供了理论依据。通过改变调制频率还可以估计瞬态分子的寿命。

### 参 考 文 献

- [1] Wilkening L. *Comets*. Tucson: University of Arizona Press, 1982
- [2] Gudeman C S, Begemanm M S, Saykally R J. Velocity-modulated infrared laser spectroscopy of molecular ions: The  $\nu_1$  band of  $\text{HCO}^+$ . *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50** (10): 727~ 731
- [3] Gudeman C S, Saykally R J. Velocity modulation infrared laser spectroscopy of molecular ions. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1984, **35**(2): 387~ 418
- [4] Hirota E. Microwave and infrared spectra of free radicals and molecular ions. *Chem. Rev.*, 1992, **92**(1): 141~ 173
- [5] Bawendi M G, Rehfuss B D, Oka T. Laboratory observation of hot bands of  $\text{H}_3^+$ . *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(9): 6200~ 6209
- [6] Zhuan Liu. Infrared diode laser absorption spectroscopy of gas phase molecular ions. *Ph. D. Dissertation*. University of Cambridge, 1998
- [7] Farley J W. Theory of the resonance line shape in velocity-modulation spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(8): 5590~ 5602

## A Novel Differential Concentration Modulation Spectroscopy

Gao Hui<sup>1,3)</sup> Liu Hongping<sup>1)</sup> Duan Chuanxi<sup>1)</sup> Liu Yuan<sup>1,2)</sup>

1), *Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071*

2), *Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062*

3), *Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072*

(Received 17 November 1999; revised 21 January 2000)

**Abstract:** A novel differential concentration modulation spectroscopic technique was demonstrated with the spectrum of  $\text{N}_2^+$  in the near infrared region. Its properties have been studied. Combining the concentration modulation spectroscopy with velocity modulation spectroscopy, the dependence of the signal to noise ratio on the modulation depth and various other factors are obtained. The high signal to noise ratio concentration modulation spectrum of Ar suggests that this spectroscopic technique will be a very sensitive and convenient method for detecting neutral free radicals and molecular ions.

**Key words:** free radicals; velocity modulation; concentration modulation; laser spectroscopy