

文章编号: 0258-7025(2007)08-1069-04

强激光诱导 NO 分子的多光子光声光谱

张贵银, 关荣华, 靳一东

(华北电力大学数理系, 河北 保定 071003)

摘要 以 Nd:YAG 激光器抽运的光学参量发生/放大器为激发源, 采用脉冲光声(PA)光谱技术, 获得了 NO 分子在 420.0~470.0 nm 波长区间的激光诱导光声光谱, 光谱由规则的振动序列组成。通过测量光声信号随激光强度的变化, 确定了光声信号产生于 NO 分子经 $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow A^2\Sigma(v'=0,1)$ 的双光子激发跃迁及 $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow E^2\Sigma(v'=2,3,4), F^2\Sigma(v'=1,2,3), R^2\Sigma(v'=0,1)$ 的三光子激发跃迁, 对应于双光子激发跃迁的光声信号比通过三光子激发跃迁产生的光声信号强, 由此确定了以可见光作激发光源, 采用光声技术对 NO 分子进行探测的最佳激发波长为 452.4 nm 或 429.6 nm。以实验结果为基础, 获得了 NO 分子 $A^2\Sigma, E^2\Sigma, F^2\Sigma, R^2\Sigma$ 激发电子态的振动常数分别为 $2346\text{ cm}^{-1}, 2342\text{ cm}^{-1}, 2397\text{ cm}^{-1}, 2381\text{ cm}^{-1}$, 与采用其他方法测量的结果符合得较好。

关键词 分子光谱学; 多光子激发; 光声光谱; NO; 振动常数

中图分类号 O 433.5⁺9 **文献标识码** A

Intense Laser Induced Multiphoton Photo-Acoustic Spectrum of NO

ZHANG Gui-yin, GUAN Rong-hua, JIN Yi-dong

(College of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Baoding, Hebei 071003, China)

Abstract The laser-induced photo-acoustic (PA) spectrum of NO molecule in the wavelength region of 420.0~470.0 nm is collected with an optical parametric generator and amplifier pumped by an Nd:YAG laser as excitation source. The spectrum is composed of regular progression that comes from the excitation of $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow A^2\Sigma(v'=0,1)$ and $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow E^2\Sigma(v'=2,3,4), F^2\Sigma(v'=1,2,3), R^2\Sigma(v'=0,1)$. The variation of PA signal versus laser intensity indicates that these transitions are realized via two- or three-photon process. The signal corresponding to the two-photon process is stronger than that of three-photon process. So the optimum excitation wavelengths are 452.4 nm or 429.6 nm to detect NO with the technique of PA and with visible light as excitation source. Based on experimental data, the vibration constants of NO $A^2\Sigma, E^2\Sigma, F^2\Sigma$ and $R^2\Sigma$ excited electronic states are calculated from the wavelength of the spectral peaks. They are $2346\text{ cm}^{-1}, 2342\text{ cm}^{-1}, 2397\text{ cm}^{-1}$ and 2381 cm^{-1} respectively, and agree well with results by other methods.

Key words molecule spectroscopy; multi-photon excitation; photo-acoustic spectrum; NO; vibration constants

1 引言

随着空气污染日趋严重, 污染物的探测与消除已引起全球广泛关注。近年来以激光为基础的光探测技术, 以其灵敏度高、成本低、操作简单等诸多优点, 引起了人们很大的研究兴趣。用激光技术探测污染物, 建立在污染物分子对激光的拉曼散射、共振吸收、共振荧光等物理基础上, 这就需要对污染物分子的能级结构、激发跃迁通道及光学常数有较深入的了解, 以便选择合适的激光激发跃迁通道, 提高探

测灵敏度。所以污染物分子的能级结构一直是光谱研究的重要对象^[1~9]。已采用诱导荧光、多光子离子化光谱技术对大气污染物 $\text{SO}_2, \text{NO}_2, \text{NO}$ 分子的能级结构进行了实验研究, 确定了采用光学技术对其进行探测的最佳激发跃迁通道^[5~8]。本文以 Nd:YAG 激光器抽运的光学参量发生/放大器为激发源, 采用脉冲光声光谱技术, 获得了大气污染物 NO 分子在 420.0~470.0 nm 波长区间的多光子激光诱导光声光谱, 以此为基础, 对 NO 分子的能级结构进行了研究, 确定了以可见光作激发源, 采用光声技术

收稿日期: 2006-12-12; 收到修改稿日期: 2007-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(10647130)和华北电力大学博士科研基金(200612003)资助项目。

作者简介: 张贵银(1965—), 女, 河北人, 教授, 主要研究方向为激光光谱学。E-mail: gyzhang65@yahoo.com.cn

探测 NO 分子的最佳激发跃迁通道,结果可为采用灵敏度较高的光声技术探测 NO 提供有价值的参考资料。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示,以 Nd:YAG (France Quantel 900) 激光器的三倍频(355 nm)输出抽运的光学参量发生/放大器(OPG/OPA, PG401)作为激发光源,其输出波长在 420.0~680.0 nm 范围内连续可调,线宽 6 cm^{-1} ,脉宽 35 ps,重复频率 10 Hz,单脉冲能量 0.1~0.5 mJ。激光波长由单色仪(Acton, AM-566 型)校准,波长测量误差小于 $\pm 0.1\text{ nm}$ 。激光束经 $f = 15\text{ cm}$ 的透镜聚焦后(功率密度可达 10^{10} W/cm^2 量级)进入样品室,样品室为一不锈钢圆柱体容器,侧面开有四个窗口,激光入、出射窗口由石英镜片密封。用于探测声信号的麦克风置于样品室内侧,固定于一非透光窗口上,声信号经麦克风转换成电信号输入 Boxcar 平均器,Boxcar 平均器门宽 30 ns,灵敏度 10 mV,取样 10 次平均后输出,由计算机控制数据采集和处理。为便于观察,实验中用示波器进行实时监测。反应室置于硅油扩散泵上,前级由机械泵抽真空,真空度可达 $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,用 ZJ-51 型热偶计和 U 型管气压计进行真空度或样品气压的测量。

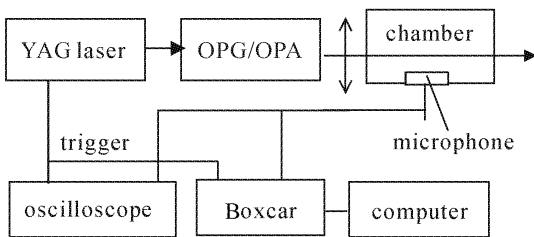


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

3 实验结果及讨论

样品室充入体积分数 99.9% 纯 NO 气体,扫描 OPG/OPA 波长,发现在 $0 \sim 30 \times 133\text{ Pa}$ 气压区间,均不能探测到光声信号,表明 NO 分子对自身的碰撞淬灭效率很低,这也恰好说明了文献[9]用波长为 429.4 nm 的激光激发 NO 分子至 $A^2\Sigma(v' = 1)$ 激发态,在色散荧光光谱中可探测到较强的 $A^2\Sigma(v' = 1) \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的振动序列,而未探测到明显的 $A^2\Sigma(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的谱线。当样品室充入适量的缓冲气体——空气,便可探测到明显的光声信号,信号

应产生于空气分子对受激 NO 分子的碰撞淬灭。

3.1 NO 分子的光声光谱

室温下,样品室充入 665 Pa NO 气体和 $30 \times 133\text{ Pa}$ 空气,待其充分混合后,扫描 OPG/OPA 波长,测得 NO 分子在 420.0~470.0 nm 波长区间的光声光谱如图 2 所示。光谱图由规则的振动序列组成。根据 O_2, N_2 分子各电子态的能级高度、对称性及同核双原子分子的光学跃迁选择定则, O_2, N_2 分子不可能吸收 420.0~470.0 nm 波长区间的光子,跃迁到合适的激发电子态,故可排除光声信号产生于空气吸收的可能性,样品室中充入 $30 \times 133\text{ Pa}$ 空气,确实不能探测到光声信号,充分说明光谱图中的规则序列应产生于 NO 分子的吸收。

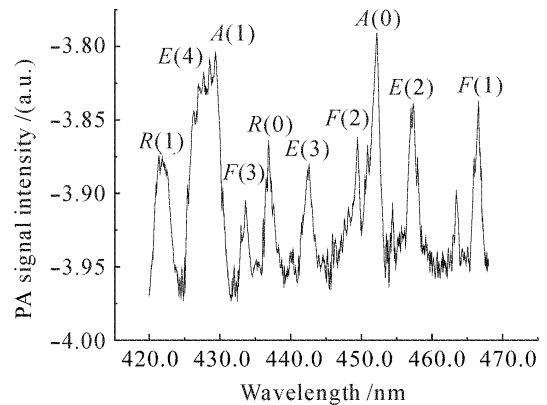


图 2 NO 在 420.0~470.0 nm 波长区间的光声光谱

Fig. 2 PA spectrum of NO in 420.0~470.0 nm region

3.2 谱线的归属

在 420.0~470.0 nm 激发波长范围内,单光子能量为 $21277 \sim 23810\text{ cm}^{-1}$ 。而 NO 分子第一激发电子态的电子能量为 43966 cm^{-1} ,NO 分子不可能通过单光子过程跃迁到任何激发电子态。为了对此进行验证,分别固定激光波长为 452.4 nm, 457.7 nm, 测量光声信号随激光强度的变化,结果如图 3 所示。可发现光声信号随激光强度呈非线性关系变化,这标志着光声信号的产生经历了一个非线性过程。对实验测得的数据做最小二乘拟合,结果显示光声信号随激光强度呈二次或三次方关系变化,表明 NO 分子由基电子态吸收两个或三个激发光子跃迁到激发电子态。根据电子振动跃迁公式^[10]

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + \omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \omega'_e\chi'_e(v' + \frac{1}{2})^2 - \omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) + \omega''_e\chi''_e(v'' + \frac{1}{2})^2, \quad (1)$$

式中 $\tilde{\nu}$ 和 $\tilde{\nu}_{00}$ 分别为某一跃迁和基频跃迁的波数; $\omega'_e, \omega'_e\chi'_e, v'$ 和 $\omega''_e, \omega''_e\chi''_e, v''$ 分别为激发电子态和

$X^2\Pi$ 基电子态的振动常数及振动量子数。利用文献 [10] 给出的光谱常数, 对在此波长范围内可能出现的由基电子态向激发电子态的振动跃迁波长进行计算, 结果如表 1 所示, 将理论计算结果和实验测得的峰值波长比较, 可将谱线归属为 NO 分子 $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow A^2\Sigma(v'=0,1)$ 的双光子激发跃迁及 $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow E^2\Sigma(v'=2,3,4), F^2\Sigma(v'=1,2,3), R^2\Sigma(v'=0,1)$ 的三光子激发跃迁, 光声信号的产生过程为

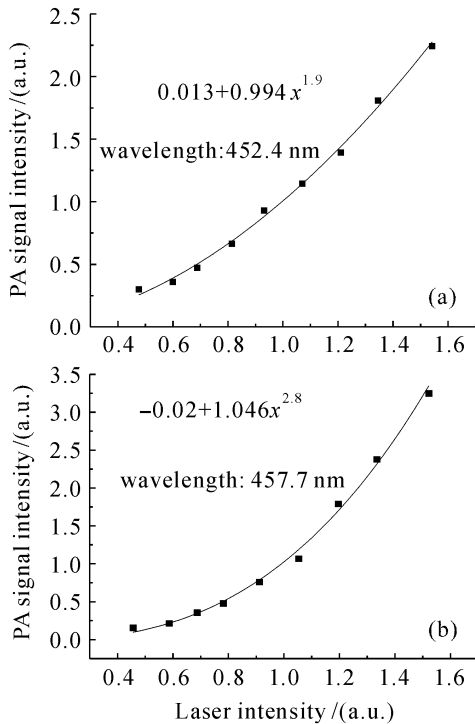
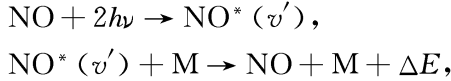


图 3 光声信号随激光强度的变化

Fig. 3 PA signal intensity versus laser intensity

表 1 谱线的归属

Table 1 Assignment of spectral lines

Assignment	Theoretical value /nm			Experimental value /nm
	λ_1	λ_2	λ_3	
$X^2\Pi(v''=0) \rightarrow A^2\Sigma(v'=1)$	214.8	429.6		429.6
$A^2\Sigma(v'=0)$	226.2	452.4		452.4
$E^2\Sigma(v'=4)$	142.8		428.4	428.6
$E^2\Sigma(v'=3)$	147.5		442.5	442.5
$E^2\Sigma(v'=2)$	152.5		457.5	457.7
$F^2\Sigma(v'=3)$	144.5		433.5	433.8
$F^2\Sigma(v'=2)$	149.6		448.8	449.3
$F^2\Sigma(v'=1)$	155.2		465.6	466.1
$R^2\Sigma(v'=1)$	140.5		421.5	421.7
$R^2\Sigma(v'=0)$	145.3		435.9	436.3

Note: λ_1 , λ_2 and λ_3 are wavelength for one, two and three photon(s) transition respectively.

即吸收光子跃迁到激发态的 NO 分子, 通过和空气分子的碰撞过程退激发, 将激发能转变为分子的平动能, 引起气体温度的升高, 导致声波的激发。

3.3 谱线强度的分布

在图 2 中可以观察到, 对应于 $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow A^2\Sigma(v'=0,1)$ 双光子激发跃迁的光声信号远比三光子激发跃迁的光声信号强, 这是由于双光子吸收截面远大于三光子吸收截面, 经双光子过程激发至 $A^2\Sigma(v'=0,1)$ 的受激分子远大于经三光子过程产生的受激分子。这样以可见光为激发光源, 采用光声技术对 NO 分子进行探测, 为了提高探测灵敏度, 首选对应于 $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow A^2\Sigma(v'=0,1)$ 激发跃迁的 452.4 nm 或 429.6 nm 为最佳激发波长。另外, 在 426.0~432.0 nm 波长区间, 有一条比其他谱线宽 1 倍多, 且近似于连续的谱带。这条宽谱带的形成主要是由于该激发波长范围内, 吸收谱线较为密集, 不同的谱线相互重叠。根据计算以及文献报道^[11], 除激发波长分别为 428.4 nm, 429.6 nm 的三光子、双光子激发跃迁外, NO 分子经 $S^2\Sigma(v'=1, 431.6 \text{ nm}), 4f(v'=1, 427.3 \text{ nm}), 5f(v'=0, 426.6 \text{ nm})$ 态的三光子激发波长都在这个波长范围内, 且它们的吸收截面都比较大, 这些谱线叠加在一起, 形成该波长区间较宽的谱带。

3.4 分子常数的计算

由于 NO $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ 的激发跃迁是一双光子过程, 故 NO $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow A^2\Sigma(v'=0,1)$ 跃迁对应的两条谱线波数差的二倍即为 $A^2\Sigma$ 电子态的基振动频率, 而 $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow E^2\Sigma, F^2\Sigma, R^2\Sigma$ 的激发跃迁是三光子过程, 故 $X^2\Pi \rightarrow E^2\Sigma, F^2\Sigma, R^2\Sigma$ 跃迁相邻两条谱线波数差的三倍为这三个激发电子态的基振动频率。由表 1 中所示实验峰值波长可得 NO 分子 $A^2\Sigma, E^2\Sigma, F^2\Sigma, R^2\Sigma$ 电子态的基振动频率。再由力常数公式

$$k_e = 4\pi^2 c^2 \mu \omega_e^2,$$

可进一步得到三个电子态的振动力常数, 结果如表 2 所示, 与文献报道结果的比较亦示于表 2 中。结果与采用其他方法^[8] 测量结果符合得较好。导致误差产生的主要原因是理论的近似及谱线较宽, 峰值位置测量不准所致, 峰值位置测量不准会对振动频率导致约 31 cm^{-1} 的偏差。而对 $A^2\Sigma$ 态, 由于在实验测量波长范围内只探测到属于该态的两条谱线, 采用(1)式由实验结果计算该态振动频率时, 忽略了非谐项的影响, 从而使得尽管实验波长与理论符合得较好, 但所得频率却与文献^[10] 存在较大偏差。

表 2 NO 分子 $A^2\Sigma, E^2\Sigma, F^2\Sigma, R^2\Sigma$ 电子态的振动常数
Table 2 Vibration constants of NO $A^2\Sigma, E^2\Sigma, F^2\Sigma, R^2\Sigma$ electronic states

Electronic state	Vibration frequency / cm^{-1}	Force constant /($\times 10^3$ N/m)	Literature / cm^{-1} [10]
$A^2\Sigma$	2346	2.42	2371
$E^2\Sigma$	2342	2.41	2374
$F^2\Sigma$	2397	2.53	2394
$R^2\Sigma$	2381	2.50	

4 结 论

以 Nd:YAG 激光器抽运的光学参量发生/放大器为激发源,获得了 NO 分子在 420.0~470.0 nm 波长区间的激光诱导光声光谱,分析了光声信号的产生机制,并对光声光谱进行了归属。由此获得了 NO 分子 $A^2\Sigma, E^2\Sigma, F^2\Sigma, R^2\Sigma$ 激发电子态的分子常数。确定了以可见光为激发光源,采用光声技术对 NO 分子进行探测,为了提高探测灵敏度,其最佳激发波长可选在 452.4 nm 或 426~432 nm 波长区间。

参 考 文 献

- 1 Y. Kim, J. Fleniken, H. Meyer. The NO($X^2\Pi$)-Ne complex. I. IR-REMPI double resonance spectroscopy [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(13):5577~5587
- 2 Sen-Ming Wang, Shu-Lin Cong, Kai-Jun Yuan. Photoionization of NO molecule in two-color femtosecond pulse laser fields [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **417**(1-3):164~169
- 3 K. Takazawa. Magnetic field effect on highly excited states near ionization potential of nitric oxide [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, **4**(3):253~260
- 4 Zhigang Sun, Hongping Liu, Nanquan Lou. Selecting ionization path by dynamic stark shift with strong laser pulse [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **369**(3):374~379
- 5 Guiyin Zhang, Lianshui Zhang, Xiaofeng Han. Photo-acoustic spectrum and detection of nitrogen dioxide [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(2):119~121
- 6 Zhang Guiyin, Zhang Lianshui, Han Xiaofeng. Detection of air pollutant SO₂ with the technique of photoacoustic [J]. *J. Optoelectronics · Laser*, 2005, **16**(7):830~833
张贵银,张连水,韩晓峰. 大气污染物 SO₂ 的光声探测[J]. *光电子·激光*, 2005, **16**(7):830~833
- 7 Zhang Guiyin, Zhang Lianshui, Yang Xiaodong *et al.*. Resonance-enhanced multiphoton ionization spectrum of NO by $C^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ transition [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(5):718~720
张贵银,张连水,杨晓冬等. NO 通过 $C^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ 跃迁的共振多光子电离谱[J]. *光学学报*, 2004, **24**(5):718~720
- 8 Guiyin Zhang, Yidong Jin, Lianshui Zhang. Resonance-enhanced multiphoton ionization spectrum of NO in 575~680 nm wavelength region [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(8):439~441
- 9 Lianshui Zhang, Guiyin Zhang, Xiaodong Yang. Variation of electronic transition moment versus internuclear distance for NO($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) transition [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(8):438~440
- 10 G. Herzberg. Wang Dingchang transl. Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1 [M]. Beijing: Science Press, 1983. 113, 452
G. 赫兹堡著,王鼎昌译. 分子光谱与分子结构(第一卷)[M]. 北京:科学出版社, 1983. 113, 452
- 11 D. Zakheim, P. Johnson. Two- and three-photon resonances in the four photon ionization spectrum of nitric oxide at low temperature [J]. *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**(8):3644~3653