

激光磁共振用于对 NO₂ 分子的定量测量

陈扬毅 李奉延 龚本智 李津蕊
(中国科学院武汉物理研究所)

提 要

本文叙述了采用 CO 激光磁共振方法对 NO₂ 分子作定量测量, 给出了激光磁共振信号幅度的数学表达式以及信号与分子浓度、激光功率等实验参数之间的依赖关系, 实验结果与理论分析一致。

关键词: 激光磁共振, NO₂ 分子定量测量。

一、前 言

激光磁共振(Laser magnetic resonance, 简称 LMR) 光谱方法是近十几年发展起来的高分辨率、高灵敏度激光光谱方法之一^[1], 可以用于对气相顺磁分子振转或转动跃迁谱线的测量。它可用于对一些分子作浓度的定量测量。例如 Bonczyk 对 NO 分子的定量测量^[2]和 Freund 等人对 NO₂ 分子的定量测量^[3]。

本文将叙述用 CO 激光磁共振方法对 NO₂ 分子作绝对定量测量, 并讨论 LMR 信号与其它一些参数的依赖关系。

由于 NO₂ 分子是稳定的顺磁分子, 又是光化学反应引起大气污染过程中的核心物, 所以对 NO₂ 分子的研究有着许多重要意义和应用价值。

二、实 验 装 置

实验装置的详细描述参考文献[4]。其基本方框图如图1所示。CO 激光器的频率由光栅转角调节, 可固定于 $P(18)_{10-18}(1614.93\text{ cm}^{-1})$ 上, 该频率与 NO₂ 分子的 $110\sim 211(1614.92\text{ cm}^{-1})$ 跃迁非常接近, 所以在磁场强度不大的情况下就可以看到磁共振谱线, 如图2所示。

实验中采用二折光路以增长吸收泡有效吸收程, 从而提高测量灵敏度。CaF₂ 束裂片可以分出约 20% 的激光功率到绝对功率计上, 作为激光功率监测, 以保证在测量过程中激光功率保持恒定; 同时还可以将 He-Ne 激光器发出的红光与 CO 激光器的红外光同轴, 从而很方便地准直整个光路系统。

三、NO₂ 样品分子的充制过程以及粒子数的计算

样品充气系统如图3所示。充制过程中将一定量的 NO₂ 样品与 N₂ 在混气室内混合,

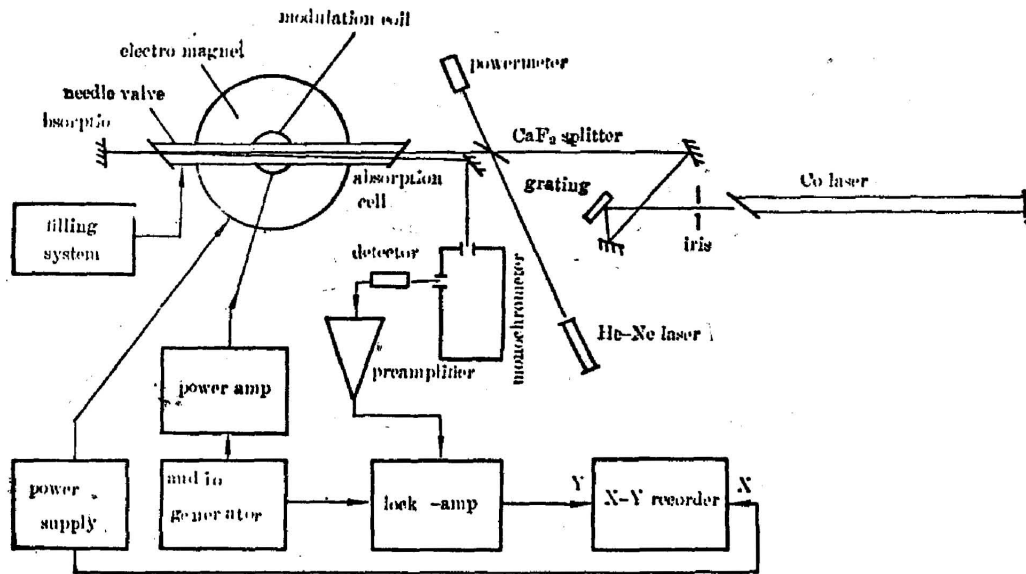


Fig. 1 Block diagram of the experimental apparatus

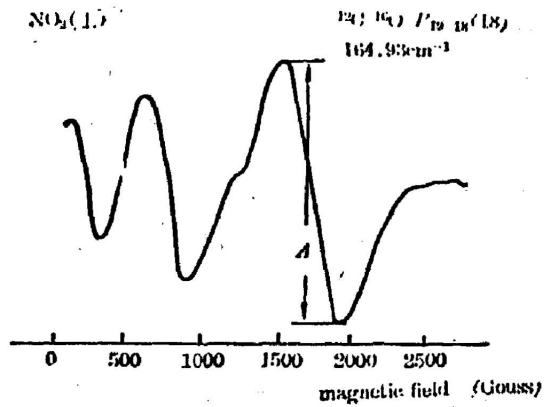
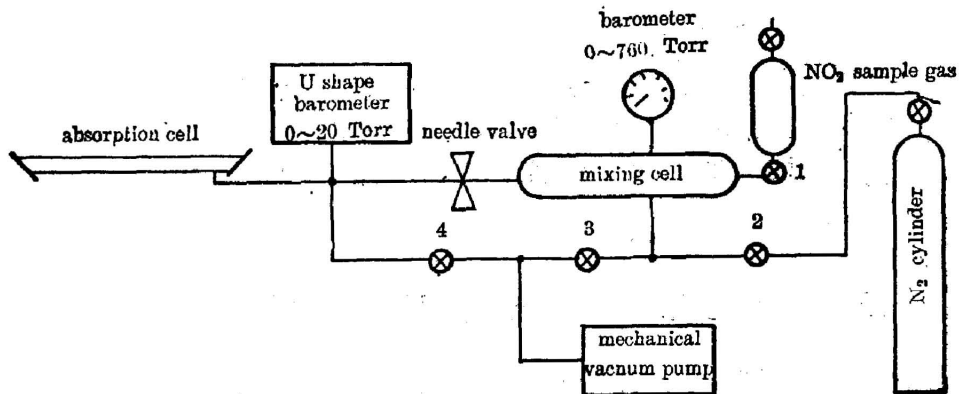
Fig. 2 The LMR spectra of NO_2 in 1614.93 cm^{-1} with perpendicular polarization

Fig. 3 Block diagram of gas filling system

再由机械泵抽至某一低气压值。这个过程可以反复进行，从而使 NO₂ 稀释到所要求的浓度。此时混气室内所含 NO₂ 分子的质量数可以由下式求出：

$$\left. \begin{aligned} \frac{M_{\text{NO}_2} - M'_{\text{NO}_2}}{M_{\text{N}_2} - M'_{\text{N}_2}} &= \frac{P_{\text{NO}_2} \sqrt{m_{\text{N}_2}}}{P_{\text{N}_2} \sqrt{m_{\text{NO}_2}}} = \frac{P_{\text{NO}_2} \sqrt{A_{\text{NO}_2}}}{P_{\text{N}_2} \sqrt{A_{\text{N}_2}}}, \\ \left(\frac{M'_{\text{NO}_2}}{A_{\text{NO}_2}} + \frac{M'_{\text{N}_2}}{A_{\text{N}_2}} \right) \frac{RT}{V} &= P', \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 M_{NO_2} 、 M_{N_2} 为初始时混气室内 NO₂ 和 N₂ 的质量数， M'_{NO_2} 、 M'_{N_2} 为终了时混气室内 NO₂ 和 N₂ 的残存质量数， V 为混气室的体积， $(P_{\text{NO}_2}/P_{\text{N}_2})$ 为初始时混气室内 NO₂ 气体和 N₂ 气体压力之比， P' 为终了时混气室内的总气压， m_{NO_2} 、 m_{N_2} 、 A_{NO_2} 和 A_{N_2} 为 NO₂ 和 N₂ 的分子质量和分子量。

最后，可以通过计算出的混气室内 NO₂ 密度与充气气压之比来求出吸收泡内 NO₂ 的密度。

由于我们在实验中采用了密封型吸收泡以及上述充制方法，可以得到吸收泡内 NO₂ 的绝对浓度。Bonczyk 和 Freund 均采用流动型气体吸收泡，通常得到 NO 或 NO₂ 与 N₂ 之比的相对浓度^[2,3]。

四、实验结果

我们对各种浓度的 NO₂ 样品进行测量，记录在 1.7 kG 处的相应谱线，取其峰峰值，如图 2 中的幅度 A 作为 LMR 信号强度的标志^[5]。

实验结果表明，在 NO₂ 分子浓度低于 $10^{16}/\text{cm}^3$ 时，浓度与 LMR 信号基本呈线性关系，这点与 Bonczyk 和 Freund 所得的结果一致。用最小二乘法对实验数据进行拟合，得到的直线方程如图 4 所示。

$$\log A \propto 1.02 \log N, \quad (2)$$

式中 A 为 LMR 信号幅度， N 为 NO₂ 浓度（分子数/cm³）。

实验中的误差来源主要为气压测量的不确定性，导致粒子数测量误差 ($\Delta N/N$) $\sim 30\%$ ，以及激光功率波动引起 LMR 信号的起伏。

本实验装置可测量到的最小 NO₂ 浓度约为 $10^{10}/\text{cm}^3$ 。

此外，当激光功率小于 50 mW 时，LMR 信号强度与激光功率之间基本呈线性关系，如图 5 所示。大于 50 mW 时出现非线性关系，主要来源于探测器的饱和。这点与 Howard 等人^[6]用腔内式吸收泡所得的结果不同。他们的实验表明 LMR 信号强度对激光功率并不灵敏；当激光功率减小四倍时，LMR 信号仅下降 10%。可能的原因是采用腔内式吸收泡时，很容易引起饱和吸收效应。我们在整个实验中，控制激光功率小于 30 mW，避免出现 LMR

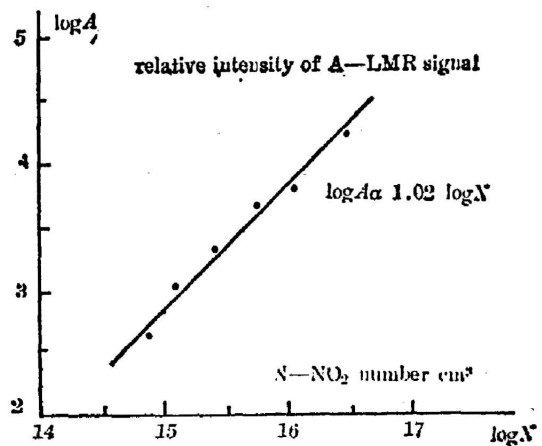


Fig. 4 Dependence of LMR signal on NO₂ density number

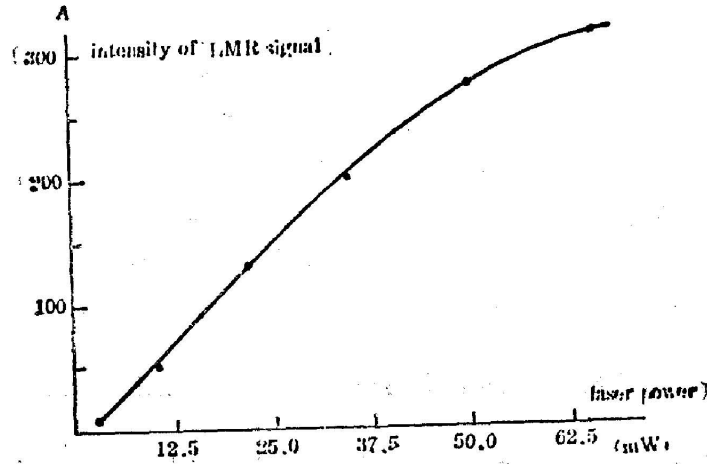


Fig. 5 Relation of LMR signal intensity and laser power

信号与激光功率之间的非线性关系。

五、分析与讨论

激光磁共振实验中的变量为磁场强度,它与分子跃迁频率 ν 之间通过塞曼频移相联系。为了方便,以下我们用频率 ν 作变量进行讨论。气体对光的吸收可以用 Beer 定律表示^[6]

$$I = I_0 \exp[-SNf(\nu - \nu_0)l], \quad (3)$$

式中 N 为分子浓度,用单位体积粒子数表示。 S 为与跃迁偶极矩阵元有关的振子强度。 $f(\nu - \nu_0)$ 为吸收线的归一化线型函数, l 为吸收程。

由于稀薄气体对光的吸收度很小,且在实验中 l 与 S 均为定数,所以对光的吸收可近似表达为

$$\Delta I(\nu) = (I_0 - I) \propto I_0 N f(\nu - \nu_0). \quad (4)$$

下面我们考虑有频率调制时的吸收。如果加入的调频信号为 $\nu_m \cos \omega_m t$,其中 ν_m 为调频幅度, ω_m 为调频频率,则有调频时的吸收函数 ΔI_m 为

$$\Delta I_m \propto I_0 N f(\nu + \nu_m \cos \omega_m t - \nu_0). \quad (5)$$

ΔI_m 在锁相放大器中与基波参考信号进行同步相检,参考信号为

$$R(t) = \nu_R \cos(\omega_m t + \varphi), \quad (6)$$

式中 φ 为相位角。如果忽略高奇次分量的作用,则 ΔI_m 中的基波分量是主要的被检测对象。可以将 ΔI_m 作傅里叶级数展开,仅取基波分量,并在选择最佳相位角后,锁相放大器输出的直流分量为

$$D(\nu) = \frac{C \nu_R \omega_m}{\pi} I_0 N \int_{-\pi/\omega_m}^{+\pi/\omega_m} f(\nu + \nu_m \cos \omega_m t - \nu_0) \cos \omega_m t dt, \quad (7)$$

式中 C 为一常数。(7)式即为所记录的色散线型函数的共振线,其峰值为

$$A = D_{\max}(\nu) - D_{\min}(\nu). \quad (8)$$

(8)式可作为图2中色散线型峰峰值幅度 A 的函数表达式,也即 LMR 信号强度的标志。

从(7)、(8)式可以看到:

(1) 若激光功率不足以引起饱和和吸收效应时, 则(7)式中的积分号内的 f 函数与光强(即激光功率) I_0 无关, LMR 信号强度与激光功率成正比, 即 $A \propto I_0$, 这点与我们的实验结果是一致的。

(2) 若 f 函数与分子浓度 N 无关, 则 LMR 信号强度与线性正比于样品浓度 N , 即有 $A \propto N$ 。

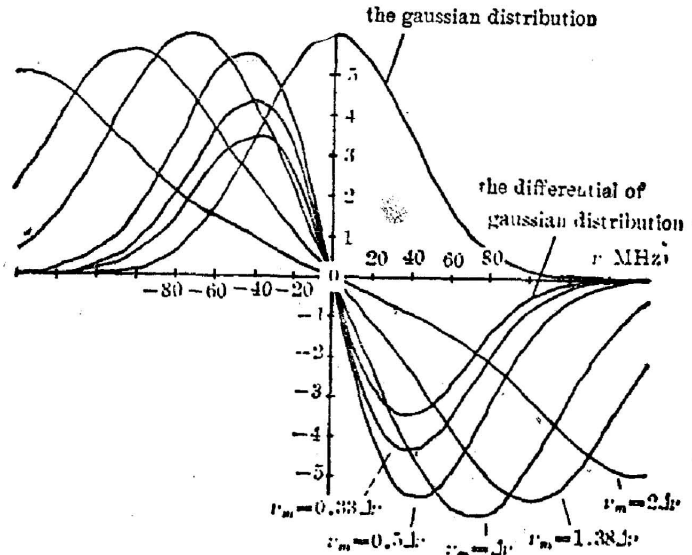


Fig. 6 The curves of Gaussian distribution, differential of Gaussian distribution and dispersion shape function according to equ. (8) plotted by computer in various modulation amplitudes (HWHM $\Delta\nu = 88$ MHz)

通常 f 函数可以用 Voigt 线型函数来表示, 在我们的实验条件下, NO₂ 分子浓度小于 $10^{16}/\text{cm}^3$ Voigt 线型接近于高斯型, (7)式的具体表达式可记为

$$D_{\text{Gauss}}(\nu) = C' I_0 N \left\{ \int_{-\pi}^{\pi} G \exp[-B(\nu + \nu_m \cos \alpha - \nu_0)^2] \cos \alpha d\alpha, \right. \\ \left. G = \sqrt{\frac{m_{\text{NO}_2}}{2\pi kT}} \cdot \frac{C}{\nu_0}, \quad B = 4 \frac{\ln 2}{\Delta\nu_G^2} \right. \quad (9)$$

式中 $\Delta\nu_G = 7.16 \times 10^7 \nu_0 \sqrt{T/A}$ 为吸收线半高度全线宽。从(9)式可以看到, 当吸收线为高斯线型时, 积分号内的函数与粒子浓度 N 无关, 所以 LMR 信号强度 A 与 N 呈线性关系, 与实验结果相符合。

图6和图7为根据(9)式用计算机计算和绘制的曲线。从图6中可以看到, 当调频幅度小于

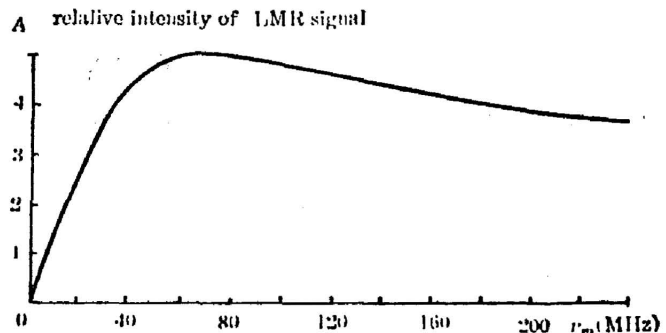


Fig. 7 The curve of LMR signal against modulation amplitude plotted by computer according to equ. (8) ($\Delta\nu = 88$ MHz)

($\Delta\nu_G/2$)时,色散线型的线宽与高斯线型的一次微分线型的线宽接近。从图7中可以看到调频幅度小于($\Delta\nu_G/2$)时, LMR 信号强度 A 与 ν_m 基本呈线性关系, 这点也由表1所列的实验数据得到验证。

Table 1 Experimental data of the relative intensity of LMR signal against the modulation amplitude ν_m

ν_m (MHz)	0	2.82	5.72	8.54	11.44	14.26
A	0	0.22	0.36	0.62	0.82	1

六、结 束 语

本文讨论了用 CO 激光磁共振方法对 NO_2 分子定量测量中的一些问题, 给出了 LMR 信号强度的数学表达式, 讨论了 LMR 信号与样品浓度以及光强等参数的关系。希望对这个问题的仔细研究会有助于分子的准确定量测量和对一些机制的探讨。

参 考 文 献

- [1] G. W. Hills; *Magnetic Resonance Rev.*, 1984, 9, No. 1~3 (May), 15~64.
- [2] P. A. Bonczyk; *Rev. Sci. Instrum.*, 1975, 46, No. 4 (Apr), 456~458.
- [3] S. M. Freund, D. M. Sweger, J. C. J. Travis; *Analyt. Chem.*, 1976, 48, No. 13 (Nov), 1944~1946.
- [4] 陈扬骏, 李奉延, 龚本智, 李津蕊; 《波谱学杂志》, 1985, 2, No. 3 (Sep), 253~257.
- [5] C. J. Howard, K. M. Evenson; *J. Chem. Phys.*, 1974, 61, No. 5 (1 Sep), 1943~1952.
- [6] J. Shewchun *et al.*, *Appl. Opt.*, 1976, 15, No. 2 (Feb), 340~346.

CO laser magnetic resonance used for quantitative detection of NO_2

CHEN YANGQIN, LI FENGYAN, GONG BENZHI AND LI JINRUI
(Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica)

(Received 11 June 1986; revised 31 July 1986)

Abstract

An apparatus of CO laser magnetic resonance used for quantitative detection of NO_2 molecule is described in this paper. The mathematical expression of the LMR signal has been given. The dependence of the LMR signal on the molecular concentration and laser power has been studied. The experimental results are in agreement with the theoretical analysis.

Key Words: Laser magnetic resonance; quantitative detection of NO_2 .