

火焰中自由基 OH 的激光增强 电离光谱*

晏于模 丁大军 刘 航 任玉林 邢贵德
(吉林大学物理系、原子分子物理所、化学系, 长春 130023)

张 在 宣

(中国计量学院一系, 杭州 310034)

提 要

用 2824~2838 Å 波段的紫外激光, 共振激励火焰中产生的自由基 OH, 检测它的离化信号, 得到了紫外 2830 Å 附近 OH 的光谱带, 它对应于 $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(v=0 \rightarrow 1)$ 的跃迁。测量到的 20 多条谱线与火焰发射光谱结果符合极好。这种方法提供了一种检测自由基及诊断火焰的新途径。

关键词: 激光增强电离光谱 (LEIS), 自由基紫外谱带, 火焰诊断。

一、引 言

在许多化学反应过程和过程诊断中, 自由基分子的结构与光谱是很重要的。但由于自由基分子的化学不稳定性, 致使其结构与光谱测定比较困难。常用的方法是利用紫外光解、等离子体放电和火焰产生自由基的光谱。我们用火焰(空气-乙炔)产生自由基 OH, 用紫外可调谐染料激光共振激发火焰中的 OH 基, 检测它的激光增强电离(LEI)信号, 可以主动地、有选择性地对自由基进行探测和研究。

二、实验方法与装置

采用激光增强电离(LEI)方法检测火焰产物中的自由基 OH 光谱, 其装置如图 1 所示。

用 YAG 泵浦可调谐染料激光器, 产生 5660 Å 可调谐激光, 经 KD*P 晶体倍频产生紫外(UV)可调谐激光。将去离子水吸入空气-乙炔火焰中燃烧, 使之离解, 产生自由基 OH。用紫外激光共振激发火焰中的自由基, 使之从基态跃迁到激发态。受激的 OH 基经碰撞、热激发、光激发而电离。由于电离是在受激态下进行, 因而电离信号较通常热布居时大为增加, 即产生激光电离增强效应^[1,2]。由于受激态与激发波长紧密相关, 因而激光增强电离(LEI)信号也与波长相关, 并有极好的选择性。当激发波长改变时, 就会得到相应的激光增

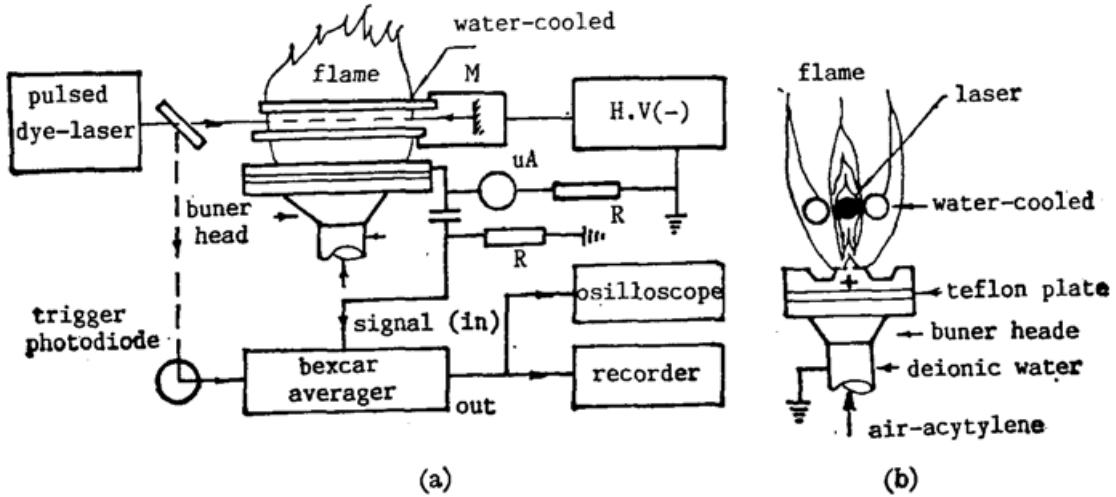
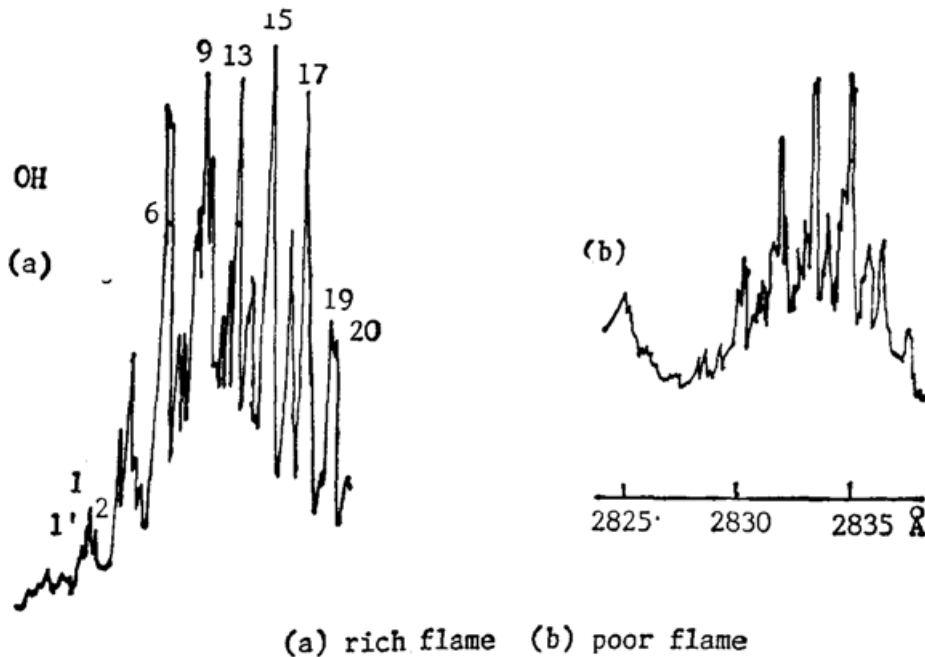


Fig. 1 Schematic of a typical apparatus for LEIS
 (a) Block diagram for LEIS; (b) Cothode configuration

强电离信号,即激光增强电离光谱(LEIS)。为了检测(LEI)信号,将燃烧头上部(与下部绝缘)作为阳极,通过 $R=30\text{ K}$ 电阻接地。用两根水冷不锈钢管(平行架设在火焰上方、电短路)作阴极,它加上 1.2 kV 负高压。离解的 OH 基由电极收集,经两个 $R=30\text{ K}$ 电阻及 $C=0.00\text{ }\mu\text{F}$ 电容组成的 π 滤波电路送入 Boxcar 取样积分器处理,用宽带示波器观察和记录仪记录。



(a) rich flame (b) poor flame
 Fig. 2 Leis of radical OH in flame

三、实验结果

将会聚的激光束平行于燃烧头喷口入射在火焰中,其激发位置应在火焰的中间(温度最高)区。水冷阴极在激光束两旁(尽量靠近,但不要阻挡激光束)。UV 激光在 $2824\sim 2838\text{ }\text{Å}$ 间扫描,得到火焰中自由基 OH 的一个电离光谱带,如图 2(a. 富焰, b. 贫焰)所示。

由图 2(a)可知,在这一波段范围内的谱带有 20 多条谱线,图中各谱线标号对应的波长强度(相对)列于表 1 中。

四、讨 论

实验证明: 谱带中谱线强度与火焰燃烧情况、激光在火焰中的激发位置有关。图 2(a)、(b)是在同一激发位置、不同燃烧情况下的光谱带, 其强度有很大差别, 富焰的光谱强度远比

Table 1 OH $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma(v=0 \rightarrow 1)$ transition, (a) ref. [3] (b) this work

Mark	Wavelength (\AA)		Intensity(ar)		No.
	a	b	a	b	
Q ₁ 5 5'		2826.3		10	1'
	2826.674	2826.7	76	20	1
	2826.764	2826.8	8	15	2
		2828.3		30	2'
	R ₂ 14	2828.784	2828.7	20	45
	2828.942	2828.9	13	20	4
2'	2828.984		24		
Q ₂ 2					
	Q ₂ 1, 1'	2829.2	14+12	17	5
	2829.225		83+11		
Q ₁ 6	2829.277	--	7+37	--	
6'	2829.373				
R ₁ 15	2829.879	2829.9	18	60	6
P ₁ 3	2830.095		36		
	2830.257	2830.3	9	95	7
4'	2830.339		50		
Q ₂ 4					
		2830.8		23	3'
		2831.1		25	4'
		2831.6		45	5'
	2831.748	2831.7	8	50	8
Q ₁ 7 7'	5'	2831.838	16+12	80	9
	Q ₂ 5, P ₂ 1'	2832.222	86	55	10
		2832.35	5	30	11
		2832.4			
R ₂ 15	2832.512	2832.6	17	35	12
6'	2833.731	2833.8	7	77	13
Q ₂ 6	2833.843		69		
	2834.134	2834.1	13	36	14
2'	2834.172		15+10		
R ₁ 16	P ₂ 2				
P ₁ 4	2834.630	2834.7	42	100	15
Q ₁ 8 8'	2835.530	2835.6	89	64	16
	2835.675		4		
	7'	2836.189	5	98	17
Q ₂ 7	2836.320	74			
R ₂ 16, Q ₂ 2	2836.736	2836.6	14+3	43	18
3'	2837.094	2837.1	14	48	19
P ₂ 3	2837.134	2837.2	18	46	20

贫焰时大。它说明不同燃烧情况产生自由基的浓度也不相同,富焰 OH 基浓度比贫焰高。这与火焰光谱学所得的结论相同,从燃烧分析可知,贫焰燃烧比较充分,伴生物(多为分子)少,而富焰燃烧不够充分,伴生物 OH 多。因此在富焰时所得的强度自然比贫焰要高。

从表 1 中的波长数据可以确认图 2 所示谱带为自由基 OH $X^1\pi \rightarrow A^2\Sigma (U=0 \rightarrow 1)$ 。所得波长数值(表中 *b* 列)与已有的火焰发射谱数据^[3](表中 *a* 列)相符极好。相应的强度(相对)也列在表中。带“”编号的波长是所引发射谱数据中没有,在此一并列出,以供参考。

由于自由基 OH 在火焰诊断(燃烧过程、温度分布)中至关重要,我们采用的(LEI)探测方法可以主动地、有选择性地对火焰上述过程进行探测,并具有极好的空间分开能力,因而它具有广泛的应用价值。

参 考 文 献

- [1] R. B. Green, R. A. Keller *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**, No. 11 (Dec), 747.
 [2] 丁大军,张在宣等;《光谱学与光谱分析》,1983, **3**, No. 2, 91.
 [3] G. H. Dike, H. M. Crosswhite; *J. QS & RT*, 1962, **2**, 97.

Laser-enhanced ionization spectrometry of radical OH in flame

YAN YUMO, DING DAJUN, LIU HANG, REN YULIN AND BING GUIDE

(Dept. of Phys., Inst. of At. Mol. Phys., and Dept. of Chem., Jilin University, Changchun 130023)

ZHANG ZAI XUAN

(Chinese Institute of Metrology, Hangzhou 310034)

(Received 23 May 1990)

Abstract

The radical OH produced in air-acetylene flame resonantly excited by ultraviolet (UV) laser in 2824~2838Å region. The enhanced ionization signals were detected. The spectral band of radical OH was obtained in the vicinity of UV 2830Å, corresponding to a transition of OH $X^2\pi \rightarrow A^2\Sigma (v=0 \rightarrow 1)$. More than twenty spectral line were measured, which coincide with previous data obtained from flame emission spectroscopy well. This method has provided a way of radical determination and flame diagnosis.

Key words: Laser enhanced ionization spectroscopy (LEIS), ultraviolet spectral band of radical, flame diagnosis.