

文章编号: 0253-2239(2003)09-1119-4

NO 分子 $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ 双光子激光感生荧光光谱*

张贵银^{1,2} 张连水¹ 杨晓冬¹ 赵晓辉¹ 李 裔¹

(¹ 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)
(² 华北电力大学应用物理系, 保定 071003)

摘要: 以 Nd:YAG 激光器抽运光学参变振荡器/光学参变放大器做为激发源,得到了 NO 分子在 220~350 nm 波长范围内的双光子激光诱导荧光光谱,并将其归属于 $A^2\Sigma(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=1\sim 8)$ 跃迁,用最小二乘法拟合获得 NO 分子 $X^2\Pi$ 态振动常量 $\omega_e'' = (1904.7 \pm 7.3) \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e''x_e'' = (14.2 \pm 1.2) \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e''y_e'' = -(0.0218 \pm 0.0091) \text{ cm}^{-1}$, 及平衡位置的力常量 $k = (1.599 \pm 0.012) \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。计算了所得跃迁谱带的弗兰克-康登因子及相对荧光强度,结果与实验观测值相符。这可为用激光诱导荧光光谱技术探测大气污染物 NO 分子提供理论及实验参考。

关键词: 光谱学; NO 分子; 激光诱导荧光光谱; 振动常量; 谱线强度
中图分类号: O433.4 文献标识码: A

1 引 言

NO 是一种极特殊的极性双原子分子,是唯一一个化学上稳定的开壳层分子^[1],有很多特殊的化学特性,所以,人们对 NO 分子特性的研究一直保持着浓厚的兴趣;另外,NO 也是一种重要的大气污染物,它毒性很强,不仅对人体健康产生极大影响,而且强烈地破坏大气臭氧层的循环($\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$),也是形成酸雨(HNO_3)和产生光化学烟雾的主要物质之一^[2~5]。NO 严重影响工农业的发展及人们生活水平的提高,所以,对空气中 NO 的检测和消除有重要的社会价值和意义。

激光诱导荧光光谱技术以激光做激发源,是一种非接触式探测技术,具有很好的时空分辨率和极高的探测灵敏度,可用于测量物质原子或分子的浓度、能态布居数分布、能级寿命等,尤其是随着高功率激光器的出现所诞生的多光子激光诱导荧光光谱技术,具有极高的信噪比和探测灵敏度,在探测单光子禁戒的跃迁态方面更显示出其独到之处,为用这种技术探测痕量分子注入了活力。20 世纪 80 年代,国外就有用激光诱导荧光光谱技术探测空气及内燃机汽缸中 NO 分子的报道^[6,7],如何基于 NO 分

子的特性来进一步提高探测灵敏度是环境科学和实验科学一直探索的问题。本工作用 Nd:YAG 激光器抽运光学参变振荡器/光学参变放大器做激发源,用双光子激光诱导荧光光谱技术研究了 NO 分子 $X^2\Pi$ 态的荧光能级结构,以此为基础获得了 NO 分子基电子态的分子常量。并对谱线的特性进行了分析计算,结果可为用激光诱导荧光光谱技术探测大气污染物 NO 分子提供理论及实验参考。

2 实验装置

图 1 为激光诱导荧光光谱的实验装置示意图。Nd:YAG (France Quantel 900) 激光器的三倍频 (355 nm) 输出抽运光学参变振荡器/光学参变放大器 (PG401),其输出波长在 420~680 nm 范围内连

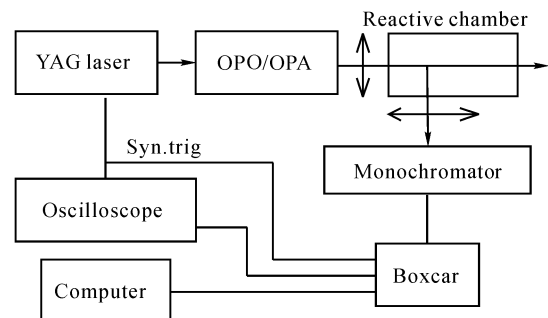


Fig.1 Experimental setup. OPG: optical parameter generation; OPA: optical parameter amplifier; Syn. trig.: synchronization trigger

* 河北省自然科学基金(102090)及华北电力大学青年科研基金资助课题。

E-mail: gyzhang65@yahoo.com.cn

收稿日期:2002-07-22; 收到修改稿日期:2002-09-02

续可调,线宽 6 cm^{-1} ,脉宽 35 ps ,重复频率 10 Hz ,单脉冲能量 $0.3\sim 0.7\text{ mJ}$ 。激光经 $f=15\text{ cm}$ 的透镜聚焦后(功率密度可达 10^{10} W/cm^2 量级)进入反应室,反应室为一不锈钢圆柱体容器,侧面开有四个窗口,窗口由石英镜片密封。反应室由机械泵抽真空,真空度可达 $5\times 10^{-3}\text{ Pa}$,反应室气压由气压计测量。焦点区荧光经石英收集透镜聚焦于单色仪的入射狭缝,用空心阴极光谱汞灯校准单色仪,波长测量误差小于 $\pm 0.1\text{ nm}$ 。单色仪出射狭缝的光信号由光电倍增管转变为电信号输入 Boxcar 平均器,Boxcar 平均器门宽 30 ns ,灵敏度 50 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 SR37 双踪示波器进行实时监测。

3 实验结果和讨论

3.1 $A^2\Sigma\rightarrow X^2\Pi$ 跃迁的双光子激光诱导荧光光谱

样品室充 NO 气体至 1064 Pa ,用波长为 452.4 nm 的激光做激发源,激光单脉冲能量约为 0.5 mJ ,测得 $220\sim 350\text{ nm}$ 波长范围内 NO 分子的荧光光谱如图 2 所示。

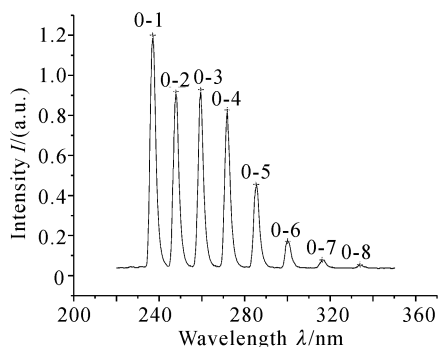


Fig. 2 Two-photon laser induced fluorescence spectrum of NO in $220\sim 350\text{ nm}$ wavelength range

根据麦克斯韦-玻尔兹曼分布规律,常温下,NO 分子几乎完全处于 $X^2\Pi(v''=0)$ 的基振动能级。第一电子激发态 $A^2\Sigma(v'=0)$ 、基电子态 $X^2\Pi(v''=0)$ 的能级差为 44208.66 cm^{-1} ,波长 452.4 nm 的激光双光子能量恰好与 $X^2\Pi(v''=0)\rightarrow A^2\Sigma(v'=0)$ 跃迁发生共振,分子主要被激发到 $A^2\Sigma(v'=0)$ 振动能级上,根据电子振动跃迁公式^[8]

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) + \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2$$

其中 $\tilde{\nu}$ 和 $\tilde{\nu}_{00}$ 为某一跃迁和基频跃迁的波数; ω'_e 、

$\omega'_e x'_e$ 、 v' 和 ω''_e 、 $\omega''_e x''_e$ 、 v'' 分别是 $A^2\Sigma$ 和 $X^2\Pi$ 电子态的振动常量及振动量子数。利用文献[7]给出的光谱常量,对在此波长范围内可能出现的电子态间振动跃迁进行计算,然后与所得峰值对照,结果如表 1 所示,将其归属于 NO 分子 $A^2\Sigma(v'=0)\rightarrow X^2\Pi(v''=1\sim 8)$ 跃迁,谱线归属见表 1,所以在发射谱中观测到的是 $v'=0$ 到 $v''=1\sim 8$ 的前进带组。谱线强度的分布符合弗兰克-康登(Frank-Condon)原理,最强的谱线位于波长 236.88 nm 处。

Table 1 Assignment of the bands

Assignment $A^2\Sigma(v'=0)\rightarrow$ $X^2\Pi(v''=1\sim 8)$	Band position / nm (calculated)	Band position / nm (observed)
0	226.81	
1	236.89	236.88
2	247.73	247.73
3	259.43	259.40
4	272.07	272.07
5	285.85	285.80
6	300.76	300.71
7	317.03	316.97
8	334.86	334.83

将表 1 中波长测量值进行最小二乘拟合可得 $X^2\Pi$ 态振动常量,结果为

$$\omega''_e = (1904.7 \pm 7.3)\text{ cm}^{-1},$$

$$\omega''_e x''_e = (14.2 \pm 1.2)\text{ cm}^{-1},$$

$$\omega''_e y''_e = -(0.0218 \pm 0.0091)\text{ cm}^{-1},$$

拟合出的数值与文献报道^[8]符合得较好,忽略转动项作用是造成本文拟合结果比文献报道值偏大的主要原因。

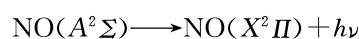
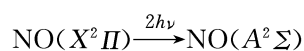
已知 NO 分子的有效质量为 $\mu = 7.467 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

可得 NO 分子基电子态平衡位置的力常量 $k = (1.599 \pm 0.012) \times 10^3\text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

3.2 荧光信号强度随激光强度的变化

图 3 是在 1064 Pa 气压的实验条件下,荧光信号强度随激发光功率变化的关系曲线,近二次方的关系曲线证实 452.4 nm 线激发 NO 分子产生的 $A^2\Sigma(v'=0)\rightarrow X^2\Pi(v''=1\sim 8)$ 跃迁是双光子过程。荧光产生过程为



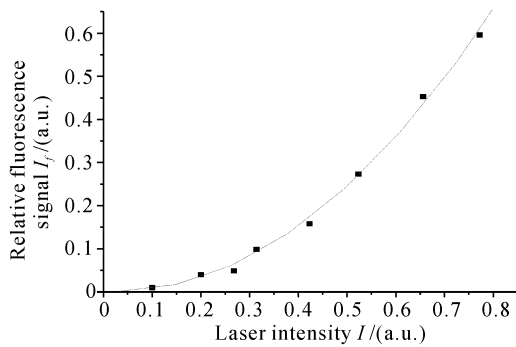


Fig. 3 Fluorescence signal versus laser intensity

3.3 光谱强度的计算

分子从初态跃迁到末态自发发射的光谱强度^[8]为

$$I_{\nu'\nu''} \propto \nu^4 \left| \int \varphi_{\nu'} R_e(r) \varphi_{\nu''} dr \right|^2, \quad (1)$$

式中 ν 和 $R_e(r)$ 分别为跃迁频率和电子跃迁偶极矩, $\varphi_{\nu'}$ 、 $\varphi_{\nu''}$ 为初态、末态振动波函数。在玻恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer) 近似下, 上、下电子态波函数是核间距的慢变函数, $R_e(r)$ 可以用平均值 \bar{R}_e 代替提出积分号外, (1) 式可写为

$$I_{\nu'\nu''} \propto \nu^4 \bar{R}_e^2 q_{\nu'\nu''}^2, \quad (2)$$

式中

$$q_{\nu'\nu''} = \left| \int \varphi_{\nu'}^* \varphi_{\nu''} dr \right|^2, \quad (3)$$

是上、下电子态跃迁的弗兰克-康登因子, 它是上、下能级振动波函数的重叠积分, 表征处于 ν' 振动能级分子向 ν'' 振动能级跃迁的几率, 因此荧光谱线的强度与弗兰克-康登因子成正比。上、下能态的振动波函数可通过求解双原子分子核运动的薛定谔方程得出:

$$\frac{d^2}{dr^2} \varphi_{\nu}(r) + \frac{2\mu}{\hbar} [E - U(r)] \varphi_{\nu}(r) = 0. \quad (4)$$

为了求解方程(4), 必须先确定势函数 $U(r)$ 的具体形式。按照分子电子态势能曲线的特点, 把 $U(r)$ 取为最简单的谐振子势函数

$$U(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2,$$

式中 r_e 为双原子分子平衡核间距, k 为双原子核间距为 r_e 时相互作用的力常量。再根据波函数的边界条件, 可求得方程(4)之解。求出振动波函数 $\varphi_{\nu}(r)$ 后带入(3)式, 编程求出了弗兰克-康登因子, 结果与 Piper 把 $U(r)$ 取为莫尔斯 (Morse) 振子势函数的形式结果十分接近^[9]。将弗兰克-康登因子代入(2)式就能得到荧光谱线的相对强度, 图 4 给出了 NO 分子 $A^2\Sigma(\nu' = 0) \rightarrow X^2\Pi(\nu'' = 1 \sim 8)$ 跃迁的计算强度及相应的激光感生荧光光谱测量强度, 上述测

量结果是对探测系统的波长响应曲线进行校正后获得的, 并在 $\nu'' = 4$ 的位置进行了强度归一化处理。

由图 4 可看出, 实验测得的荧光谱线强度分布与理论结果基本一致, 但在 $\nu'' = 0, 2$ 处有较大差距, 尤其是在 $\nu'' = 0$ 处, 理论计算应有较强的跃迁, 但实验中未观察到, 在相同的实验条件下, 对 220 ~ 350 nm 波长范围的荧光光谱进行多次扫描, 结果均如此, 所以观察不到 $A^2\Sigma(\nu' = 0) \rightarrow X^2\Pi(\nu'' = 0)$ 跃迁不是一偶然现象, 我们用介质阻挡放电方法研究 NO 分子的荧光发射谱^[10], 却观察到较强的 $A^2\Sigma(\nu' = 0) \rightarrow X^2\Pi(\nu'' = 0)$ 跃迁, 确切原因还需进一步研究。

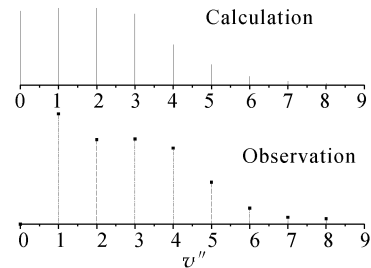


Fig. 4 Comparison between calculated and observed intensities of $A^2\Sigma(\nu' = 0) \rightarrow X^2\Pi(\nu'' = 1 \sim 8)$ transition

结束语 本工作用 Nd:YAG 激光器三倍频抽运光学参变发生器/光学参变放大器做激发源, 得到了 NO 分子在 220~350 nm 波长范围内的双光子激光诱导荧光光谱。得到如下结论:

在激光作用下, NO 分子吸收波长为 452.4 nm 的两个光子被激发到高能态 $A^2\Sigma$, 随后通过自发辐射返回基态 $X^2\Pi$, 并且发射出荧光。荧光谱线的强度在此波长范围内存在差异, 位于 236.88 nm 处的谱线强度最大, 符合弗兰克-康登原理。利用所得实验数据获得了 NO 分子基电子态 $X^2\Pi$ 的振动频率、非谐性系数分别为

$$\omega_e'' = (1904.7 \pm 7.3) \text{ cm}^{-1},$$

$$\omega_e'' x_e'' = (14.2 \pm 1.2) \text{ cm}^{-1},$$

$$\omega_e'' y_e'' = -(0.0218 \pm 0.0091) \text{ cm}^{-1},$$

结果与文献报道结果符合得较好。实验观测到的谱线强度与理论计算基本相符, 产生差别的可能原因是, 理论计算中将电子跃迁矩设为常量, 它其实是分子核间距的慢变函数, 我们将对这一问题做进一步研究。

参 考 文 献

1 Klisch E, Belov S P, Schieder R *et al.*. Transition

- between Hund's coupling cases for the $X^2\Pi$ state of NO. *Mol. Phys.*, 1999, **97**(1/2):65~79
- 2 Peng W X, Ledinghand K W D, Marshall A *et al.*. Urban air pollution: laser-based procedure for the detection of NO_x gases. *Analyst*, 2000, **120**:2537~2542
- 3 Lee S H, Hirokawa J, Kajii Y *et al.*. New method for measuring low NO concentrations using laser induced two photon ionization. *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**(7):2891~2897
- 4 Shu J, Bar I, Rosenwaks S. The use of rovibrationally excited NO photofragments as trace nitrocompounds indicators. *Appl. Phys.*, 2000, **B70**(4):621~625
- 5 Wu Chengjiu, Wei Heli, Yuan Yiqian. The high-resolution absorption spectra of atmosphere measured by laser long path absorption spectroscopy. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(2):239~242 (in Chinese)
- 6 Rodgers M O, Asai K A, Davis D D. Photofragmentation laser-induced fluorescence: A new method for detection atmospheric trace gases. *Appl. Opt.*, 1980, **19**(21):3597~3605
- 7 Brugman T M, Stoffels G G M. Imaging and post processing of laser-induced fluorescence from NO in a diesel engine. *Appl. Phys.*, 1997, **B64**(6):717~724
- 8 Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Vol. 1 Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Company, 1976
- 9 Piper G, Cowles L M. Einstein coefficients and transition moment variation for the NO ($X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$) transition. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(5):2419~2422

Two-Photon Laser-Induced Fluorescence Spectrum of NO ($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) Transition

Zhang Guiyin^{1,2} Zhang Lianshui¹ Yang Xiaodong¹ Zhao Xiaohui¹ Li Yi¹

(1 College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002

2 Department of Applied Physics, North China Electric Power University, Baoding 071003)

(Received 22 July 2002; revised 2 September 2002)

Abstract: Two-photon laser-induced fluorescence spectrum (TP-LIF) of NO in the wavelength range 220~350 nm is obtained by using optical parameter generator and amplifier pumped by Nd:YAG laser as excitation source. A few stronger band can be attributed to $A^2\Sigma(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=1\sim 8)$ transition. Some molecule constants about NO in the ground state are deduced by the spectrum. The Frank-Condon factor and relative spectrum intensity are calculated. Compared with the results of experiment they are in accordance basically and a little difference is discussed. All of these can provide an important reference for monitoring of NO by the technique of laser-induced fluorescence.

Key words: spectroscopy; NO molecule; laser-induced fluorescence (LIF); molecular constants; spectral intensity