第30卷,第2期
2010年2月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 30, No. 2, pp297-300
February, 2010

NO分子光声光谱的理论分析

张贵银, 靳一东

华北电力大学数理系, 河北 保定 071003

摘 要 采用拉普拉斯变换严格求解二能级系统光与物质相互作用的速率方程, 获得了强激光诱导气体分子系统光声信号的解析表达式。结果显示光声信号的大小与样品分子的吸收截面、激发光强度、分子共振跃迁吸收的光子数、分子碰撞弛豫速率等因素有关。借助于光声信号随激光强度的变化关系, 将NO分子在420.0～470.0 nm波长区间的激光诱导光声光谱归属于NO分子经 $X\ ^2\Pi \rightarrow A\ ^2\Sigma$ 的双光子激发跃迁及 $X\ ^2\Pi \rightarrow E\ ^2\Sigma,\ F\ ^2\Sigma,\ R\ ^2\Sigma$ 的三光子激发跃迁, 由此获得NO分子 $A\ ^2\Sigma,\ E\ ^2\Sigma,\ F\ ^2\Sigma$ 和 $R\ ^2\Sigma$ 激发电子态的振动常数分别为2 346, 2 342, 2 397和2 381 cm^{-1}, 结果与采用其他方法测量的结果符合得较好。并对光声信号随缓冲气压升高而出现饱和的现象进行了理论解释。

关键词 激光光谱学; 光声光谱; 二能级; NO; 缓冲气体
中图分类号: O433.5 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)02-0297-04

引 言

光声光谱技术是光谱学的一个重要分支, 它具有灵敏度高、样品无需预处理、样品无损和可测光谱范围广等特点, 在气体成分分析、固体定量分析、化学及生物医药研究、环境监测等科学研究和检测领域得到广泛应用[1-5]。理论估算光声技术可检测出 10^{-13} cm^{-1} 的弱吸收[6], 因此光声光谱技术成功解决了传统光谱方法不易解决的问题, 成为科学研究中十分重要的检测和分析手段。将光声谱技术应用于痕量气体的分析检测, 主要基于气体分子对激发光能量的吸收及受激分子的碰撞弛豫过程, 检测灵敏度与样品分子特性、样品气压、激发源特性、麦克风的灵敏度等因素密切相关, 理论和实验均发现光声信号的大小与激发光强度呈线性关系变化[7-9], 但此结论仅适用于样品分子的单光子激发过程, 当样品分子激发态能量和基态能量相差较大, 而激发光波长在可见区时, 分子往往通过多光子过程实现受激跃迁, 此时光声信号的激发通过一非线性过程实现, 本文采用拉普拉斯变换严格求解二能级系统光与物质相互作用的速率方程, 获得了该非线性过程光声信号的解析表达式, 以此为基础, 对大气污染物NO分子在420.0～470.0 nm波长区间的激光诱导光声光谱进行了理论分析, 发现实验和理论结果符合得较好, 所得NO分子激发电子态的振动常数与其他测量方法结果一致。

1 多光子光声信号的解析表达式

设气体分子初始处于基态|1>, 吸收光辐射从基态跃迁到激发态|2>, 受激分子可通过自发辐射、受激辐射、碰撞弛豫过程退激发, 如图1所示。假定激光与分子束交叉区域分子数密度均匀分布, 由此可得激光和分子相互作用期间分子数变化的速率方程

$$\frac{dn_1}{dt} = -\sigma_1 I_1^m n_1 + \sigma_1 I_1^m n_2 + k_F n_2 + k_c n_2 \quad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma_1 I_1^m n_1 - (\sigma_1 I_1^m + k_F + k_c) n_2 \quad (2)$$

$$n_1 + n_2 = n_0 \quad (3)$$

初始条件为: $t = 0$ 时, $n_1 = n_0$, $n_2 = 0$。

式中 n_1, n_2 和 n_0 分别为光和分子相互作用区域处于基态、激发态的分子数密度和总样品分子数密度; σ_1 为基态分子吸

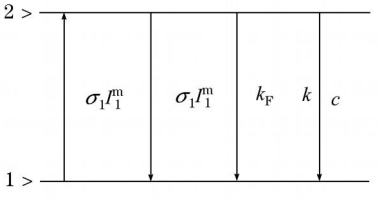

Fig. 1 Schematic diagram of two energy-level system with resonance excitation

收稿日期: 2009-02-06, **修订日期**: 2009-05-10
基金项目: 国家自然科学基金项目(10647130)和华北电力大学博士科研基金项目(200612003)资助
作者简介: 张贵银, 女, 1965年生, 华北电力大学数理系教授 e-mail: gyzhang65@yahoo.com.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

收 m 个光子向激发态跃迁的受激吸收截面；k_F 和 k_c 分别表示分子的自发辐射、碰撞弛豫速率常数。

利用拉普拉斯变换解方程(1)～(3)，并利用初始条件得激发态受激分子数

$$n_2 = \frac{\sigma_1 I_1^m n_0}{2\sigma_1 I_1^m + k_F + k_c}[1 - e^{-(2\sigma_1 I_1^m + k_F + k_c)t}]$$

设激光脉冲为方波，脉冲宽度为 τ，则激光作用结束时，受激分子数

$$n_2 = \frac{\sigma_1 I_1^m n_0}{2\sigma_1 I_1^m + k_F + k_c}[1 - e^{-(2\sigma_1 I_1^m + k_F + k_c)\tau}] \quad (4)$$

入射光使分子从基态 1 > 跃迁到激发态 2 >，当受激分子通过碰撞弛豫过程回到基态时，将激发能转变为分子的平动能，导致气体温度升高(压强变化)而产生声波。

在光声技术的实际应用中，为了增加光声信号强度，通常添加缓冲气体，且缓冲气体压强远大于样品气体压强(如痕量气体的探测)。由分子运动论，气体分子体系压强近似为[10]

$$P = \frac{2}{3} nE_t \quad (5)$$

其中，n 为缓冲气体分子数密度，E_t 为分子平均平动能。(5)式等号两侧对时间求导，得

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{3} n \frac{dE_t}{dt} \quad (6)$$

考虑受激分子由于碰撞引起的平动能变化

$$\frac{dE_t}{dt} = k_c n_2 h\nu \quad (7)$$

将(4)，(7)代入(6)式得压强变化

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{3} \frac{\sigma_1 I_1^m n n_0 k_c h\nu}{2\sigma_1 I_1^m + k_F + k_c}[1 - e^{-(2\sigma_1 I_1^m + k_F + k_c)\tau}] \quad (8)$$

由压强变化表达式(8)可以看出，光声信号的大小与样品分子的吸收截面、激发光强度、分子共振跃迁吸收的光子数、分子碰撞弛豫速率常数等因素有关。且与样品气体分子数 n_0 成正比变化。由此可对大气中痕量气体进行探测。

2 光声探测的实验装置

实验装置如图 2 所示，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)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。激光束经 f = 15 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。用于探测声信号的麦克风置于样品室内侧，固定于一非

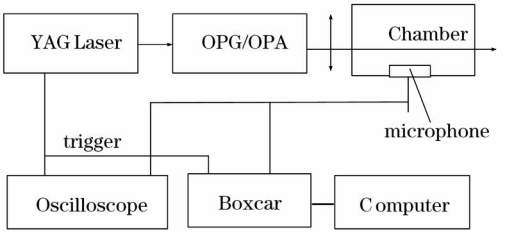

Fig 2 Experimental setup

透光窗口上，声信号经麦克风转换成电信号输入 Boxcar 平均器，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 × 10^{-3} 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。

3 实验结果及讨论

3.1 NO 分子的光声光谱

室温下，样品室充入 665 Pa 99.9 %纯 NO 气体，以空气作为缓冲气体，当缓冲气压为 30 ×133 Pa 时，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 3 所示。光谱图由规则的振动序列组成。根据 O_2 和 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[11]，O_2 和 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 × 133 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。

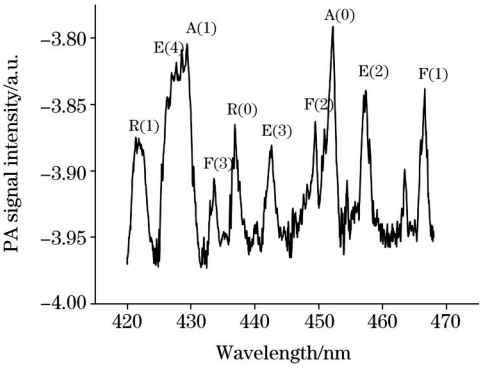

Fig 3 PA spectrum of NO in 420.0-470.0 nm region

3.2 谱线的归属

在 420.0～470.0 nm 激发光波长范围内，单光子能量为 21 277～23 810 cm^{-1}。而 NO 分子第一激发电子态的电子能量为 43 966 cm^{-1}[11]，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 和 457.7 nm，测量光声信号随激光强度的变化，结果如图 4 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。

已知激光脉宽 τ= 3.5 ×10^{-11} s，若 NO 分子经多光子过程共振跃迁到激发态，则 $(2\sigma_1 I^m + k_F + k_c)\tau << 1$[12-14]，(8)式可简化为

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{3} h\nu\sigma_1 I^m n n_0 k_c \quad (9)$$

由(9)式及图 4 可断定 452.4 和 457.7 nm 两条谱线分别产生于 NO 分子由基电子态吸收 2 个、3 个激发光子的共振

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

跃迁。根据电子振动跃迁公式[11]

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

其中 $\tilde{\nu}$ 和 $\tilde{\nu}_{00}$ 分别为某一跃迁和基频跃迁的波数；ω'_e，$\omega'_e\chi'_e$，v 和 ω''_e，$\omega''_e\chi''_e$，v'' 分别是激发电子态和 $X\ ^2\Pi$ 基电子态的振动常数及振动量子数。利用文献[11]给出的光谱常数，可将 NO 分子在 420.0～470.0 nm 波长区间的光声光谱归属为

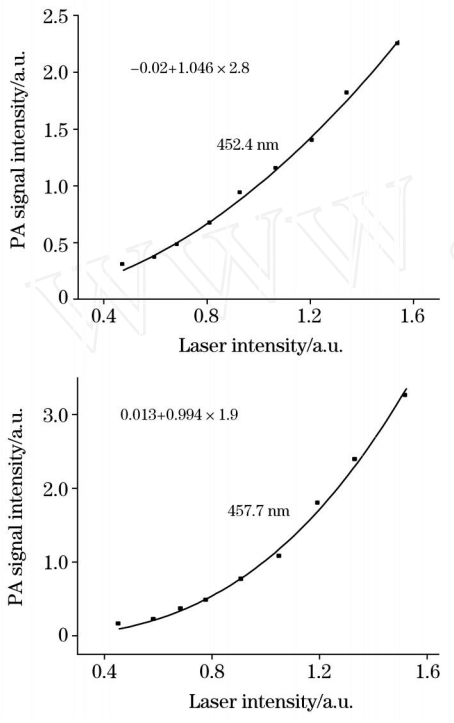

Fig. 4　PA signal intensity versus laser intensity

Table 1　Assignment of the spectral lines

Assignment	Theoretical value/ nm			Experimental value/ nm
$X\ ^2\Pi(v''=0) \rightarrow$	λ_1	λ_2	λ_3	
$A\ ^2\Sigma(v'=1)$	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 transition respectively

$X\ ^2\Pi(v''=0) \rightarrow A\ ^2\Sigma(v'=0, 1)$ 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，如表 1 所示。

由表 1 中所示实验峰值波长可得 NO 分子 $A\ ^2\Sigma$，$E\ ^2\Sigma$，$F\ ^2\Sigma$ 和 $R\ ^2\Sigma$ 电子态的基振动频率分别为 2 346，2 342，2 397 和 2 381 cm^{-1}，相应的振动力常数分别为 2.42 $\times10^3$，2.41 $\times10^3$，2.53 $\times10^3$ 和 2.50 $\times10^3$ N·m^{-1}。结果与其他方法[15]测量结果符合得较好。

3.3　光声信号随缓冲气压的变化

保持 NO 气体压强 665 Pa 和激光强度不变，改变缓冲气体压强，测量光声信号随缓冲气体压强的变化，结果如图 5 所示。图中曲线显示，当压强较低时，光声信号随缓冲气体压强的升高而线性增大，与 (9) 式相符；压强升高到一定程度，光声信号的增加变缓，至缓冲气体压强升高到 5.32 $\times10^4$ Pa 而出现饱和现象。由于随缓冲气压的升高，分子间碰撞加剧，受激 NO 分子通过碰撞弛豫将更多激发能转变为分子的平动能，致使信号强度随气压的升高而增大。但由于 NO 气体压强保持不变，在激光能量一定的条件下，受激分子数不变，通过碰撞过程可转移的激发能有一限度，所以进一步升高缓冲气体压强，光声信号的增加变缓，至升高到一定程度而出现饱和现象。

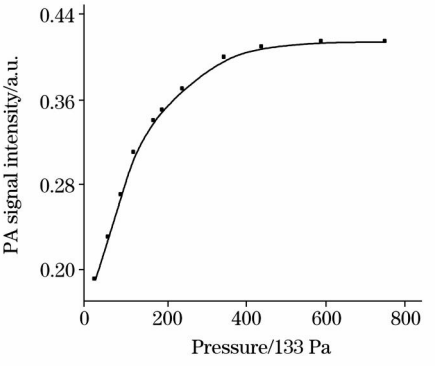

Fig. 5　Plots of PA signal versus buffer gas pressure

4　结束语

采用二能级系统模型，获得了激光诱导气体分子系统光声信号的解析表达式。结果显示光声信号的大小与样品分子的吸收截面、激发光强度、分子共振跃迁吸收的光子数、分子碰撞弛豫速率常数及缓冲气体压强等因素有关。借助于理论结果对 NO 分子在 420.0～470.0 nm 波长区间的激光诱导光声光谱进行了理论归属，由此获得了 NO 分子 $A\ ^2\Sigma$，$E\ ^2\Sigma$，$F\ ^2\Sigma$ 和 $R\ ^2\Sigma$ 激发电子态的振动常数，结果与采用其他方法测量的结果符合得较好。并对 NO 分子光声信号随实验条件的变化进行了合理解释。文中提出的理论结果亦可应用于分析其他气体分子的多光子光声过程。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参 考 文 献

[1] LI Yi-de, DU Ying-lei, LI Ji-huan, et al(李宜德, 杜英垒, 李纪焕, 等). Acta Phys. Sin.(物理学报), 2003, 52(5): 1260.

[2] HU Bin, CHEN Da, SU Qing-de(胡 斌, 陈 达, 苏庆德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1673.

[3] Zhang G Y, Zhang L S, Han X F. Chin. Opt. Lett., 2005, 3(2): 119.

[4] Slezak V, Santiago G, Peuriot A L. Opt. and Lasers in Engin., 2003, 40(1): 33.

[5] Williamson C K, Pastel R L, Sausa R C. Appl. Spectro., 1996, 50(2): 205.

[6] Letokhov V S. Opt. and Laser Techn., 1977, 9(2): 263.

[7] WANG Yu-tian, TIAN Qing-guo, ZHANG Yu-yan(王玉田, 田庆国, 张玉燕). Opt. Technology(光学技术), 2004, 30(1): 92.

[8] TANG Zhi-lie, LIU Jin-long, XIA Yun-fei, et al(唐志列, 刘金龙, 夏云飞, 等). Chinese Sci. Bull.(科学通报), 2002, 47(22): 1702.

[9] Rosenewaig A. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. New York: John Wiley and Sons, 1980. 36.

[10] ZHANG San-hui(张三慧). College Physics, Mechanics and Calorifics /-Third Edition(大学物理, 力学、热学, 第 3 版). Beijing: Tsinghua University Press(北京: 清华大学出版社), 2008. 312.

[11] Herzberg G(赫兹堡). Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1(分子光谱与分子结构 ·第 1 卷). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1983. 113, 452.

[12] Zhang L, Zhang G, Yang X. Chin. Opt. Lett., 2003, 1(5): 438.

[13] Cremaschi P, Johnson P M, Whitten J L. J. Chem. Phys., 1978, 69(10): 4341.

[14] ZHOU Bing-kun, GAO Yi-zhi, et al(周炳琨, 高以智, 等). Laser Principle(激光原理). Beijing: National Defense Industry Press(北京: 国防工业出版社), 2002. 135.

[15] Zhang G, Jin Y, Zhang L. Chin. Opt. Lett., 2006, 4(5): 439.

Theoretical Analysis of Photoacoustic Spectrum of NO Molecule

ZHANG Gui-yin, JIN Yi-dong

Department of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

Abstract The technique of photoacoustic (PA) spectrum is based on the conversion of photon to acoustic energy by collision quenching of the excited molecules. It holds the characteristic of higher detection sensitivity, wide detection spectral region, no damage to the sample etc. It is used in many scientific observation areas such as gas composition analysis, research on chemistry and biology, environmental monitor and so on. In the present paper, the analytic formula of the PA signal produced from the interaction of intense laser with gas system was deduced by solving the dynamic rate equation about the interaction of photon and material. The results show that the magnitude of the PA signal depends on the factors of molecular absorption cross-section, laser intensity, photon number absorbed by the molecule and collision relaxation rate. With the aid of the relation of the PA signal versus laser intensity, the PA spectrum of NO molecule in the wavelength region of 420.0-470.0 nm is ascribed to the transition of $X\ ^2\Pi(v''=0) \rightarrow A\ ^2\Sigma(v'=0,1)$ and $X\ ^2\Pi(v''=0) \rightarrow E\ ^2\Sigma(v'=2, 3, 4)$, $F\ ^2\Sigma(v'=1,2,3)$ and $R\ ^2\Sigma(v'=0, 1)$. These transitions are realized *via* two or three-photon process. The vibration constants of NO $A\ ^2\Sigma$, $E\ ^2\Sigma$, $F\ ^2\Sigma$ and $R\ ^2\Sigma$ electronic states were calculated from the wavelength of the spectral peaks. They are 2 346, 2 342, 2 397 and 2 381 cm^{-1} respectively. The results are consistent with the one of other method. The phenomenon of saturation appears when the buffer gas pressure is high enough. This is owing to the finite excited molecules.

Keywords Laser spectroscopy; PA spectrum; Two energy - level; NO; Buffer gas

(Received Feb. 6, 2009; accepted May 10, 2009)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net