

NO₂ 分子荧光辐射的时间分辨谱

张贵银, 靳一东

华北电力大学数理系, 河北 保定 071003

摘要 以 Nd:YAG 脉冲激光器抽运的光学参量发生器/放大器作激发光源, 采用激光诱导荧光光谱技术对 NO₂ 分子激发电子态的荧光辐射寿命进行了实验研究。结果显示, NO₂ 分子的荧光辐射寿命与激发波长、样品气压密切相关。不同波长的激光激发 NO₂ 分子, 激发电子态荧光辐射的时间分辨谱均以双指数规律衰减, 荧光辐射由长、短两种寿命成分组成, 短寿命成分产生于 NO₂ 分子 A²B₂ 和 B²B₁ ← X²A₁ 激发跃迁的荧光辐射, 而长寿命成分产生于 NO₂ 分子由 X²A₁ 向 A²B₂ 与 X²A₁ 耦合能级激发跃迁的荧光辐射。通过分析两种寿命成分随样品气压变化的机理, 确定了产生短寿命荧光的受激分子主要通过辐射荧光和快速的内转换过程退激发; 而产生长寿命荧光的受激分子除辐射荧光外, 则主要通过碰撞无辐射跃迁过程退激发。

关键词 时间分辨谱; NO₂; 辐射寿命; 退激发机制

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2900-04

引言

NO₂ 作为最简单的多原子分子之一, 其最外层有一个未成对电子, 具有一些特殊的物理化学性质, 如基电子态离解势较高, 不同电子态存在能级交叉现象及很强的 Renner-Teller 效应^[1-3]。从 20 世纪 70 年代, 人们就开始采用激光光谱技术对这种相互作用进行实验研究^[4-11]。结果表明由于基电子态高振转能级和激发电子态振转能级间的耦合作用以及激发电子态之间的相互重叠, 改变了基电子态密集的高振转能级的特性, 由基电子态跃迁的光谱支数增加, 使得 NO₂ 分子在可见到紫外区的吸收呈近连续谱的特征。考虑到这种相互作用不仅会改变基电子态的特性, 必然会对激发电子态的能级结构, 荧光辐射寿命等产生极大影响, 其中激发电子态的能级寿命是一个很重要的分子参数, 通过测量激发态的荧光辐射寿命, 可以得到分子的碰撞弛豫速率常数和自发辐射寿命, 与假设不存在相互作用情况下的理论计算结果比较, 有助于更好地理解 NO₂ 分子电子态间相互作用的机理, 以及激发态分子的能量转移过程, 所以对 NO₂ 分子荧光辐射寿命的研究一直是光谱学工作者感兴趣的课题^[12-19]。研究结果表明, NO₂ 分子的荧光辐射寿命与激发光波长、样品气压密切相关, 荧光衰减曲线有单、双指数之分, 即使同一激发波长区域所得到的荧光寿命, 实验测量结果也常存在很大差异, 所有这些体现了 NO₂ 分子的荧光行为有复杂的内在机

理, 对其激发态, 尤其是受扰激发态寿命的研究仍需大量工作。本文报道以不同波长的激光做激发源, 对 NO₂ 分子激发电子态的荧光辐射寿命进行实验研究的结果。

1 实验装置

实验装置如图 1 所示, Nd:YAG 激光器(YG900)抽运的光学参量发生器/放大器(Optical Parameter Generator/Optical Parameter Amplifier 简称 OPG/OPA, PG401)为激发光源, 其输出波长在 420~680 nm 范围内连续可调, 激光线宽 6 cm⁻¹, 脉宽 35 Ps, 重复频率 10 Hz, 单脉冲能量 0.3~0.7 mJ。样品室置于真空扩散泵上, 真空度可达到 5×10⁻³ Pa, 样品室气压用 ZJ-51 型热偶计和硅油 U 型管气压计进行测量。激光、气体作用区的荧光经中心波长为 620 nm、带宽 20 nm 的滤光片滤光后射入光电倍增管(PMT)转换的光电信号输入到数字示波器。利用其存储功能记录待测分子荧光信号随时间的衰减波形。为了避免时间波

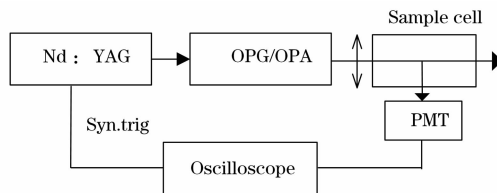


Fig. 1 Experimental setup

收稿日期: 2007-08-01, 修订日期: 2007-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(10647130)和河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

形的畸变, 信号传输线及示波器均采用 50Ω 匹配。用光电二极管接收激光器输出激光, 作为示波器的同步触发信号。

2 实验结果及讨论

2.1 NO_2 分子荧光时间分辨谱的获得

样品室充 NO_2 气体至 15 Pa, 由于 NO_2 分子在整个可见光区均有吸收, 分别取 OPG/OPA 输出波长为 429.0,

452.0, 509.0, 532.0 nm 作为激发光, 所得荧光信号随时间变化的波形, 即荧光时间分辨谱如图 2 所示。

2.2 NO_2 分子的荧光辐射寿命

对图 2 所示荧光信号的时间分辨谱作最小二乘拟合, 结果显示, 曲线均能用如下形式的双指数衰减表达式表示

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

拟合得到的参数如表 1 所示。

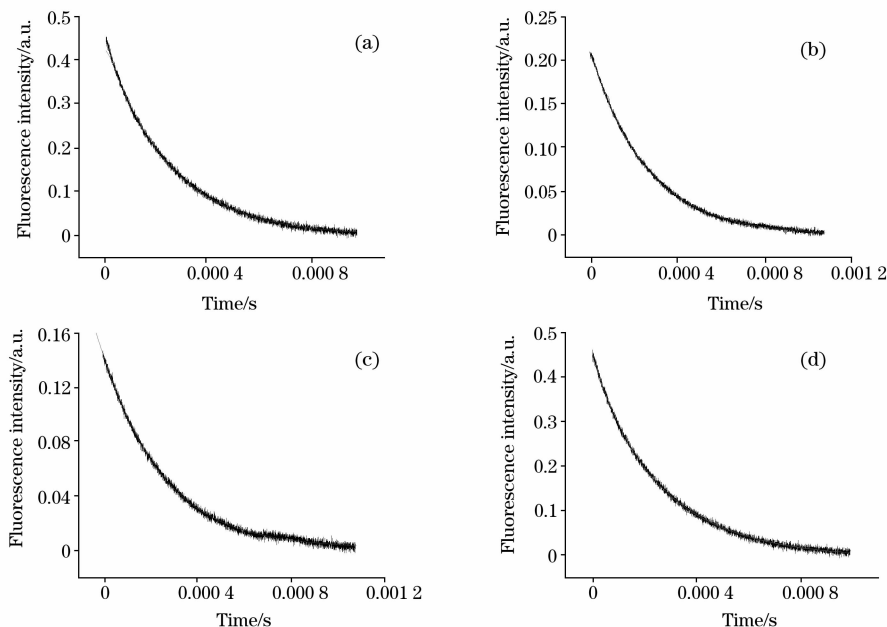


Fig. 2 Time decay spectra of NO_2 with different excitation wavelength ($P=15$ Pa)

(a) $\lambda_{\text{ex}}=429$ nm; (b) $\lambda_{\text{ex}}=452$ nm; (c) $\lambda_{\text{ex}}=509$ nm; (d) $\lambda_{\text{ex}}=532$ nm

Table 1 Fluorescence lifetime of NO_2 with different excitation wavelength

$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\tau_1/\mu\text{s}$	$\tau_2/\mu\text{s}$
429.0	2.45	250
452.0	3.04	260
509.0	60	260
532.0	20	250

从表 1 可以看出, 荧光寿命与激发光波长密切相关。这是由于不同波长的激发光, 将分子激发至不同的振转能级, 分子在不同振转能级的荧光辐射寿命不同, 这与 Paech 等用波长为 488.0 和 514.5 nm 的激发光^[17]、Imasaka 等用波长为 454.6 nm 的激发光^[18]做激发源的测量结果相似。

实验结果还显示, 用不同波长的激光激发 NO_2 分子, 荧光信号强度随时间均呈现双指数衰减规律的特征, 表明荧光辐射由长、短两种寿命成分组成。根据 NO_2 分子激发电子态的能级高度及激发光子的能量, NO_2 分子吸收光子能量可跃迁至 A^2B_2 和 B^2B_1 激发电子态。但由于 NO_2 分子基电子态 X^2A_1 离解势较高, 其势能曲面与第一激发电子态 A^2B_2 势能曲面存在锥状交叉, 两者存在很强的 Renner-Teller 相互作用, 基电子态的高振转能级在和 A^2B_2 态相互作用时, 可

从 A^2B_2 态“借”得振子强度, 使基电子态的这些高振转能级具有 A^2B_2 态的特性, 变成光学许可的从 X^2A_1 态基振动能级跃迁的终态能级。由于基电子态高振转能级比较密集, 再考虑到本实验所用激光器线宽较大 ($\sim 6 \text{ cm}^{-1}$), NO_2 分子吸收该实验所用激光光子除可跃迁至第一、二激发电子态 A^2B_2 和 B^2B_1 , 还可跃迁至具有 A^2B_2 态特性的 X^2A_1 基电子态的多个振转能级, NO_2 分子在不同激发能级的辐射跃迁形成荧光辐射的双指数衰减特征。

当激发波长为 429.0 和 452.0 nm 时, 短寿命项 τ_1 分别为 2.45 和 3.04 μs , 与用吸收振子强度积分方法计算所得 NO_2 分子 B^2B_1 激发电子态的寿命^[19]十分接近, 可认为该短寿命成分为激发至 B^2B_1 激发电子态的 NO_2 分子的荧光辐射寿命。当激发光波长增加至 509.0 和 532.0 nm 时, 短寿命项分别延长至 60 和 20 μs 。由于当激发波长大于 500 nm 时, NO_2 分子主要发生 $A^2B_2 \leftarrow X^2A_1$ 的吸收跃迁^[19], 激发光使 NO_2 分子 A^2B_2 态的振转能级得到布居, 所以该短寿命成分应为 A^2B_2 激发电子态的荧光辐射寿命。实验结果远大于吸收振子强度积分方法计算出的 A^2B_2 激发电子态荧光寿命^[8], 应归因于基电子态高振转能级的强烈扰动。对于长荧光寿命 τ_2 , 在实验误差范围内均为 250 μs , 与激发光波长无关, 该荧光应产生于激发至基电子态高振转能级的 NO_2 分

子的荧光辐射, 由于 A^2B_2 激发电子态与这些振转能级间的强相互作用, 导致混沌现象的发生, 这些能级近似于能量连续分布的全同态, 激发至这些能级的 NO_2 分子辐射的荧光迭加在一起, 延长了该态的荧光寿命, 并使 NO_2 分子的荧光辐射寿命在该区域与激发光波长无关。

2.3 样品气压对 NO_2 分子荧光辐射寿命的影响

为了研究样品气压对 NO_2 分子荧光辐射寿命的影响, 分别固定激发光波长为 452.0 和 532.0 nm, 测量了时间分辨谱随样品气压的变化, 结果如图 3 所示。

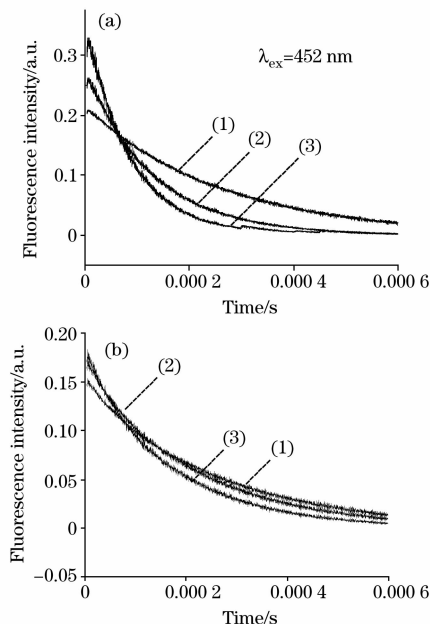


Fig. 3 Time decay spectra versus NO_2 pressure

(a) $\lambda_{\text{ex}} = 452 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$

对不同气压条件下的时间分辨谱根据(1)式拟合获得的时间参数如表 2 所示。可以看出, 时间分辨谱均符合双指数衰减曲线的规律。随着样品气体压强的增大, 短寿命项随气压变化不明显, 而长荧光寿命随气压增大明显缩短。

Table 2 Fluorescence lifetime of NO_2 versus pressure

$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	P/Pa	$\tau_1/\mu\text{s}$	$\tau_2/\mu\text{s}$
452.0	12	3.04	260
	133	2.71	130
	99	2.49	90
532.0	12	25	250
	30	23	210
	67	20	170

短寿命荧光随样品气压变化很小, 可做如下分析, 根据分子碰撞频率公式^[20]

$$Z = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n \quad (2)$$

其中 $n = \frac{P}{kt}$, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 分别为分子数密度和分子热运动平均速率, $d \sim 10^{-10} \text{ m}$ 为分子有效直径。已知 NO_2 分子质量 $m = 4.6 \times 10^{-26} \text{ kg}$, 取 $T = 300 \text{ K}$, 计算可得, 当气压为 100 Pa 时, NO_2 分子平均碰撞频率约 $4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 在实验气压范围内, 其平均碰撞周期可与短荧光寿命相比拟, 所以受激 NO_2 分子在其荧光寿命期内, 与其他分子发生碰撞的几率较小, 荧光寿命对样品气压不敏感, 受激分子主要通过辐射和快速的内转换过程退激发。相对于短荧光寿命, 长荧光辐射寿命远大于分子的平均碰撞周期, 受激 NO_2 分子在其寿命期内, 除辐射荧光外, 则主要通过碰撞弛豫过程退激发。

3 结束语

NO_2 分子荧光辐射的双指数衰减规律表明用某一波长的激光激发 NO_2 分子, 荧光辐射产生于不同激发能级的布居, 布居于 A^2B_2 和 B^2B_1 激发电子态能级的 NO_2 分子产生荧光辐射的短寿命成分, 而长寿命成分产生于布居到受 A^2B_2 态扰动的基电子态高振转能级分子的辐射, 激发跃迁至 A^2B_2 和 B^2B_1 态的 NO_2 分子主要通过辐射和快速的内转换过程退激发; 而激发至基电子态高振转能级的 NO_2 分子, 其无辐射的退激发过程主要是碰撞弛豫过程。

参 考 文 献

- [1] Leonardi E, Petrongolo C. J. Chem. Phys., 1996, 105(22): 9051.
- [2] Lievin J, Delon A, Jost R. J. Chem. Phys., 1998, 108(21): 8931.
- [3] Gillispie G D, Khan A U. J. Chem. Phys., 1975, 63(8): 3425.
- [4] Bist H D, Brand J C D. J. Mole. Spectrosc., 1976, 62: 60.
- [5] Gillispie G D, Ahan A U. J. Chem. Phys., 1976, 65: 1624.
- [6] Kirmse B, Delon A, Jost R. J. Chem. Phys., 1998, 108(16): 6638.
- [7] Delon A, Jost R. J. Chem. Phys., 1991, 95(8): 5686.
- [8] Delon A, Jost R. J. Chem. Phys., 2001, 114(1): 331.
- [9] CUI Zhi-feng, CHEN Dong, FENG Er-yin, et al(崔执凤, 陈东, 凤尔银, 等). Acta Phys. Sinica(物理学报), 2000, 49(11): 2152.
- [10] ZHANG Lian-shui, SUN Bo, ZHANG Gui-yin, et al(张连水, 孙博, 张贵银, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 416.
- [11] Slezak V, Santiago G, Peuriot A L. Optics and Lasers in Engineering, 2003, 40(1): 33.
- [12] Cui Z F, Chen D, Feng E Y, et al. Spectrosc. Lett., 2000, 33(2): 743.
- [13] CHEN Dong, ZHAO Guang-xing, FENG Er-yin, et al(陈东, 赵光兴, 凤尔银, 等). Chin. J. Atomic and Molecular Phys.(原子与分

- 子物理学报), 2003, 20(1): 6.
- [14] Sivakumaran V, Subramanian K P. J. Quant. Spectro. & Radia. Transf., 2001, 69(2): 525.
- [15] Sivakumaran V, Subramanian K P. J. Quant. Spectro. & Radia. Transf., 2001, 69(2): 513.
- [16] ZHANG Gui-yin, ZHANG Lian-shui, SUN Bo, et al(张贵银, 张连水, 孙 博, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 854.
- [17] Paech F, Achmiedl R, Demtroder W. J. Chem. Phys., 1975, 63(10): 4369.
- [18] Imasaka T, Ogawa T, Ishibashi N. J. Chem. Phys., 1979, 70(2): 881.
- [19] Donnelly V M, Kaufman F. J. Chem. Phys., 1977, 66(9): 4100.
- [20] CHANG Shu-ren(常树人). Calorifics(热学). Tianjin: Nankai University Press(天津: 南开大学出版社), 2001. 120.

Time Decay Spectrum of NO₂ Fluorescence Radiation

ZHANG Gui-yin, JIN Yi-dong

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

Abstract Investigation of the optical absorption and fluorescence of NO₂ molecule has long been of interest because it is not only one of the key substances of air pollution, but also a stable molecule of nonzero spin and has many special properties such as that the vibronic levels of the first excited state are coupled strongly to the high vibration levels of the ground state, so that once NO₂ molecules are excited, they must undergo complicated quenching process. The quenching mechanism influences the lifetime of the excited molecule severely. In the present paper, the fluorescence lifetime of NO₂ excited electronic states are observed experimentally by the technique of LIF time decay spectroscopy and with an optical parameter generator and amplifier pumped by a Nd : YAG laser as excitation source. The results show that the fluorescence lifetime of excited NO₂ molecules depends on the excitation wavelength and sample pressure. The time decay curves present a property of bi-exponential when the excitation wavelength is selected as 429.0, 452.0, 509.0 and 532.0 nm, respectively. This indicates that the fluorescence is composed of two components. One has a long lifetime, while the other has a short one. The short-lived component comes from the radiation of the molecules excited by A^2B_2 , $B^2B_1 \leftarrow X^2A_1$ transition. And the long one is owing to the radiation of the molecules excited to the high rovibronic levels of the ground electronic state. These levels are correlated with A^2B_2 state. The de-excitation mechanism of the excited molecules is investigated by measuring the variation in fluorescence lifetime versus the sample pressure. The conclusion is that the excited molecules corresponding to the short lifetime quench mainly through the process of radiation and fast inner conversion. As to the excited molecules with long lifetime, the de-excitation process is not only radiation, but also the non-radiation process of collision.

Keywords Time decay spectrum; NO₂; Radiation lifetime; Quenching mechanism

(Received Aug. 1, 2007; accepted Nov. 20, 2007)