


文章编号: 1000-0364(2000)02-0471-06

衰荡光谱法测量 OH 自由基的理论研究^{*}

聂劲松^{1,2}, 张为俊¹, 杨 ¹, 王 沛¹, 胡欢陵¹

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱开放实验室, 合肥 230031; 2. 解放军电子工程学院光电子教研室, 合肥 230031)

摘要: 提出了一种用衰荡光谱法测量对流层 OH 自由基的新方法, 并从理论上推导出 OH 自由基浓度与衰荡时间的关系, 讨论了该方法的可行性和灵敏度, 分析了各种干扰因素对测量的影响, 认为该方法与传统测量 OH 自由基的方法相比优势较为明显。

关键词: OH 自由基; 衰荡光谱

中图分类号: O561.3 **文献标识码:** A

1 引言

OH 自由基是大气层中起核心作用的一种化学物质^[1]。无论在清洁的还是在污染的环境中、空气中很多化学物质的寿命都是由它决定的。它是大气中最重要的一种氧化剂。所以精确测量 OH 自由基浓度对深入理解大气层光化学过程起着非常重要的作用。目前测量 OH 自由基的方法可分光谱学方法和化学方法, 光谱学方法中的长程光吸收法^[2]由于是对大气的非取样测量, 所以有直接、无须定标、精度较高等特点而被广泛应用。本文针对长程光吸收法的优点和缺点提出一种新的测量 OH 自由基的方法——衰荡光谱法。

衰荡光谱是一种光谱学测量方法^[3], 广泛应用于对气体^[4]、金属团簇^[5]以及自由基^[6]的吸收光谱的测量。

2 原理

衰荡光谱法测量 OH 自由基原理见图 1。激光器产生的激光脉冲进入由两片高反射率凹面镜组成的共焦腔。激光脉冲在腔内来回反射, 由于反射镜的透过作用、腔内被测物质的吸收作用以及衍射等因素的影响, 腔内的激光强度不断减少, 激光强度的变化可由腔外的探测器接收, 探测器接收到的信号为一指数衰减信号, 衰减的快慢由上述因素决定。在腔的非

* 收稿日期: 1999-06-14

作者简介: 聂劲松(1969-), 男, 安徽巢湖人, 解放军电子工程学院光电子教研室讲师, 现在中科院安徽光机所攻读博士学位, 从事环境光谱学方向的研究工作。

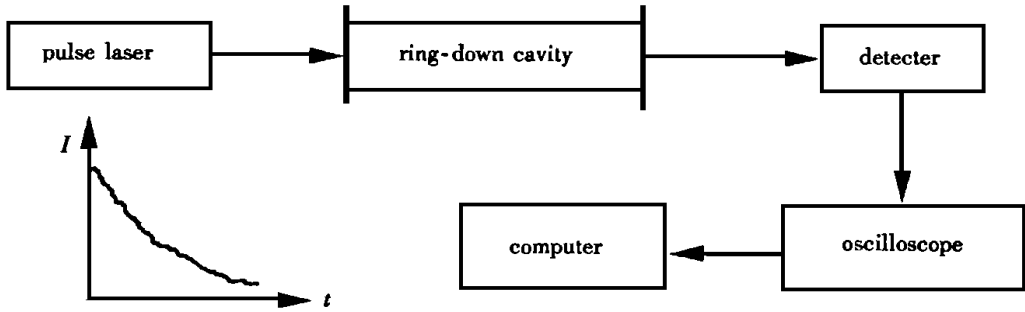


Fig. 1 Schematic diagram of the CRDS for OH measurement

吸收损耗已知的情况下,可由信号衰减速率推出腔内 OH 自由基对激光的吸收系数,由吸收系数可得 OH 自由基浓度。

这种方法与长程光吸收法相比有两点优点:首先,激光在腔内的衰荡时间一般为微秒到几十微秒量级,所以有效吸收路径长度可达 10 km,与长程光吸收法相当,但衰荡光谱法对场地、环境、天气无任何要求,可以在任何时间、地点测量,而长程光吸收法的测量严重受上述因素制约,且只能测量整个路径上 OH 自由基的平均浓度。其次,长程光吸收法测量的是 OH 自由基对激光脉冲的绝对吸收比,由于激光器的能量波动(脉冲激光的能量波动一般为 10%),使得测量较为困难。而衰荡光谱法测量的是光强的相对衰减速率,可不考虑探测激光的能量波动,技术难度大大降低,且精度较高。

3 理论分析

为了尽量减少衍射影响,激光横模取 TEM₀₀ 模。首先,忽略衍射、镜面吸收散射等因素的影响,设 $S(t)$ 为腔内激光强度,腔长为 l , t_r 为激光在腔内往返一次所需的时间, R 为两镜面反射率,则考虑镜面反射以及应用光吸收的比尔定律(Beer's law),往返 n 次之后腔内激光强度 $S(t + nt_r)$ 与 $S(t)$ 的关系为:

$$S(t + nt_r) = R^{2n} \exp(-aln) S(t) \quad (1)$$

式中 a 为 OH 自由基对激光的吸收系数。

对上式中 R^{2n} 作变换:

$$R^{2n} = \exp(2n \ln R) \quad (2)$$

考虑到 $R \cong 1$,有:

$$\ln R \cong -(1 - R)$$

代入(2)式,有:

$$R^{2n} = \exp[-2n(1 - R)] \quad (3)$$

这表明当反射镜反射率接近于 1 时,反射镜透射损耗对光强的影响也是指数规律的,将(3)式代入(1)式,有:

$$S(t + nt_r) = \exp\{-[2n(1 - R) + aln]\} S(t) \quad (4)$$

上式显示光强按指数规律衰减,定义衰荡时间为光强衰减到原光强 e^{-1} 时所需的时间,则:

$$[2(1 - R) + al]/t_r = 1 \quad (5)$$

又由吸收系数 $a = N$, 其中 l 为 OH 自由基对激光的吸收截面, N 为 OH 自由基的浓度。上式变为:

$$[2(1 - R) + Nl]/t_r = 1$$

则

$$N = \frac{t_r - 2(1 - R)}{l} \quad (6)$$

上式中 l 可从实验中测得, R 可从文献中查到, R 、 l 、 t_r 可由实验条件给出。

如果不能忽略衍射、镜面吸收等因素的影响时,可由下列方法处理:

定义单次损耗常数 R 为当腔内无 OH 自由基时,激光从一镜面传播到另一镜面时光强的变化率。定义腔内无被测物质时激光的衰荡时间为 t_0 。则由(5)式得:

$$2 t_0(1 - R)/t_r = 1$$

$$R = 1 - t_r/2 t_0$$

将上式代替(6)中的 R 得:

$$N = \frac{t_r(t_0 - t_r/2)}{l t_0} \quad (7)$$

即可通过先测量空腔的衰荡谱,获得腔内所有损耗因素的信息,然后与腔内有吸收物质时的衰荡谱进行比较,推导出吸收物质的浓度。

衰荡光谱法测量 OH 自由基的灵敏度可通过对(7)式作变形得到:

$$N = \frac{t_0 - t_r}{2c t_0}$$

令 $t_0 - t_r = \Delta t$, 又有 $t_0 \cong t_r/2(1 - R)$, 代入上式得:

$$N = \frac{1}{l} \frac{1 - R}{1 - R} \quad (8)$$

从上式可以看出,衰荡光谱法可测量的 OH 自由基最小浓度由反射镜的反射率、衰荡时间测量的相对精度(由示波器决定)及衰荡腔长度决定。由于时间测量的相对精度 $\Delta t/t_0$ 一般只能达到 10^{-3} ,表 1 列出了对于不同的反射镜反射率及腔长对 OH 自由基的测量精度量级。其中 OH 自由基在 308 nm 附近激光的吸收截面取 10^{-16}cm^2 [7]。

Table 1 The sensitivity of CRDS for OH measurement

($l \cong 10^{-3} \cong 10^{-16} \text{cm}^2$)

| $N_{\min} (\text{cm}^{-3})$ | 0.99 | 0.999 | 0.9999 |
|-----------------------------|-----------|--------|--------|
| 0.1 m | 10^{10} | 10^9 | 10^8 |
| 1 m | 10^9 | 10^8 | 10^7 |
| 10 m | 10^8 | 10^7 | 10^6 |

由于大气中 OH 自由基的浓度为 10^6cm^{-3} 量级,从上表可看出衰荡光谱法用于测量 OH 自由基是可行的。而且随着实验条件(腔镜反射率和时间测量精度)的改善,灵敏度还将大大提高。

4 讨论

4.1 衰荡光谱法测量 OH 自由基对探测激光的要求

对于用衰荡光谱法测量大气中 OH 自由基,我们可以用 OH 自由基在 308 nm 附近的三条最强吸收峰 $Q_1(2)$ 、 $Q_1(3)$ 、 $P_1(1)$ 中的一条,它们的吸收截面都在 10^{-16}cm^2 左右,吸收峰 FWHM 半宽度在 2.5 皮米左右,对应频率宽度 8.8 GHz^[7]。这里我们需着重考虑的是选择合适的激光器以及最佳的探测激光参数。

首先,由于我们所有的理论推导都建立在光吸收的比尔定律成立的基础上,但这并非是无条件的。要使光吸收的比尔定律成立,要求探测激光的频谱宽度不能大于 OH 自由基的吸收带宽,因为如果这一点不成立,衰荡激光的部分频谱将不能被吸收,光强的严格指数关系的比尔定律也将不成立。所以虽然 XeCl 准分子激光能提供 308 nm 激光,但在这里是不适合的,因为 XeCl 激光发射角度大,光束质量差,且频宽约有 100 GHz,大于 OH 自由基在 308 nm 处的吸收带宽,考虑到以上因素,我们认为用染料激光的倍频光是合适的。

其次,要考虑的是激光的脉冲长度。脉冲长度在这里是一个很重要的参数,当激光脉冲长度大于衰荡腔长度的两倍时,激光脉冲各部分将相互迭加,导致衰荡腔产生纵模结构,只有与腔内纵模频率一致的那部分激光才能被耦合进入衰荡腔,如果激光频率宽度小于腔的纵模间隔 ($c/2l$),则激光有可能根本无法进入衰荡腔,当激光脉冲长度小于衰荡腔长度两倍时,激光各部分不会产生同向迭加,腔的频率选择性消失,任何频率的激光都能进入衰荡腔,因此,当脉冲长度 t_p 大于 t_r 时,腔内激光频谱由激光器输出频谱与腔的纵模结构共同决定。

考虑到 OH 自由基吸收谱与激光频谱的关系,从严格意义上讲,当激光脉冲长度小于两倍腔长时,(4) 式应为:

$$S(t + nt_r) = \exp[-2n(1-n)] \int_0^{\nu} S(t, \nu) \exp[-a(\nu) \ln] d\nu \quad (9)$$

当激光脉冲长度大于两倍腔长时,(4) 式应为:

$$S(t + nt_r) = \exp[-2n(1-n)] \int m S(t, \nu_m) \exp[-a(\nu_m) \ln] \quad (10)$$

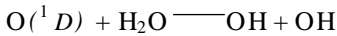
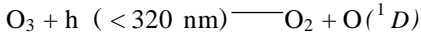
即当腔内存在纵模结构时,积分号变成对纵模求和,由于 OH 自由基的吸收谱一般比激光频谱宽得多,对应激光频谱的 OH 自由基的吸收率变化不大,可把 $a(\nu)$ 看成常数,用 $a(\nu_0)$ 代替,此时指数项可移出积分号和求和号外,(9) 式、(10) 式变回 (4) 式,即光强变化的指数形式成立。当 OH 自由基的吸收谱宽与激光频谱宽度相当或比它小时,Piotr Zalicki 等人的研究表明^[8]只在小吸收系数、短观察时间时,光强变化保持比尔定律的指数形式,这显然不利于测量的精度。

综上所述,我们提出的最佳实验参数为:共焦衰荡腔,腔长 1 米,两块凹面镜对激光的反射率尽可能地接近于 1,探测激光选用染料激光的倍频光,脉宽 3 ~ 15 ns,当脉宽大于 7 ns 时,激光频宽应大于 150 MHz(腔内纵模间隔)。

4.2 干扰因素分析

用衰荡光谱法测量 OH 自由基,可能影响实验精度的干扰因素有以下三点: 进入测量系统的自然光; 空气中其它微量成分,如 O_3 、 NO_2 、 SO_2 、 CH_2O 、 CS_2 。它们对激光虽是非共振吸收,但由于它们的浓度比 OH 自由基高几个数量级,因此对激光的吸收是不能忽略的;

大气中的臭氧吸收激光后,会离解为氧分子和激发态氧原子,大部分激发态氧原子会因与氧分子及氮分子的碰撞而跃迁回基态,一小部分会与大气中水分子反应生成 OH 自由基,反应方程式为:



生成的 OH 自由基会干扰测量,产生虚假的 OH 自由基浓度。

下面我们分别分析以上各干扰因素,对于第一种因素,由于自然光为白光,而探测光为窄带激光,可通过对衰荡腔的避光设计及应用窄带滤光片来消除自然光的影响。对于第二种因素,由于臭氧对紫外激光的吸收是连续的,而空气中的其它微量成分如 NO_2 、 SO_2 、 CH_2O 、 CS_2 对激光的吸收在 308 nm 附近变化很缓慢,因此,当探测激光在 OH 自由基吸收峰周围小范围内扫描时,这些物质对激光的吸收是基本不变的,这样我们可以把这些物质的吸收看成是腔内损耗的一部分,把吸收效果归入 R ,即把激光波长调离 OH 自由基吸收峰测得的衰荡时间看成是空腔的衰荡时间 t_0 ,这样就消除了空气中微量成分吸收对测量结果的影响。

第三种干扰因素的影响是很难消除的,我们可以估计它对测量结果的影响。由文献 [9],臭氧吸收紫外激光产生的 OH 自由基浓度为:

$$[\text{OH}] = \frac{A F K [\text{O}_3] [\text{H}_2\text{O}]_0}{K [\text{H}_2\text{O}] + K_n [\text{N}_2] + K_o [\text{O}_2]} t$$

上式中 F 为激光光子通量密度, K 为反应式 (2) 的反应速率常数, t_0 为臭氧对激光的吸收截面, t 为腔内光子平均寿命, K_n 为激发态氧原子与氮气的碰撞速率常数, K_o 为激发态氧原子与氧气的碰撞速率常数。从文献 [9] 中可得, $K = 2.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$, $K_n = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$, $K_o = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$, 系数 A 为 0.27。再带入臭氧对 308 nm 激光的吸收截面 10^{-19} cm^2 , 对流层臭氧的正常浓度约 10^{12} cm^{-3} , 水蒸汽浓度 10 torr 约 10^{17} cm^{-3} , t 即衰荡腔衰荡时间约 10^{-5} 秒, 设探测激光能量 10 mJ, 腔镜反射率 0.9999, 腔长为 1 米, 则腔内光子通量密度约为 $10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 可得衰荡腔内臭氧吸收激光产生的 OH 自由基浓度为 10^6 cm^{-3} 量级, 对比表 1, 这一浓度比最小可测量浓度小一个数量级, 不会对测量产生影响。

5 总结

通过对用衰荡光谱法测量对流层 OH 自由基的理论的研究, 我们得到了 OH 自由基的浓度与衰荡时间的关系, 分析了这种方法对 OH 自由基的探测灵敏度与实验条件的关系, 讨论了探测激光以及各种干扰因素对实验可靠性的影响。总之, 我们认为衰荡光谱法是一种新的测量对流层 OH 自由基的方法, 同传统方法相比, 它无须定标, 对环境的适应性强, 不会产生伪信号, 技术难度相对较低。进一步的实验工作将另文发表。

参考文献

- [1] Logan, J. A., Prather, M. J., *et al.* Tropospheric chemistry: A Global perspective [J]. *J. Geophysic. Rev.*, 1981, 86:7 210~7 254.

- [2] George, H. Mount, James, W. Brault, *et al.* Measurement of tropospheric OH by long-path laser absorption at fritz peak observatory, colorado, during the OH photochemistry experiment fall 1993[J]. *J. Geophysic. Rev.*, 1997, 102(D5):6 393 ~ 6 413.
- [3] Scherer, J.J., Paul, J.B., Keefe, A.O., *et al.* Cavity ring-down laser absorption spectroscopy: history, development, and application to pulsed molecular beams[J]. *Chem. Rev.*, 1997, 97:25 ~ 51.
- [4] Jongma, R. T., Boogaarts, M. G., and Meijer, G., Double-resonance spectroscopy on triplet states of CO [J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, 165:303 ~ 314.
- [5] A. O. Keefe, J.J. Scherer, A.L. Cooksy, *et al.* Cavity ring-down dye laser spectroscopy of jet-cooled metal clusters: Cu₂ and Cu₃[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 172(7):214 ~ 218.
- [6] T. Yu and M. C. Lin. Kinetics of phenyl radical reactions studied by the "Cavity ring-down" method[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115:4 371 ~ 4 372.
- [7] H. P. Dorn, R. Neuroth, and A. Hofzumahaus. Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the $A^2 \Sigma^+, v = 0 - X^2 \Sigma^+, v = 0$ band under atmospheric condition: implications for tropospheric long-path absorption measurements[J]. *J. Geophysic. Rev.*, 1995, 100(D4):7 397 ~ 7 409.
- [8] 盛新志, 孙福革, 顾玉昆等. 平面 Coil 腔镜高反射率的精确检测[J]. *量子电子学*, 1999, 16(1):64 ~ 69.
- [9] Piotr Zalicki, Richard. N. Zare. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurement[J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, 102(7):2 708 ~ 2 717.
- [10] Charles, C. Wang, L. I. Davis, *et al.* Improved airborne measurements of OH in the atmosphere using the technique of laser-induced fluorescence[J]. *J. Geophysic. Rev.*, 1981, 86(C2):1 181 ~ 1 186.

The theory of measuring hydroperoxyl radical by cavity ring-down spectroscopy

NIE Jing-song, ZHANG Wei-jun, YANG Yong, WANG Pei, HU Huan-lin

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031)

Abstract: This paper gave a new method for measuring tropospheric hydroperoxyl radical based on cavity ring-down spectroscopy. We deduced the relationship between the OH radical concentration and the laser ring-down time. The validity and sensitivity of this method were discussed. We also assessed the effect of some interference. In the end, we concluded that this method is better than the traditional ones.

Keywords: Hydroperoxyl radical; cavity ring-down spectroscopy