

文章编号: 1007-5461(2001)01-0024-04

用速率方程理论研究低压测量对激光诱导 荧光法探测 OH 自由基的影响

聂劲松^{1,2}, 张为俊¹, 杨颀¹, 王 沛¹,
程 平¹, 葛传文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 本文用速率方程理论导出了用激光诱导荧光法探测 OH 自由基时激光本身产生的自由基浓度, 讨论了该浓度与气压的关系, 并对低气压测量时, 荧光强度的变化进行了定性的研究, 结论与他人的实验结果是一致的。

关键词 OH 自由基; 激光诱导荧光

中图分类号: O433.4; O433.5+4

文献标识码: A

1 引 言

OH 自由基是对流层大气中起核心作用的一种化学物质^[1]。无论在清洁的还是污染的环境中, 空气中绝大多数微量化学物质的寿命都是由它决定的, 如: CH₄, CO 等, 它是大气中最重要的一种氧化剂, 在光化学烟雾和酸雨形成等复杂大气化学过程中, OH 自由基起初始化作用。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。但由于大气中 OH 自由基浓度低于 PPT 量级, 且其化学活性高, 寿命短, 要做到精确实时测量是非常困难的, 要求仪器具有良好的选择性和时空分辨率。目前测量 OH 自由基的方法可分光谱学方法和化学方法, 激光诱导荧光法^[2]是其中重要的一种光谱学方法, 这种方法用于测量平流层 OH 自由基取得了很大的成功, 测量极限达 $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, 但在对流层, 由于大气中有高浓度的水蒸气, 在测量过程中探测激光本身会与空气中的臭氧及水蒸气作用产生大量 OH 自由基的虚假信号, 使测量结果失真。从 80 年代开始, 人们逐步开始在实验中采用低压测量的技术 (FAGE)^[3], 实验结果较为理想。本文将从理论上推导激光产生的 OH 自由基与气压的关系, 证明这种方法的可行性。

2 理论分析

2.1 激光产生的 OH 自由基浓度与气压的关系

用激光诱导荧光法探测 OH 自由基时, 激光与臭氧及水蒸气作用的基本过程为: 臭氧分子吸收激光后分解为氧分子和激发态氧原子, 大部分激发态氧原子通过与空气中氮分子和氧分子碰撞跃迁回基态, 小部分与空气中水蒸气反应生成两个 OH 自由基, 这两个 OH 自由基的初生态很复杂, 既有基态的振动态分布又有基态的转动态分布^[4], 当它们与其它分子碰撞弛豫到低能态后, 与空气中的 OH 自由基一起吸收激光, 发出荧光, 产生虚假的信号, 激光产生 OH 自由基的过程可由以下几个反应方程式表示:





反应 (2) 中的 M 代表空气中除水分子以外的其它分子 (主要是氮气和氧气), $O(^1D_2)$ 表示激发态氧原子, OH^* 表示初生的 OH 自由基.

分别对上面几式列出速率方程如下:

$$\frac{d[O(^1D_2)]}{dt} = \sigma F[O_3] - K_3[H_2O] - K_2[M], \quad (5)$$

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = 2K_3[H_2O][O(^1D_2)] - K_4[OH^*][M], \quad (6)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = K_4[OH^*][M]. \quad (7)$$

上式中的 F 为激光光子的通量密度, σ 为臭氧对 308 nm 激光的吸收截面, K_2 、 K_3 分别为反应 (2) 和 (3) 的速率常数.

为了使解的物理意义更明显, 令 $K = (K_2 + K_3[H_2O])/[M]$, 其物理意义为激发态氧原子 $O(^1D_2)$ 与周围其它分子的总的作用速率常数, 其中 $K_2 = 3 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, $K_3 = 2.3 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [5], 所以 $K = 3 \times 10^{-11}(1+7.7[H_2O]/[M]) \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. 解方程 (5) 并利用初始条件当 $t = 0$ 时, $[O(^1D_2)] = 0$, 可得激光与臭氧作用产生的激发态氧原子浓度为:

$$[O(^1D_2)] = 2 \left(\frac{\sigma F[O_3]}{K[M]} - \frac{\sigma F[O_3]}{K[M]} e^{-K[M]t} \right)$$

将上式代入方程 (6), 考虑到初始条件 $t = 0$ 时 $[OH^*] = 0$, 可得解:

$$[OH^*] = \frac{4\sigma K_3 F[O_3][H_2O]}{K_4 K [M]^2} + \frac{4\sigma K_3 F[O_3][H_2O]}{K(K - K_4)[M]^2} e^{-K[M]t} - \frac{4\sigma K_3 F[O_3][H_2O]}{K_4(K - K_4)[M]^2} e^{-K_4[M]t}$$

再将上式代入方程 (7), 考虑到初始条件 $t = 0$ 时 $[OH] = 0$, 可得解:

$$[OH] = \alpha \frac{4\sigma K_3 F[O_3][H_2O]}{K[M]} t \quad (8)$$

其中: $\alpha = \left\{ 1 - \frac{1}{K - K_4} \left[K \left(\frac{1 - \exp(-K_4[M]t)}{K_4[M]t} \right) - K_4 \left(\frac{1 - \exp(-K[M]t)}{K[M]t} \right) \right] \right\}$ 为一无量纲数.

(8) 式即我们关心的激光产生的 OH 自由基浓度与大气中相关成份及激光能量和脉宽的关系.

在 (8) 式中的常数里面, 最难确定的是反应 (4) 的速率常数 K_4 , 因为反应 (3) 生成的 OH 自由基的初生态分布相当复杂, OH 自由基可能处于其基电子态的 $\nu = 0, 1, 2$ 振动态, 还可能处于 $\nu = 0$ 振动态中的不同转动态上, 当 OH 自由基从 $\nu = 1, 2 \rightarrow \nu = 0$ 时, $K_4 = 8.9 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [6], 当 OH 自由基处于高转动态时, $K_4 = 5 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [7], 综合以上数据, 可以认为 K_4 介于 5×10^{-11} 到 5×10^{-10} 之间. 大气中的臭氧浓度正常值约为 10^{12}cm^{-3} , 大气中的粒子密度 $[M]$ 为 $2.69 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 臭氧对 308 nm 激光的吸收截面 σ 为 $1.36 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ [8], 水蒸气浓度在环境温度为 20°C , 60% 相对湿度时约为 1333 Pa, 即约为 $3.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 激光脉冲能量取 5 mJ, 脉宽取 10 ns, 考虑到荧光的收集效率, 光斑面积取 2cm^2 , 激光光子的通量密度为 $3.87 \times 10^{23} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, 则当 K_4 取 $10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ 时, 激光产生的 OH 自由基数密度与测量时气压的关系如图 1 所示.

由图可看出随着气压的降低, 激光产生的 OH 自由基浓度急剧下降. 同时大气中其它微量有机物的浓度变小, 它们产生的非共振荧光强度大大降低. 另一方面, 由于气压的下降, 碰撞淬灭的减少, OH 自由基激发态寿命变长, 使我们可用电子门去除激光杂散光和其它物质短寿命荧光.

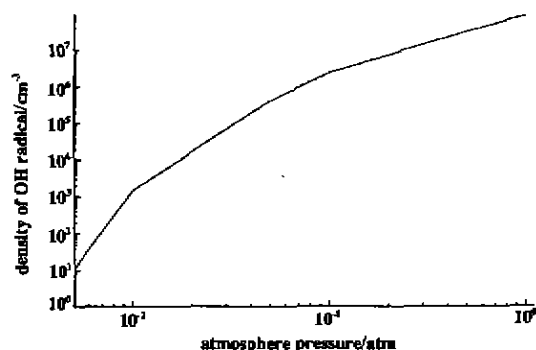


Fig.1 The relation of hydroxyl radical produced by laser with atmosphere pressure

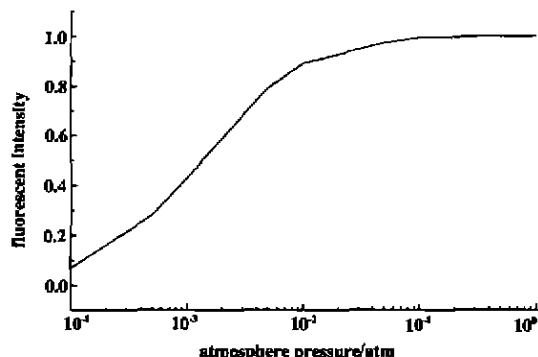


Fig.2 The relation of atmosphere pressure with influence intensity of hydroxyl radical

2.2 低压下测量对荧光强度的影响

使用低压测量技术,可使测量 OH 自由基的各种干扰因素的干扰强度大大减小,但由于大气被整体膨胀,测量区的 OH 自由基浓度会与气压成比例地变小,这时收集到的荧光信号是否也是成比例地减小呢?我们对此作如下分析:

用激光诱导荧光法探测 OH 自由基时,能观察到的荧光强度满足下式:

$$S_{OH} \propto \frac{A_{OH}[OH^*]}{A_{OH} + K_{OH}^Q[M]} \quad (9)$$

上式中 S_{OH} 表示观察到的 OH 自由基的荧光信号强度, A_{OH} 表示激发态 OH 自由基的自发辐射速率常数, K_{OH}^Q 表示激发态 OH 自由基被大气中其它分子(主要是氮气分子和氧气分子)碰撞淬灭的速率常数, $[M]$ 为大气中分子的数密度, $[OH^*]$ 表示激发态 OH 自由基的数密度.

对(9)式变形,由于 $[OH^*]$ 正比于 $[M]$,即它们都与气压成正比.可得:

$$S_{OH} \propto \frac{A_{OH}[M]}{A_{OH} + K_{OH}^Q[M]}$$

当测量气压变化时,荧光相对强度与气压的关系如图2所示,上式中 A_{OH} 取 $1.4 \times 10^6 s^{-1}$, K_{OH}^Q 取 $4 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$ [9],从图中可看出:当气压大于 0.01 atm 时,荧光强度变化并不大,这是因为处于激发态的 OH 自由基有两种途径回到基态,大部分是被大气中其它分子碰撞淬灭,小部分自发辐射发出荧光.在低压下测量 OH 自由基时虽然被激发的自由基数密度数值比常压下小,但由于整体的分子密度的降低,其它分子对激发态自由基的碰撞淬灭作用大大减弱,更大比例的 OH 自由基能以发出荧光的形式回到基态,因此整体的荧光强度变化并不大.而从图1上可看出气压为 0.01 atm 时,激光产生的 OH 自由基浓度比一个大气压下减小了 4 个数量级.因此低压技术应用于激光诱导荧光测量 OH 自由基是非常有效的.

3 结 论

用 308 nm 的激光激发 OH 自由基,利用的是 OH $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$, (0,0) 跃迁 [10],激发前初始状态下大气中的 OH 自由基的能级分布满足由温度决定的玻尔兹曼分布,即绝大多数 OH 自由基处于 $X^2\Pi$, (0,0) 态,而激光产生的 OH 自由基大多分布在基态的高转动态及 $v=1,2$ 振动态,当它们回到基态,激光产生的 OH 自由基产生荧光,使测量结果失真.所以从理论上讲,一方面在低压下用激光诱导荧光法探测 OH 自由基可使激光产生的 OH 自由基大大减少,同时由于气压的降低,初生的 OH 自由基被碰撞淬灭的几率的减少,使其在高振动态和转动态的寿命变长,因而吸收 308 nm 光子,产生荧光的可能降低.

低压测量对大气中 OH 自由基的荧光的影响是:由于气压的降低,激发态被碰撞淬灭的几率的减少,与常压下相比,更大比例的 OH 自由基以发出荧光的方式跃迁回基态,所以荧光强度没有明显的变化,同时由于高

能态寿命的变长, 荧光脉宽被拉长, 使我们可以通过延时测量的方法把探测激光与荧光分开。

参 考 文 献

- 1 Mount G H, Williams E J. An overview of the tropospheric OH photochemistry experiment [J]. Fritz peak/Idaho hill, Colorado, fall 1993. *J. Geophysic. Res.*, 1997, 102(D5): 6171~6186
- 2 Mather J H, Stevens P S, Brune W H. OH and HO₂ measurements using laser-induced fluorescence [J]. *J. Geophys. Res.*, 1997, 102(D5): 6427~6436
- 3 Chan C Y, Hard T M, Mehrabzadeh A A *et al.* Third-generation FAGE instrument for tropospheric hydroxyl radical measurement [J]. *J. Geophys. Res.*, 1990, 95(D11): 18569~18576
- 4 Cleveland C B, Wiesenfeld J R. Nascent product population distribution in the reaction $^{16}\text{O}(^1D_2)+\text{H}_2^{18}\text{O}\rightarrow^{16}\text{OH}+^{18}\text{OH}$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96(1): 248~255
- 5 Wang C C, Daus L I, Selzer P M. Improved airborne measurements of OH in the atmosphere using the technique of laser-induced fluorescence [J]. *J. Geophysic. Res.*, 1981, 86(C2): 1181~1186
- 6 German K R. Collision and quenching cross sections in the $A^2\Sigma^+$ state of OH and OD [J]. *J. Chem. Phys.*, 1976, 64: 4065
- 7 Lengel R K, Crosley D R. Energy transfer in $A^2\Sigma^+\text{OH}$, 1, Rotation [J]. *J. Chem. Phys.*, 1977, 67: 2085~2101
- 8 Molina L T, Molina M J. Absolute absorption cross section of ozone in the 185 to 350 nm wavelength range [J]. *J. Geophys. Res.*, 1986, 91: 14501~14508
- 9 German K R. Direct measurement of the radiative lifetimes of the $A^2\Sigma^+(v'=0)$ states of OH and OD: Radiative and predissociative lifetimes of the $v'=0, 1$, and 2 levels of the $A^2\Sigma^+$ state of OH and OD [J]. *J. Chem. Phys.*, 1975, 62: 2584; 1975, 63: 5252, 1975
- 10 Dorn H P, Neuroth R, Hofzumahaus A. Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the $A^2\Sigma^+, v'=0 \leftarrow X^2\Pi, v''=0$ band under atmospheric condition: Implications for tropospheric long-path absorption measurements [J]. *J. Geophysic. Res.*, 1995, 100(D4): 7397~7409

The Study of Low Pressure Influence in LIF Hydroxyl Radical Measurement with Rate Equation Theory

Nie Jingsong^{1,2}, Zhang Weijun¹, Yang Yong¹, Wang Pei¹,
Cheng Ping¹, Ge Chuanwen¹ Hu Huanling¹

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

(2 Physics Department, Institute of Electron Engineering, PLA, Hefei 230031)

Abstract This paper deduced the density of hydroxyl radical from ozone photolysis in the experiment of laser induced fluorescence. The relation of density with atmospheric pressure and the fluorescence intense of hydroxyl radical was also calculated and discussed. The conclusion is coincidence with the result of other's experiment.

Key words hydroxyl radical; laser-induced fluorescence

聂劲松 (1970,1-), 男, 安徽巢湖市人。1994 年在中科院安徽光学精密机械研究所获得硕士学位, 现正攻读博士学位, 在国内外发表论文数 10 篇。