

激光诱导 AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁光谱研究*郭连波¹⁾ 郝荣飞¹⁾ 郝中骐¹⁾ 李阔湖¹⁾ 沈萌¹⁾ 任昭²⁾ 李祥友^{1)†} 曾晓雁¹⁾

1) (华中科技大学, 武汉光电国家实验室(筹), 武汉 430074)

2) (武汉新瑞达激光工程有限责任公司, 武汉 430074)

(2013年6月8日收到; 2013年8月4日收到修改稿)

基于激光诱导击穿光谱技术, 利用 Nd:YAG 脉冲激光激发 Al_2O_3 (含量为 99%) 陶瓷片产生等离子体, 获得了 AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁的 33 条发射谱线. 就 AIO 自由基光谱的时间演化规律和激光能量对谱线的影响规律进行了研究与分析. 结果表明, AIO 自由基光谱出现在 Al 原子和 Al 离子光谱之后, 且持续时间较长. 当激光的脉冲能量由 10 mJ 起不断增加时, AIO 自由基光谱强度逐渐减小, 且最大值出现时间随激光能量的增加而后移. 在此基础上, 进行了陶瓷等离子体在空气和氩气环境下的对比试验, 发现从 Al_2O_3 陶瓷片中激发所产生的 AIO 自由基必须有空气中 O_2 参与反应.

关键词: 激光诱导击穿光谱, AIO 自由基, $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁光谱

PACS: 42.62.Fi, 52.38.Mf, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.62.224211

1 引言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术是将高能量的脉冲激光会聚在样品上, 瞬间激发物质产生高温、高电子密度的等离子体, 通过对等离子体的发射光谱进行定性和定量分析, 推导出样品中的元素种类和含量的一种光谱分析技术^[1,2]. LIBS 技术具有快速、实时、多元素同时分析等优点, 在固体、液体和气体的分析检测中获得了广泛应用^[3]. LIBS 技术不仅适用于物质的原子和离子的特征光谱分析, 也适用于分析分子的特征光谱谱线^[4,5]. 目前, 等离子体中的原子和离子发射光谱检测是 LIBS 技术的研究重点^[6-8], 但对分子光谱的检测仅限于高分子材料中的 CN, C_2 , N_2^+ 等非金属双原子自由基发射谱线^[9-11], 鲜有关于 LIBS 对金属双原子自由基谱线的研究报道.

AIO 自由基作为一种简单的金属双原子自由基, 其分布于可见光区 (430—550 nm) 的 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁光谱带系, 一直是该领域的研究热点^[12-17]. 通过对 AIO 自由基跃迁谱线的研究可

以计算 AIO 分子偶极矩和测定 Al 与 O 原子之间的核间距以及计算催化速率, 并可用于测定高温环境下系统的温度. 因此, AIO 自由基跃迁谱带的研究对于分子内部结构以及金属有机化学、材料科学和天体物理学等领域的研究有着重要的理论意义和应用价值^[13]. AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁谱带通常由电弧、爆炸丝、激波管壁和真空阴极灯放电等方法获得. 1991 年, Jones 和 Brewster^[14] 用光学多道分析仪收集了铝丝爆炸时 Al 和 H_2O 反应获得的 300—800 nm 光谱, 观察到 Al, AIO 等光谱的存在. 1996 年, 李招宁等^[15] 采用光学多道分析仪收集了氢氧气体爆轰激励下的铝粉快速反应光谱, 从中观察到了 AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁 $\Delta v = 0$ 带系的光谱, 并指出其与通常铝氧化反应的光谱特征不同. 2000 年, 金瑾等^[16] 利用 Al 电极放电产生的 Al 原子与 O_2 反应生成 AIO 自由基, 在超声射流冷却下观测到 AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁的激光诱导荧光激发谱. 2010 年, 彭志敏等^[17] 采用激光点火, 氢氧爆轰驱动加热方式获得 AIO 自由基, 同样利用多通道光学分析仪对光谱进行了分析. 尽管采用上述技术都可以产生 AIO 自由基, 但

* 国家重大科学仪器设备开发专项基金 (批准号: 2011YQ160017) 和国家自然科学基金 (批准号: 51128501) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xyl@mail.hust.edu.cn

这些传统方法均需要提供高能放电或爆炸激波管等装置, 实验装置及过程复杂, 且采集到的谱线大多不全, 不利于深入研究 AIO 分子的内部结构及作用机理. 本文采用 LIBS 技术, 使用 Nd:YAG 超短脉冲激光器作为光源, 在大气环境中激发含量为 99% 的 Al_2O_3 陶瓷片, 简单快速地获得了 AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁的 33 条谱线, 并对其时间演化规律及形成原因等进行了分析.

2 实验装置

LIBS 实验装置如图 1 所示, 主要由激光器、光谱仪和增强型感应电荷耦合器件 (ICCD) 三部分组成. 采用 Nd:YAG 脉冲激光器, 输出波长为 532 nm, 脉冲频率为 10 Hz, 脉冲宽度为 5 ns. 光谱仪为英国 Andor 公司生产的 ME5000 型, 探测波长范围为 200—900 nm, 分辨率 $\lambda/\Delta\lambda = 5000$. 采用 Andor 公司生产的 DH334T 型 ICCD, 像素数为 1024×1024 . 激光器、光谱仪和 ICCD 均采用外触发模式, 通过

数字延时发生器 (DG535 型) 实施同步信号控制.

Nd:YAG 激光器输出脉冲激光, 经 532 nm 反射镜反射后垂直向下, 通过焦距 $f = 150$ mm 的平凸透镜聚焦到 Al_2O_3 陶瓷样品表面, 为防止空气击穿, 焦点位于样品表面下方 4 mm 处. 样品置于电动二维平台上, 以 4 mm/s 的速度作直线往返运动, 避免激光重复烧蚀样品的同一位置^[18]. 等离子体的辐射光经透镜会聚并耦合进入光纤, 传输到光谱仪和 ICCD 进行分光 and 探测. 实验中, ICCD 门控分别采用时间积累和时间分辨两种模式. 时间积累模式主要用于观察特定延迟时间下的 AIO 自由基光谱形态, 为避免等离子产生初期强烈的连续背景噪声对 AIO 自由基特征光谱造成干扰, 设置采集延迟时间为 20 μs , 采集门宽为 30 μs , 增益为 2000. 同时, 为降低能量波动的影响, 光谱信号均连续采集并积累 20 个脉冲. 时间分辨模式主要用于观察 AIO 自由基光谱强度随时间的演化过程, 此模式下, ICCD 采集延迟时间、采集门宽和步长均设置为 1 μs .

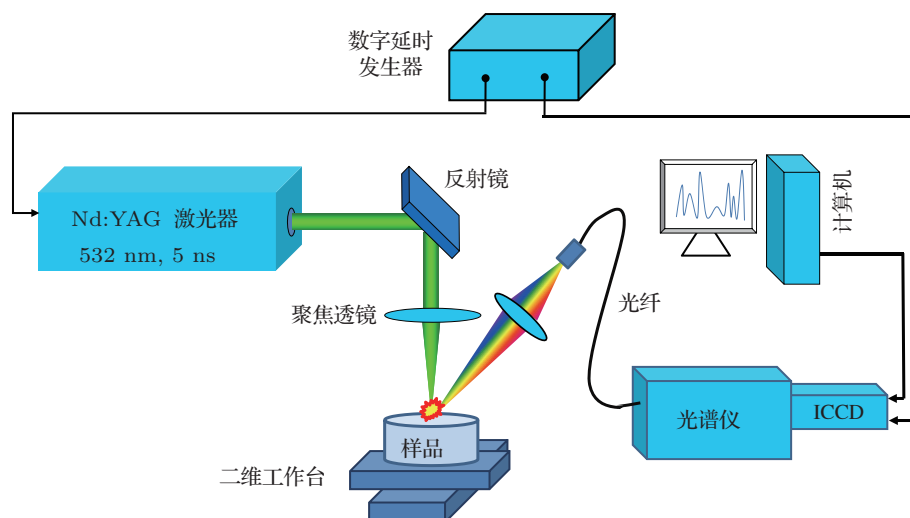


图 1 LIBS 实验装置示意图

3 结果与分析

3.1 AIO 自由基光谱谱线

激光烧蚀 Al_2O_3 陶瓷片产生等离子体, ICCD 门控开关采用时间积累模式, 采集并观测到 AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁的 33 条谱线 ($\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, +3$), 光谱谱线分布如图 2 所示. AIO 自由基共有 21 个电子, 基电子态 X 及第二激发电子态 B 的电子组态分别为 $6\sigma^2 7\sigma 2\pi^4$ 和 $6\sigma 7\sigma^2 2\pi^4$, 电子态对应为 $X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+$ ^[19]. 高温下, AIO 自由基被激

发到高电子态 $B^2\Sigma^+$, 当再次跃迁到基态 $X^2\Sigma^+$ 时就会产生强烈的辐射^[17]. 图 2 中所对应的具体光谱波长及强度如表 1 所列.

3.2 AIO 自由基、Al 原子和离子谱线随时间的演化规律

为进一步了解 AIO 自由基的谱线特性, 比较并分析了 AIO 自由基 (484.21 nm) 谱线、Al 原子 (308.22 nm) 谱线和 Al 离子 (281.62 nm) 谱线强度和信噪比随时间的演化规律, 结果如图 3 所示. 激

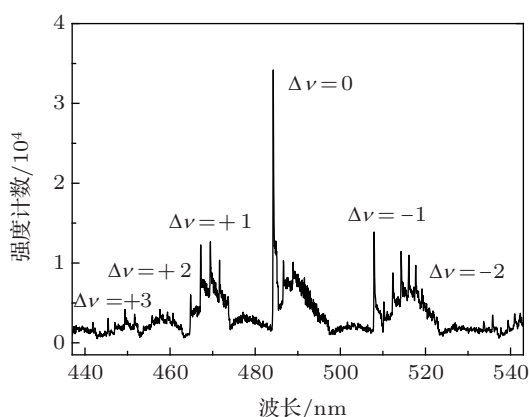


图2 AIO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁光谱

表1 AIO 自由基光谱波长及强度

波长/nm	强度计数	波长/nm	强度计数	波长/nm	强度计数
437.33	2025	473.55	5805	512.33	8778
439.38	2115	475.42	3116	514.29	11460
447.05	2560	484.21	34200	516.08	10991
449.40	4180	486.61	10301	517.74	9711
451.63	3602	488.84	10113	519.21	6770
453.76	2102	491.01	7882	533.69	2688
455.75	3413	492.98	6518	535.81	3475
464.82	6031	494.83	4290	537.74	1899
467.20	12267	496.54	3477	539.48	2693
469.46	12673	507.93	13892	541.05	3636
471.55	10354	510.21	5137	542.43	3710

光输出脉冲能量为 30 mJ, ICCD 门控开关采用时间分辨模式. 从图 3(a) 可以看出, Al 原子和离子谱线强度均随时延呈指数下降趋势, Al 离子谱线在 5 μs , 原子谱线在 40 μs 之后基本消失. 而 AIO 自由基谱线强度从 5 μs 处开始出现并逐渐增大, 在 35 μs 达到最大, 之后开始减小, 一直持续到 80 μs . 产生这些差异的主要原因是 Al 原子、Al 离子与 AIO 自由基的发光机理不同: Al 原子和离子谱线由电子从高能级向低能级跃迁产生, 谱线强度大且寿命短; 而 AIO 自由基谱线则来源于分子的振动和转动, 谱线强度较弱但寿命较长 [20,21]. 图 3(b) 比较了 Al 原子、Al 离子以及 AIO 自由基信噪比随时间的演化规律. 由图 3(b) 可见, Al 离子谱线信噪比在 1 μs 处最大, 原子谱线最大信噪比出现在 2 μs 处, 而 AIO 自由基谱线的信噪比在 45 μs 时达到最大, 且在 10 μs 之前一直较低. Al 离子谱线出现时间最早, 原子谱线次之, AIO 自由基谱线出现时间最晚.

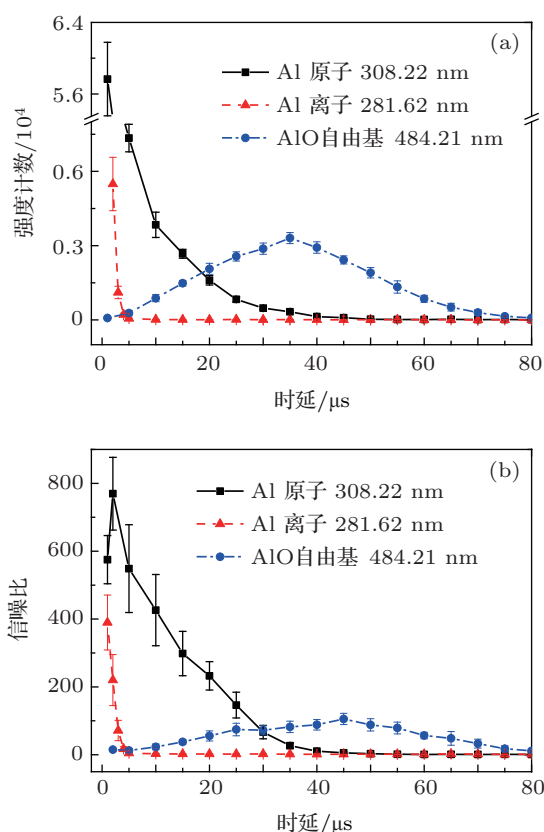


图3 Al 原子、Al 离子和 AIO 自由基谱线强度和信噪比随时间的演化规律 (a) 谱线强度随时间的演化规律; (b) 谱线信噪比随时间的演化规律

3.3 AIO 自由基谱线强度与激光能量的关系

激光与物质相互作用产生等离子体, 等离子体的发射光谱强度与激光输出能量具有密切联系. ICCD 门控采用时间分辨模式, 由于 AIO 自由基谱线在 10 μs 之前信噪比较差, 因此选择采集延迟时间为 10 μs . 分别在激光输出脉冲能量 E 为 10, 20, 30, 50 和 80 mJ 条件下, 获得了 AIO 自由基 (484.21 nm) 谱线强度随时间的演化情况, 结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 同一激光输出能量下, AIO 自由基谱线强度随时延呈先增加后减小的趋势; 当激光输出脉冲能量由 10 mJ 起不断增加时, AIO 自由基谱线强度却逐渐减小, 且最大值出现的时间随激光能量增加而后移. 这是由于 AIO 自由基谱线主要由分子的振动和转动产生, 随激光能量的增加, 烧蚀产生的等离子体温度不断升高, 高温环境对分子键具有破坏作用, 阻碍了 AIO 自由基的形成, 因而导致谱线强度变弱 [22]. 同时, 激光能量越高, 所烧蚀产生的等离子体体积和温度也越大, 等离子体膨胀冷却形成 AIO 自由基所需时间就越长,

以致其光谱强度最大值出现的时间随激光脉冲能量增加而后移^[23].

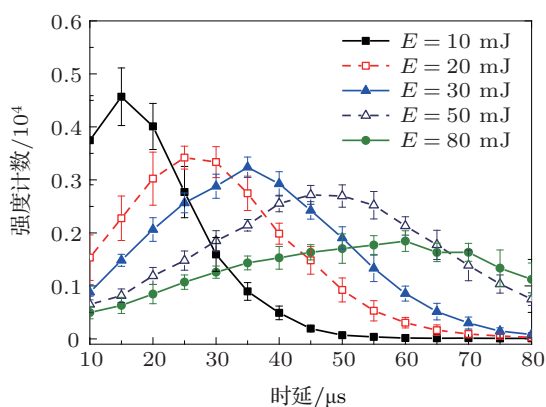
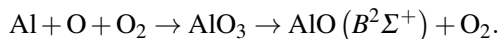


图4 不同激光脉冲能量下 AIO 自由基谱线强度随时延的变化

3.4 AIO 自由基成因分析

关于 AIO 自由基的报道最早可以追溯到 20 世纪 70 年代^[24], 但对于 AIO 自由基 (尤其是材料本身含 O 元素时) 的形成原因仍然不是很明确. 本文通过对比大气环境和氩气环境条件下 Al_2O_3 陶瓷片等离子体的发射光谱, 进一步探索了 AIO 自由基的产生机理. 图 5 为 ICCD 门控开关采用时间积累模式时 Al_2O_3 陶瓷片在空气和氩气环境中的光谱. 从图 5 可以清晰地看到空气环境中 AIO 自由基在 484.21 nm 处的谱线, 而当以 5 L/min 的速度加入保护气体氩气后, 该 AIO 自由基谱线消失. 这表明 B 激发态 AIO 自由基的形成必须有大气中 O_2 的参与, 基体材料中激发产生的 Al 和 O 并不能形成 B 激发态 AIO 自由基. 这一结果可用 1990 年 Kasatani 等^[25] 提出的下列 B 激发态 AIO 自由基的形成过程进行解释:



由此可知, Al 与 O_2 反应只能生成处于基态 ($X^2\Sigma^+$)

的 AIO 自由基, 要获得激发态 ($B^2\Sigma^+$) 的 AIO 自由基, Al 和 O 需要与 O_2 经过二次碰撞, 即产生中间态 AlO_3 的过程, 而且 AlO_3 的持续时间较长^[25]. Kasatani 等的假设不仅说明 O_2 在 AIO 自由基谱线形成过程中具有重要作用, 同时也解释了 AIO 自由基谱线出现时间较晚和持续时间较长的原因. 图 3 的实验结果也恰好证明了这一点.

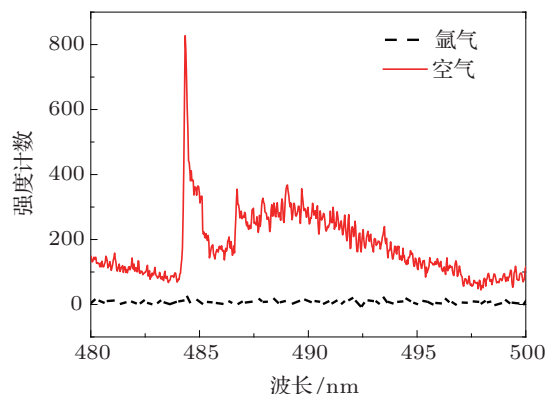


图5 空气与氩气环境中的 AIO 自由基谱线

4 结论

本文采用 LIBS 技术研究了 AIO 自由基的 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁光谱带, 共采集到 AIO 自由基的 33 条谱线, 并对谱线的演化规律及其随激光能量的变化规律进行了全面研究. 实验结果表明, AIO 自由基光谱比 Al 原子和 Al 离子光谱出现时间晚且寿命长. 当激光输出脉冲能量由 10 mJ 起不断增大时, AIO 自由基谱线强度逐渐减小, 且随激光能量的增加谱线强度最大值出现时间发生后移. 由空气和氩气环境下的对比实验可知, 激发态 AIO 自由基的形成必须有 O_2 的参与, 基体材料激发的 Al 和 O 并不能形成激发态 AIO 自由基. 研究表明, LIBS 技术可用于进一步深入研究 AIO 自由基及其他分子谱线.

- [1] Lu C P, Liu W Q, Zhao N J, Liu L T, Chen D, Zhang Y J, Liu J G 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 045206 (in Chinese) [卢翠萍, 刘文清, 赵南京, 刘立拓, 陈东, 张玉钧, 刘建国 2011 物理学报 **60** 045206]
- [2] Nakimana A, Tao H Y, Hao Z Q, Sun C K, Gao X, Lin J Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 014209
- [3] Zhang D C, Ma X W, Zhu X L, Li B, Zu K L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6348 (in Chinese) [张大成, 马新文, 朱小龙, 李斌, 祖凯玲 2008 物理学报 **57** 6348]

- [4] Parigger C G 2013 *Spectrochim. Acta B* **79** 4
- [5] Zhang D C, Ma X W, Wen W Q, Zhang P J, Zhu X L, Li B, Liu H P 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 063202
- [6] Guo L B, Li C M, Hu W, Zhou Y S, Zhang B Y, Cai Z X, Zeng X Y, Lu Y F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 131501
- [7] Abdellatif G, Imam H 2002 *Spectrochim. Acta B* **57** 1155
- [8] Guo L B, Hu W, Zhang B Y, He X N, Li C M, Zhou Y S, Cai Z X, Zeng X Y, Lu Y F 2011 *Opt. Express* **19** 14067

- [9] Portnov A, Rosenwaks S, Bar I 2003 *Appl. Opt.* **42** 2835
- [10] Baudalet M, Boueri M, Yu J, Mao S S, Piscitelli V, Mao X L, Russo R E 2007 *Spectrochim. Acta B* **62** 1329
- [11] Vivien C, Hermann J, Perrone A, Leborgne C B, Luches A 1998 *Appl. Phys.* **31** 1263
- [12] Ma J, Li A, Li C Y 2003 *J. Anhui Normal Univ.* **26** 133 (in Chinese) [马靖, 李昂, 李春燕 2003 安徽师范大学学报 **26** 133]
- [13] Ming D, Fan Q C, Sun W G 2011 *J. Xihua Univ.* **30** 21 (in Chinese) [明东, 樊群超, 孙卫国 2011 西华大学学报 **30** 21]
- [14] Jones M R, Brewster M Q 1991 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **46** 109
- [15] Li Z N, Wang Y G, Hu D, Gou Q Q 1996 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **13** 312 (in Chinese) [李招宁, 王永国, 胡栋, 苟清泉 1996 原子与分子物理学报 **13** 312]
- [16] Jin J, Chen Y, Pei L S, Hu C J, Ma X X, Chen C X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1689 (in Chinese) [金瑾, 陈旸, 裴林森, 胡长进, 马兴孝, 陈从香 2000 物理学报 **49** 1689]
- [17] Peng Z M, Yang Q S, Liu C, Zhu N Y, Jiang Z L 2010 *Spectrosc. Spec. Anal.* **30** 865 (in Chinese) [彭志敏, 杨乾锁, 刘春, 竺乃宜, 姜宗林 2010 光谱学与光谱分析 **30** 865]
- [18] Liu Y H, Chen M, Liu X D, Cui Q Q, Zhao M W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 025203 (in Chinese) [刘月华, 陈明, 刘向东, 崔清强, 赵明文 2013 物理学报 **62** 025203]
- [19] Xiong Y, Chen Y K, Chang X L 1986 *J. Yunnan Univ.* **8** 264 (in Chinese) [熊焯, 陈永康, 长校良 1986 云南大学学报 **8** 264]
- [20] Xu C C, Guo S J 1989 *Atomic and Molecular Spectroscopy* (Dalian: Dalian University of Technology Press) p243 (in Chinese) [许长存, 过巴吉 1989 原子和分子光谱学 (大连: 大连理工大学出版社) 第 243 页]
- [21] Lee S H, Yoh J J 2012 *Appl. Spectrosc.* **66** 107
- [22] Hahn D W, Omenetto N 2012 *Appl. Spectrosc.* **66** 387
- [23] Messaci S A, Kerdja T, Bendib A, Malek S 2005 *Spectrochim. Acta B* **60** 959
- [24] Varenne O, Fournier P G, Fournier J, Boujmaa B, Fake A I, Rostas J, Taieb G 2000 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **171** 259
- [25] Kasatani K, Higashide H, Shinoara H, Sato H 1990 *Chem. Phys. Lett.* **174** 71

Study on the emission spectrum of AlO radical $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ transition using laser-induced breakdown spectroscopy*

Guo Lian-Bo¹⁾ Hao Rong-Fei¹⁾ Hao Zhong-Qi¹⁾ Li Kuo-Hu¹⁾ Shen Meng¹⁾
Ren Zhao²⁾ Li Xiang-You^{1)†} Zeng Xiao-Yan¹⁾

1) (Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (Wuhan New Research and Development Laser Engineering Co., Ltd, Wuhan 430074, China)

(Received 8 June 2013; revised manuscript received 4 August 2013)

Abstract

Based on laser-induced breakdown spectroscopy, a short pulse laser is used to excite Al_2O_3 (content of 99%) ceramic to produce ceramic plasma. The plasma emission spectrum is collected, and 33 spectral lines of AlO radical $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ transition are obtained. The time-resolved AlO radical spectrum and its relationship with laser pulse energy are investigated. The results show that the emission spectrum of AlO radical appears later and lasts longer than those of Al atom and Al ion. With the increase of the laser pulse energy, the spectral intensity of AlO radical decreases and the time when the maximum spectral intensity appears moves backward. Finally, the ceramic plasma produced in air is compared with that produced in Ar environment. The results prove that the formation of AlO radical spectrum has an important relationship with O_2 in air.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy, AlO radical, $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ transition spectral lines

PACS: 42.62.Fi, 52.38.Mf, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.62.224211

* Project supported by the Special Funds of the Major Scientific Instrument Equipment Development of China (Grant No. 2011YQ160017) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51128501).

† Corresponding author. E-mail: xyli@mail.hust.edu.cn