

$^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁的碰撞诱导光谱

张立敏 罗售余 高成岳 李银妹

夏宇兴

(中国科技大学物理系, 230026)

(中国科学院安徽光机所, 230031)

提要:用 441.56 nm CW He-Cd⁺ 激光获得了 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁的碰撞诱导(CI)光谱。光谱分析表明:来自 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53)$ 的碰撞诱导跃迁是 $P(\Delta J = \pm 2)$ 、 $R(\Delta J = \pm 2)$ 、 $Q(\Delta J = \pm 1)$ 。碰撞诱导谱的波数计算值和实验值之间有令人满意的符合。研究了碰撞诱导(CI)伴线和激光诱导荧光(LIF)光谱主线的强度比 ρ 与缓冲气体压强、样品池温度的关系,给出了物理解释。

关键词:碰撞诱导光谱,伴线,强度比

Collision-induced spectra of $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ transition for $^{39}\text{K}_2$

Zhang Limin, Luo Shouyu, Gao Chengyue, Li Yinmei

(University of Science and Technology of China, Hefei)

Xia Yuxing

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

Abstract: The collision-induced spectra of $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ transition for $^{39}\text{K}_2$ was obtained from 441.56nm line of CW He-Cd⁺ laser. The analysis of spectra showed that the collision induced transitions from $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53)$ were $P(\Delta J = +2)$, $R(\Delta J = +2)$, $Q(\Delta J = +1)$. The calculated wave-numbers of collision-induced spectra were in agreement with the experimental values. The intensity ratio of collision-induced satellite lines and LIF parent lines versus buffer gas pressure, temperature of sample cell were studied and the physical interpretation was given.

Key words: collision-induced spectra, satellite lines, intensity ratio.

一、引 言

通过激光诱导荧光(LIF)测量非弹性碰撞是研究分子激发态能级结构、能量转移及碰撞诱导跃迁的有效手段之一。例如测量分子 LIF 光谱的碰撞效应并利用 Stern-Vollmer 关系^[1]可以给出 Na_2 分子 $B^1\Pi_u$ 态的自发辐射寿命和总去活化作用截面。

$^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u$ 态的 LIF 光谱是近年来令人感兴趣的课题之一。1982年 Meiwes 和 Engelke^[2]用 LIF 光谱研究了 420.0~440.0 nm 波长内钾分子束 $C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 带的激发谱,发现了 $C^3\Pi_u$ 态对 $C^1\Pi_u$ 态的微扰。1987年 Milosěvić 等人^[3]用 457.9 nm CW Ar⁺ 单模激光给出了 $C^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ LIF 光谱的转振量子数赋值。本文作者报道了 441.56 nm He-Cd⁺ 激光激发的 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=0\sim 11, J''=52, 54)$ LIF 光谱及强度分析^[4]。本文研究了 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, J''=52, 54)$ LIF 光谱主线附

近的碰撞诱导光谱。对碰撞诱导伴线进行了分析和标识,研究了碰撞诱导伴线和 LIF 光谱主线的强度比 ρ 与缓冲气体压强、样品池温度的关系。这对于获得 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u$ 态的能级结构和弛豫动力学机制是有一定意义的。

二、实验装置

实验装置与论文^[4]中所描述的相同。采用后向收集激光诱导荧光的方案。 $^{39}\text{K}_2$ 分子是在不锈钢热管炉中产生的,加热区 30 cm 长。典型的工作温度是 400°C 左右。在这种温度下钾金属蒸气约含 10^{15} 原子/cm³, 其中约有 1% 的 K_2 分子^[5]。热管炉中充以 4~100 Torr Ar 气作缓冲气体。用 HC-15A 型 CW He-Cd⁺ 激光器(上海激光所) 441.56 nm 激光(线宽 0.2cm^{-1})弱聚焦激发 $^{39}\text{K}_2$ 分子,获得了 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=0\sim 11, J''=52, 54)$ 跃迁的 LIF 光谱^[4]及主线附近的碰撞诱导光谱。LIF 光谱及碰撞诱导伴线用带有 25 Hz 斩波器和锁相放大的 GDM-1000 型双光栅单色仪(民主德国)测量。用 DTW-702 温控仪获得恒定炉温,控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。用 LPE-1A 型数字激光功率能量计(北京物理所)监测激光功率变化,工作过程中功率起伏小于 5%。使用 Kr 灯进行波长定标。使用钨带标准灯进行光谱强度校正。

三、结果与分析

用上述装置获得的 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁的 LIF 光谱和碰撞诱导光谱示于图 1

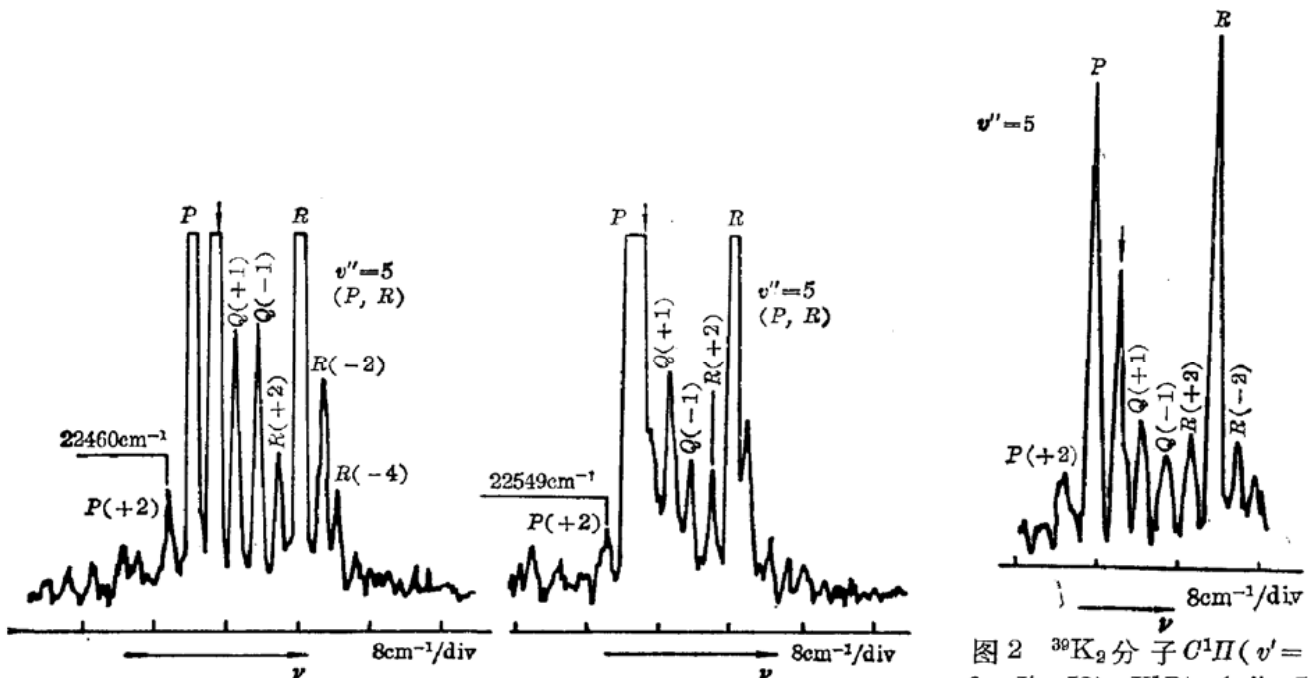


图 1 $^{39}\text{K}_2$ 的 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=4, 5; J''=52, 54)$ LIF 光谱与碰撞诱导伴线

主线高度是图中的 3~4 倍,箭头指示的是 LIF 另一的 Q 支谱线($v'=0, J'=105$)-($v''=3, 4; J''=105$), $T=745\text{K}$, $P_{\text{Ar}}=4\text{Torr}$ (20°C), $P_{\text{激光}}=45\text{MW}$

图 2 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, J''=52, 54)$ LIF 光谱的碰撞诱导伴线

箭头表示($v'=0, J'=105$)-($v''=4, J''=105$)Q 支跃迁谱;
 $T=676\text{K}$, $P_{\text{Ar}}=4\text{Torr}$ (20°C), $P_{\text{激光}}=10\text{MW}$

和图2。表1给出了($v'=0, J'=53$) \rightarrow ($v''=5, J''=52, 54$)LIF光谱主线及碰撞诱导伴线波数的实验测量值。用文献[6~8]给出的分子常数计算出的主线及碰撞诱导伴线的波数值也同时列于表1中。

表1 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ 跃迁的主线及碰撞诱导伴线波数的测量与计算值

$P(\Delta J), Q(\Delta J), R(\Delta J)$ 线来自($v'=0, J'=53+\Delta J$) \rightarrow ($v''=5$)跃迁

$T=745\text{K}, P_{\text{Ar}}=4\text{Torr}(20^\circ\text{C})$

	$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1*}$	$\nu_{\text{cal}}/\text{cm}^{-1**}$
$P(+2)$	22460.2 ± 0.5	22460.4
$P(0)$	22462.8 ± 0.5	22463.0
$P(-2)$	22465.2 ± 0.5	22465.5
$Q(+1)$	22467.4 ± 0.5	22467.8
$Q(-1)$	22469.8 ± 0.5	22470.1
$R(+2)$	22472.2 ± 0.5	22472.6
$R(0)$	22474.6 ± 0.5	22474.8
$R(-2)$	22477.0 ± 0.5	22476.9
$R(-4)$	22478.7 ± 0.5	22479.0

* 小数点后为估计值。 ** $^{39}\text{K}_2$ 的分子常数取自[6~8], $C^1\Pi_u$ 的Te取为 22968cm^{-1} , 略与[6]不同。

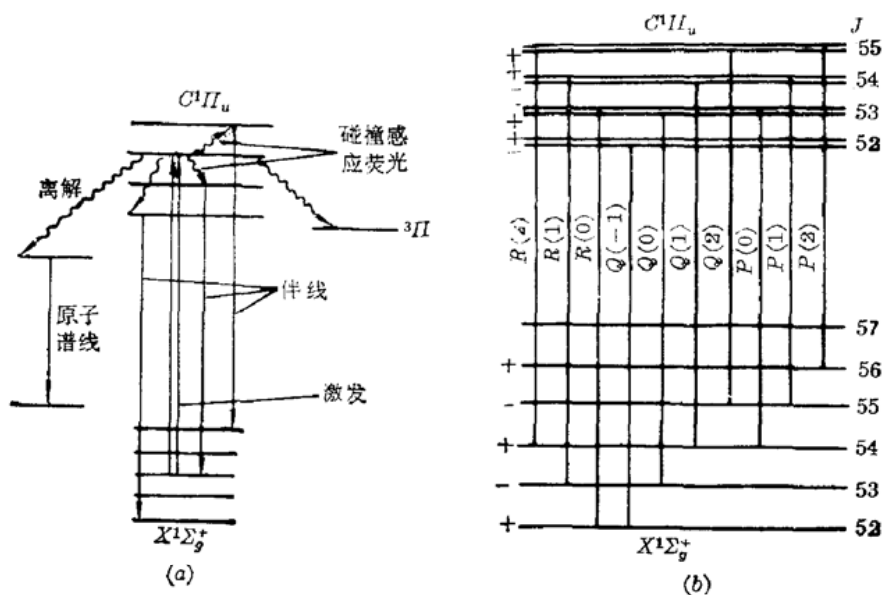


图 3

(a) 碰撞诱导光谱能级简图; (b) 许可跃迁的 A-型双线分裂

碰撞诱导光谱包含着有关非弹性碰撞的总信息。只要分子激发态和基态的分子常数能被精确给出, 主线及伴线的位置就能被准确辨认出。考虑到 $^{39}\text{K}_2$ 分子和 K 原子及 Ar 原子碰撞引起的谱线加宽及测量精度的限制(GDM-1000 双光栅单色仪的极限分辨率为 0.5cm^{-1}), 表1中的波数计算值和实验测量值之间的符合是令人满意的。

图3(a)给出了碰撞诱导荧光光谱的能级示意图。 $^{39}\text{K}_2$ 分子激发态 $C^1\Pi_u(v', J')$ 可以有三个碰撞转移通道: (1)碰撞诱导跃迁, (2)到其它激发态(如 $^3\Pi$ 态)的碰撞诱导转移, (3)碰撞预离解。由于 $C^1\Pi_u$ 态的离解产物是 $4S$ 和 $3D$ 态 K 原子^[8], 而 $3D \rightarrow 4P$ 跃迁原子谱线($\sim 1.18\ \mu\text{m}$)不在我们用的探测器灵敏区, 故没有观察 $3D \rightarrow 4P$ 跃迁。在 17447cm^{-1} 附近观

察到主峰带宽约 5.0 nm 的漫射谱, 它们来自三重态 $2^3\Pi_g \rightarrow 1^3\Sigma_g^+$ 之间的跃迁, $^{39}\text{K}_2$ 分子的 $2^3\Pi_g$ 态是由 $O^1\Pi_u$ 态经过碰撞诱导而布居的^[3]。

碰撞诱导分子跃迁受到选择定则的限制。 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $O^1\Pi_u$ 态每个转动能级都可以分裂为“+”、“-”两个能级(A 型双重分裂), 如图 3(b)所示。光谱选择定则规定只有“+”和“-”可以并合。在碰撞过程中激发态的“+”、“-”符号不变。 P 支激发跃迁($v''=3, J''=54$) \rightarrow ($v'=0, J'=53$)只能到达 $O^1\Pi_u$ 态的“+”能级, 如图 3(b)中的 $P(0)$ 所示。当碰撞诱导跃迁为 $\Delta J = \pm 1$ 时, 由于碰撞前后 A 型分裂“+”、“-”不变, 因而碰撞后的能级 $E(J'+\Delta J)$ 只能和下能级的“-”态并合而产生 Q 支跃迁。正如图 1、2 中所观察到的 $Q(+1)$ 、 $Q(-1)$ 伴线所示。当碰撞诱导跃迁为 $\Delta J = \pm 2$ 时, A 型分裂的“+”、“-”符号在碰撞前后不变, 因此能产生 P 、 R 支跃迁, 如图 1、2 中 $P(\pm 2)$ 、 $R(\pm 2)$ 碰撞诱导伴线所示。从图 1、2 中还可以看到, 对于 $\Delta J > \pm 2$ 的伴线, 强度很弱或观察不到。这和 Na_2 ^[9]的情况类似。原因是积分碰撞截面 σ 随 ΔJ 的增加而迅速变小, 例如 Na_2 情况下 $\Delta J = \pm 4$ 比 $\Delta J = \pm 2$ 的 σ 要低一倍左右。

实验表明, 碰撞诱导伴线强度 I_{nm} 和 LIF 光谱主线强度 I_{ki} 之比 $\rho = I_{nm}/I_{ki}$ 随缓冲气体压强 P_{Ar} 、热管炉温度 T 有明显变化。当 P_{Ar} 增加时 ρ 变大, 如图 4(a)所示。这是因为随着缓冲气体压强的变大, 两次碰撞之间的时间间隔 $T_2 \propto 1/P_{\text{Ar}}$ 将变短^[11], 因而碰撞速率增加引起 I_{nm} 和 ρ 变大; 另一方面, 随着热管炉温度升高, ρ 变小, 如图 4(b)所示。这似乎与温度升高时气体运动速率变快而使碰撞速率变大相矛盾。事实上, 本实验所用的直热管后向收集荧光方案具有使荧光超辐射受激放大的作用。当热管炉温度升高时, K_2 分子数增加^[4]使激发态上有更多的粒子数布居而产生荧光受激放大。按照荧光超辐射放大理论^[10], 这种受激放大将导致受激能级有效寿命的减小, 从而有可能在碰撞诱导跃迁发生之前发射光子, 这就引起了主线的 I_{ki} 的增加和 ρ 的减小。且后一种效应超过了温度升高引起的碰撞速率变大以及伴线的 I_{nm} 和 ρ 增加的影响, 因而 T 升高的总效应是使 ρ 变小。当受激发射变强时, 光谱图显示了更好的信噪比, 如图 1 所示。图 2 给出了较低温度时的碰撞诱导光谱, 此时 $\rho = I_{nm}/I_{ki}$, 显然比图 1 中的相应值大。

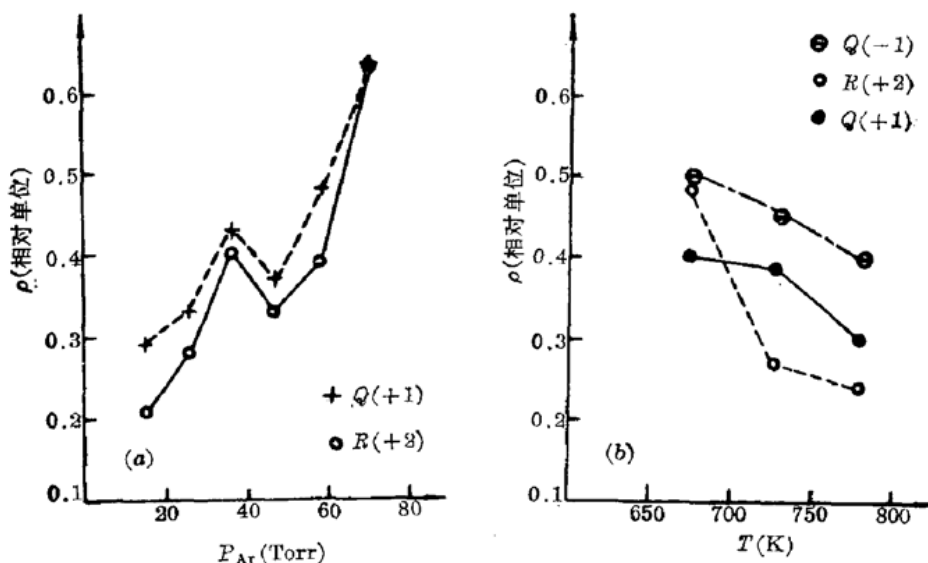


图 4 碰撞诱导伴线与 LIF 主线($v'=0, J'=53$) \rightarrow ($v''=5, J''=52, 54$)的强度比

(a) 与缓冲 Ar 气气压的关系($T=676$ K); (b) 与热管炉温度的关系($P_{\text{Ar}}=86$ Torr)

四、结 论

用 441.56 nm He-Od⁺ 激光激发 ³⁹K₂ 分子可以获得 $O^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ 跃迁的碰撞诱导光谱。用现有分子常数和跃迁选择定则能满意地解释实验得到的碰撞诱导伴线。碰撞诱导伴线和 LIF 光谱主线的强度比 ρ 与缓冲气体压强和热管炉温度有显著依赖关系。用碰撞效应和荧光受激放大可以解释上述变化。通过上述研究可以获得 ³⁹K₂ 分子 $O^1\Pi_u$ 态的能级结构及跃迁动力学、非弹性碰撞反应方面的信息。

感谢楼立人、郭常新两位副教授对本文实验的支持。

参 考 文 献

- 1 W. D. Emmerich, *Laser Spectroscopy* (by Springer-Vorlag Berlin Heidelberg 1981)p. 592, 596, 595
- 2 K. H. Meiwes, F. Engelke, *Chem. Phys. Lett.*, **85**, 409(1982)
- 3 S. Milosévić *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **20**, 2231(1987)
- 4 张立敏 *et al.*, *化学物理*, **2**, 209(1989)
- 5 M. Lapp, L. P. Harris, *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer* **6**, 169(1966)
- 6 F. W. Loomis, R. E. Nushbaum, *Phys. Rev.*, **39**, 89(1932)
- 7 E. W. Robertson, R. F. Barrow, *Proc. Chem. Soc.*, 329(1961)
- 8 A. J. Ross *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **19**, L145(1986)
- 9 T. A. Brunner *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4155(1979)
- 10 固体激光导论编写组, *固体激光导论*(上海人民出版社), 1974, p. 170
- 11 陈仁烈, *统计物理引论*(修正本), (高等教育出版社, 1978), p. 43
- 12 G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand, 3rd Printing, 1953

~~~~~  
(上接第614页)

本项研究工作中得到青岛化工学院谭忠恪教授不少帮助与启示; 在计算最佳有效非线性系数时交通大学谢绳武教授无偿地提供了计算磁盘, 作者在此表示感谢。

#### 参 考 文 献

- 1 F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein, T. E. Gier, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4980(1976)
- 2 A. L. Aleksandrovskii, *et al.*, *Sov. J. Quant. Electr.*, **15**, 885(1985)
- 3 谢发利, 范琦康 *et al.*, *中国激光*, **17**(5), 265(1990)
- 4 T. Y. Fan *et al.*, *Appl. Opt.*, **26**, 2390(1987)