

应用激光诱导荧光方法研究 K_2 漫射带产生的机制

陈金铠 蔡坚勇 柯文新 陈利永 林 是
(福建师范大学物理系, 激光研究所, 实验中心)

提要: 通过比较在氩离子激光器两个较短波长(457.9 nm 和 476.5 nm) 作用下 K_2 所产生的荧光光谱, 讨论 K_2 漫射带产生的另一种可能的机制, 说明钾分子的三重激发态在某种情况下也可作为能量的存贮状态。

关键词: K_2 激光诱导荧光, 漫射带

On the mechanism of K_2 diffusion band produced by LIF

Chen Jinkai, Cai Jianyong, Ke Wenxin, Chen Liyong, Lin Shi

(Laser Research Institute, Department of Physics, Fujian Normal University, Fuzhou)

Abstract: Comparing the LIF spectrum produced by light beams at two wavelengths 457.9 and 476.5 nm of Ar^+ laser, we suggest a new possible mechanism for generating K_2 diffusion band and show that the excited triplet states of K_2 can also be used as an energy reservoir under certain conditions.

Key words: LIF of K_2 , diffusion band

碱金属分子的漫射带产生的机制至今仍然是光谱学中的一个研究课题。人们应用吸收光谱、激光诱导荧光(LIF)、光学-光学双共振(OODR)^[1~4,10]等方法对漫射带进行研究, 不仅使人们了解到漫射带的各种产生机制, 而且也使人们对于分子的三重激发态的势能曲线、位置、形状, 以及它和单重激发态之间的相互作用有了深入的了解。

根据这些研究, 人们发现在吸收光谱中分子的漫射带的形状几乎是固定不变的。而对于LIF情况却由于激发条件和机制的不同, 漫射带的形状可能有很大的差别^[5]。

本文将报道我们用氩离子激光器的 457.9 nm 和 476.5 nm 两条输出谱线, 激发 K_2 时所观察到的漫射带的不同, 讨论了 K_2 三重激发态可能的结构及其特点。

一、实验装置

实验装置如图 1 所示, 泵浦光源是 Ar^+ 激光器单线激光输出, 在 457.9 nm 时最大的输出为 250 mW, 在 476.5 nm 时最大输出为 500 mW, 线宽 ~ 0.008 nm, 稳定度 $\pm 5\%$ 。钾蒸气由一个十字交叉热管炉产生, 内充有十几 mbar 的 Ne(或 He)作为缓冲气体。热管炉工作温度

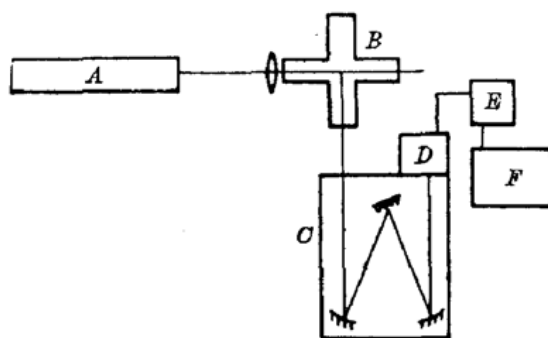


图1 实验装置

A—Ar⁺ 激光器; B—热管炉; C—单色仪; D—PMT; E—放大器; F—记录仪;

在 230~430°C 之间,相应的钾原子蒸气压为 10^{-2} ~7 mbar,钾分子的气压为 10^{-5} ~0.1 mbar 泵浦激光经透镜聚焦进入热管炉中心区,在与泵浦光垂直的方向上由另一聚焦透镜收集荧光,然后射入平面光栅单色仪,单色仪的输入、输出缝宽均为 $160\ \mu\text{m}$,色散后的荧光经 R456 光电倍增管接收,送至 x - y 记录仪记录。

二、结果及讨论

图 2 是热管炉温度为 353°C 时,用 476.5 nm、400 mW 作为泵浦光时所获得的 460.0 nm 以上的荧光光谱,图 3 是在 357°C 时,用 457.9 nm、200 mW 作为泵浦光时所得到的 420.0 nm 以上的荧光光谱。两种情况在 600.0~800.0 nm 范围内均没有接收到任何荧光信号,包括钾原子的 D 双线(766.5 nm 及 769.9 nm),这在一般 LIF 实验中它们都是比较强,易于观察到的谱线。但两种情况下荧光光谱有明显的区别,在 457.9 nm 泵浦下,可以明显地看到存在二部分的荧光光谱。一是 420.0 nm~460.0 nm 范围属于钾分子的 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 的谱带。另一个是以 572.5 nm 为中心的宽带光谱,它就是通常观察到的从 K_2 “单重态与三重态”之间跃迁

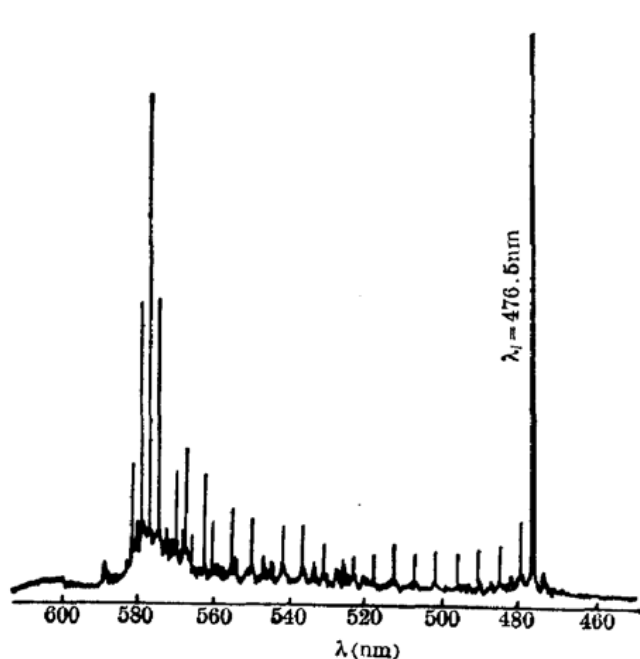


图 2

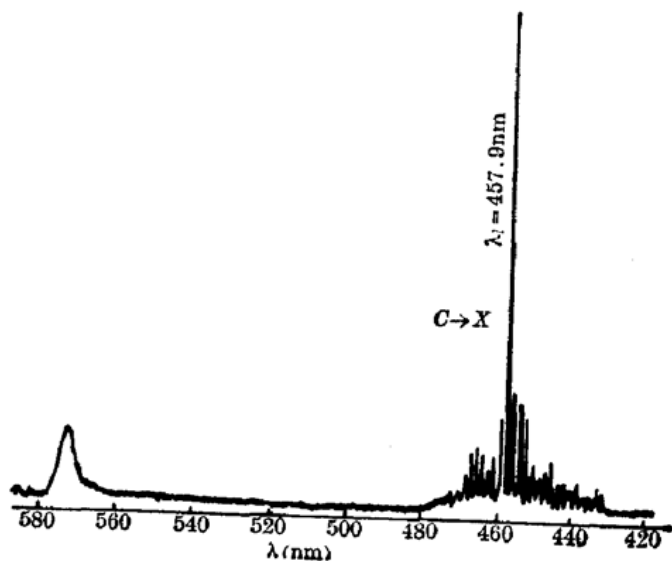


图 3

的漫射带。Ya. P. Klyarinsh 等人^[8]的实验也得到同样的结果。在 476.5 nm 为泵浦光情况时,虽然在 572.5 nm 附近有个类似于上述漫射带的包络存在,但包络的峰值向长波方向移动了,而且这里观察到的主要是一种线系组成的谱带,具有单重态跃迁的特征,但各谱线距离比较宽。

未能观察到钾原子的谱线(包括 D 线)表明在我们的实验条件下所观察到的是一种纯分子的过程,不涉及到原子的激发以及原子与分子之间的碰撞过程,或者至少这些是次要的。而根据 457.9 nm 泵浦光下,漫射带随泵浦功率变化的测量(图 4),看出它们是个单光子过程。此外,按我们所使用的波长是不足以使钾分子从单重的 $X^1\Sigma_g^+$ 态激发到 $C^1\Pi_u$ 态的,也就是说漫射带的产生不太可能和原子的激发以及分子单重态的激发有关。这里应当存在着与已知机制完全不同的另一种漫射带产生的机制。

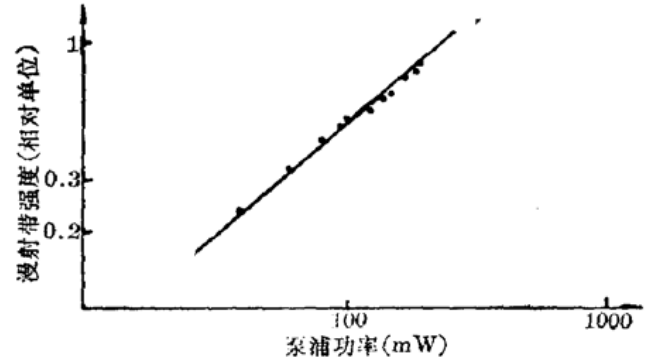


图 4

我们仔细地测量了 457.9 nm 泵浦下漫射带峰值随温度变化的情况,发现它是在较高温度时开始出现($\sim 250^\circ\text{C}$),然后逐渐增大,到 $\sim 380^\circ\text{C}$ 以后又开始快速地减少。由图 5 可见,它和 Na_2 荧光的变化行为十分相似^[9]。我们认为 457.9 nm 泵浦光的激发最大可能是从分子的最低三重排斥态 $X^3\Sigma_u$ 直接使它进入到 $2^3\Pi_g$ 。根据 G. Pichler 和 Konowalow 等人对于碱金属分子势能曲线的理论计算^[3,6,7],我们所涉及的有关单重态和三重态具有如图 6 所示的相对位置,钾分子的最低三重排斥态 $X^3\Sigma_u$ 的势能曲线并非纯粹单调下降的,而是在核间距约为 $8.7a_0$ 的位置上有个小范围的很浅的最小值(深度 $\sim 100\text{ cm}^{-1}$)。在较高的温度下分子可以处于这种三重束缚态,而且由于这种束缚态几乎是空着的,对于光的吸收也可以从这里直接进入

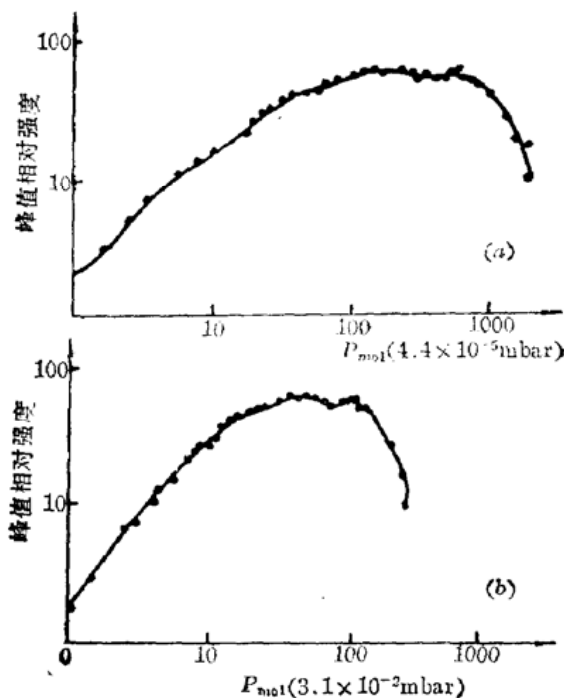


图 5

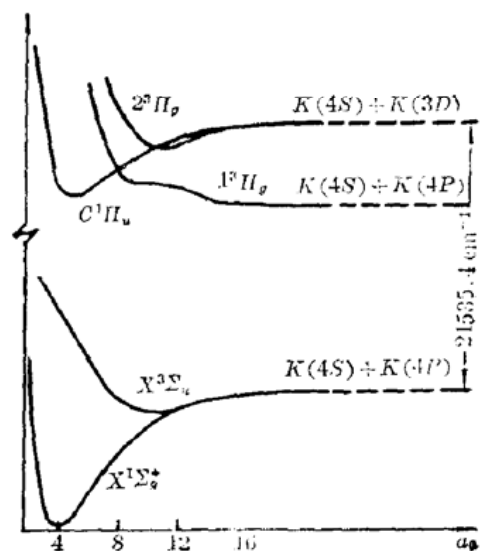


图 6 K_2 的有关势能曲线

到三重激发态 $2^3\Pi_g$, $2^3\Pi_g$ 态由于受到附近的 $1^3\Pi_g$ 态的影响, 同样地也不是一种纯粹单调下降的势能曲线, 而是在 $\sim 10a_0$ 附近有 $\sim 800\text{cm}^{-1}$ 深度的凹陷。它的离解趋向为 $\text{K}(4\text{S}) + \text{K}(3\text{D})$ 原子组合态。这也就是说在一定条件下 $2^3\Pi_g$ 态和单重态一样存在着振转能级结构。G. Pichler 等人^[3]也从实验上证实了这种三重束缚态的存在以及从三重束缚基态直接进行光吸收的过程。他们认为正是由于这种过程使得吸收的漫射带的形状几乎不随温度而发生变化。在我们的实验中也存在着类似的即从三重基态开始的吸收过程, 不过按能量计算, 457.9 nm 的吸收将使 K_2 激发到 $2^3\Pi_g$ 的高振-转激发态, 接近于离解限 $\text{K}(4\text{S}) + \text{K}(3\text{D})$ 。而这恰好也是单重态 $0^1\Pi_u$ 的离解限, 在这个位置上单重态与三重态势能曲线有相互重叠的部分。因此这时 K_2 所处的状态实际上是一种单重与三重的混合态, 也就是说从三重基态开始的 457.9 nm 泵浦结果形成的 K_2 高激发态不是纯粹的三重态, 而是兼有三重、单重态(即 $0^1\Pi_u$ 和 $2^3\Pi_g$ 态)的性质。这种激发的混合态自然存在着向单重低能态及三重低能态跃迁的可能性。这就是我们在 457.9 nm 泵浦时能同时观察到 $0^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g$ 的单重谱带和 $2^3\Pi_g \rightarrow X^3\Sigma_u$ 跃迁产生的漫射带的原因。在这种跃迁中不需要经过原子的参予。已有不少文章报道过碱金属分子的高激发态具有单重和三重混合态的性质^[4, 10, 11]。

对于 476.5 nm 的泵浦, 虽然也是使分子到达 $2^3\Pi_g$ 态, 但却是到达它的较低的振-转能级, 而不是接近离解态(457.9 nm 和 476.5 nm 的差约 800cm^{-1})。所以它不是一种单重与三重混合态, 而是纯粹的三重态。由于该能态只能产生向 $X^3\Sigma_u$ 的跃迁, 即由束缚向束缚, 或束缚向自由的跃迁, 使得产生的荧光是有结构的, 十分相似于单重态的荧光, 这应属于另一种类型的漫射带。

钾分子激发混合态的存在, 不仅揭示了分子中激发能量转移的一种可能通道, 而且预示了在一定条件下, 三重态也有可能作为能量存贮的能级, 这同 F. Engelke 等人^[9]对 Na_2 的实验结果是一致的。

参 考 文 献

- 1 S. Milosevic *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 145(1986)
- 2 G. Picher *et al.*, *J. Phys. B, At. Mol. Phys.*, **16**, 4619(1983)
- 3 M. M. rebbek *et al.*, *J. Phys. B, At. Mol. Phys.*, **4**, 258(1971)
- 4 Li Li, R. W. Field, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3920(1983)
- 5 Li Li, S. F. Rice *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **105**, 344(1984)
- 6 D. D. Konowalow *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **110**, 256(1985)
- 7 D. D. Konowalow *et al.* *Chem. Phys.*, **84**, 463(1984)
- 8 Ya. P. Klyvinsh *et al.*, *Opt. Spectrosc.*, **52**, 376(1982)
- 9 C. Y. R. Wu, *et al.*, *Opt. Commun.*, **48**, 28(1983)
- 10 F. Engelke *et al.*, *Chem. Phys.*, **64**, 231(1982)
- 11 X. B. Xie *et al.*, *Chem. Phys.*, **99**, 337(1985)