

文章编号: 0258-7025(2009)11-2878-04

高位钾分子态之间的碰撞转移

吴红萍 吕磊 刘伟霞 戴康 沈异凡

(新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要 脉冲激光 710 nm 线双光子激发 K_2 基态到高位 ${}^1\Delta_g$ 态, 研究了 $K_2({}^1\Delta_g) + K$ 碰撞转移过程。K 密度由光学吸收法测量。记录不同 K 密度下 ${}^1\Delta_g$ 态发射的时间分辨荧光强度, 得到 ${}^1\Delta_g$ 的有效寿命, 从描绘出的有效寿命的倒数与 K 密度关系直线的斜率得出 ${}^1\Delta_g$ 态总的碰撞猝灭截面为 $(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, 从截距得到其辐射寿命为 $(20 \pm 2) \text{ ns}$ 。测量了 K_2 的 ${}^3\Delta_g \rightarrow 1^3\Sigma_u^+$ 在不同 K 密度下的时间分辨和时间积分荧光强度, 得到了 $K_2({}^1\Delta_g) + K \rightarrow K_2({}^3\Delta_g) + K$ 碰撞转移截面为 $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 。

关键词 光谱学; 激光光谱; 碰撞能量转移; 时间分辨荧光强度; 截面; K_2

中图分类号 O562.5; O562.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093611.2878

Collisional Transfer between High-Lying States of K_2

Wu Hongping Lü Lei Liu Weixia Dai Kang Shen Yifan

(School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China)

Abstract Potassium vapor was irradiated in a glass fluorescence cell with pulses of radiation from an optic parametric oscillator (OPO) laser, populating $K_2({}^1\Delta_g)$ state by two-photon absorption. Energy transfer in $K_2({}^1\Delta_g) + K$ collision is studied by using molecular fluorescence. The K number density was determined by the optical absorption measurement. The decay signal of time-resolved fluorescence from ${}^1\Delta_g \rightarrow 1^3\Sigma_u^+$ transition was monitored. The effective lifetimes of the ${}^1\Delta_g$ state can be resolved. The plot of reciprocal of effective lifetimes of the ${}^1\Delta_g$ state against K densities yielded the slope that indicated the total cross section for deactivation and the intercept that provided the radiative lifetime of the state. The radiative lifetime $(20 \pm 2) \text{ ns}$ is obtained. The cross section for deactivation of the $K_2({}^1\Delta_g)$ molecules by collisions with K is $(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. At the different K densities, the time resolved and the time-integrated intensities of the resulting $K_2({}^3\Delta_g) \rightarrow 1^3\Sigma_u^+$ line were measured. The absolute values for $K_2({}^1\Delta_g) + K \rightarrow K_2({}^3\Delta_g) + K$ collisional transfer cross section has been obtained. The cross section is $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$.

Key words spectroscopy; laser spectroscopy; collisional energy transfer; time-resolved fluorescence; cross section; K_2

1 引 言

激光激发碱蒸气, 产生原子分子激发态, 它们与基态原子分子碰撞, 发生能量转移, 对这种非弹性、非绝热碰撞动力学的研究在理论上具有重要意义^[1,2], 在研制新型激光器及许多现代光学技术中起很大作用^[3,4], 也是产生许多物理现象和化学反应的关键原因^[5~9]。

在碱蒸气中, 激光激发碱分子的基态(单态或三态), 通过双光子吸收容易得到碱分子的高位态(因为碱分子能级十分密集, 失谐量小的中间能级总是存在的)。如果该高位态是预解离的, 则通过预解离得到高位态原子, 如果该高位态是束缚的, 则通过碰撞转移得到分子和原子的高位态。

本文用脉冲 710 nm 线激光双光子激发 K_2 的

收稿日期: 2008-12-08; 收到修改稿日期: 2009-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(10664003)资助项目。

作者简介: 吴红萍(1979—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光光谱方面的研究。E-mail: zdj_qishi@126.com

导师简介: 沈异凡(1944—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事原子分子和激光光谱学等方面的研究。

E-mail: shenyifan01@xju.edu.cn

$1^1 \Sigma_u^+(V=0)$ 态至 $1^1 \Delta_g(V=1)$ 高位态, $1^1 \Delta_g$ 表示 $8^1 \Sigma_u^+$ 或 $4^1 \Pi_g$ 态。它们有几乎相等的电子态能量 $T_e^{[10]}$ 。 $1^1 \Delta_g$ 态与 K 碰撞, 产生 K_2 高位态 $3^1 \Delta_g$, 其中 $3^1 \Delta_g$ 代表 $6^3 \Sigma_g^+$, $4^3 \Pi_g$ 或 $5^3 \Pi_g$ 等, 它们的电子态能量十分靠近, 分别为 28036 cm^{-1} , 28048 cm^{-1} , $28052 \text{ cm}^{-1[10]}$, 且向同一下能级 $1^3 \Sigma_u^+$ 跃迁, 产生的光谱带互相重叠。测量 $1^1 \Delta_g \rightarrow 1^1 \Sigma_u^+$ 及 $3^1 \Delta_g \rightarrow 1^3 \Sigma_u^+$ 的辐射寿命和荧光强度, 可以得到 $1^1 \Delta_g \rightarrow 3^1 \Delta_g$ 的碰撞转移截面。

2 速率方程分析

在图 1 中, $1^1 \Delta_g$, $3^1 \Delta_g$ 态分别用 2, 1 表示, Q_{21} 为过程 $K_2(1^1 \Delta_g) + K \rightarrow K_2(3^1 \Delta_g) + K$ 表示的碰撞转移率, Q_2 , Q_1 为向其他态的碰撞猝灭率, $n_1(t)$, $n_2(t)$ 为粒子数密度, 有速率方程

$$\frac{d}{dt} n_2(t) = -\frac{n_2}{\tau_2} + Q_{12} n_1, \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} n_1(t) = -\frac{n_1}{\tau_1} + Q_{21} n_2, \quad (2)$$

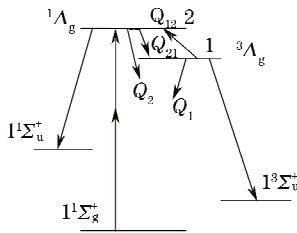


图 1 K_2 能级的布居和去布居过程

Fig. 1 Processes involved in the population and depopulation of K_2 levels

其中 $1/\tau_2 = \Gamma_2 + Q_{21} + Q_2$, $1/\tau_1 = \Gamma_1 + Q_1 + Q_{12}$, Γ_1 , Γ_2 为辐射率。方程(1)中的 $Q_{12} \ll 1/\tau_2$ 可略去(见本文第 4 部分)。脉冲激光瞬时激发 K_2 至 $1^1 \Delta_g$ 态, 在初始条件 $n_2(0) = n$, $n_1(0) = 0$ 下解(1), (2)式得到

$$n_2(t) = n \exp(-t/\tau_2), \quad (3)$$

$$n_1(t) = \frac{Q_{21} n_1 \tau_2}{\tau_2 - \tau_1} [\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_1)], \quad (4)$$

(3) 式为纯指数函数, 在不同 K 密度下, 记录 $1^1 \Delta_g \rightarrow 1^1 \Sigma_u^+$ 的时间分辨荧光强度, 得到不同的有效寿命 τ_2 , 由 Stern-Volmer 方程

$$\frac{1}{\tau_2} = \Gamma_2 + \sigma_2 N v, \quad (5)$$

式中 $\sigma_2 = (Q_2 + Q_{21})/Nv$ 为 $1^1 \Delta_g$ 态总的碰撞转移截面, $v = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ 为碰撞对粒子相对速率, μ 为折合质量, N 为基态 K 原子密度, (5) 式表明 $1/\tau_2$ 与 N 成线性关系, 由直线的斜率得到 σ_2 , 从该直线的截距得到 Γ_2 。

对(3)式积分得到 $1^1 \Delta_g \rightarrow 1^1 \Sigma_u^+$ 的时间积分荧光强度

$$I_2/\epsilon_2 = \Gamma_2 h\nu_2 \int_0^\infty n_2(t) dt = \Gamma_2 h\nu_2 n \tau_2, \quad (6)$$

式中 ϵ 为探测系统光谱响应因子。 K_2 的 $3^1 \Delta_g \rightarrow 1^3 \Sigma_u^+$ 的时间积分荧光强度为

$$I_1/\epsilon_1 = \Gamma_1 h\nu_1 \int_0^\infty n_1(t) dt = \Gamma_1 h\nu_1 Q_{21} n \tau_2 \tau_1 = \Gamma_1 h\nu_1 \sigma_{21} v N n (\Gamma_1 + \sigma_1 v N)^{-1} \tau_2, \quad (7)$$

由(6), (7)二式得到

$$\frac{I_2/\epsilon_2}{I_1/\epsilon_1} = \frac{\Gamma_2 h\nu_2}{\Gamma_1 h\nu_1} \left(\frac{\Gamma_1}{\sigma_{21} v N} + \frac{\sigma_1}{\sigma_{21}} \right), \quad (8)$$

式中的光强比与 $1/Nv$ 成线性关系, 由实验数据分别描绘出光强比随 $1/Nv$ 的变化, 由得到的直线斜率给出 σ_{21} , 由截距确定 σ_1 。

3 实验装置与测量方法

实验装置见图 2, 圆柱形石英玻璃样品池长 8 cm, 内直径为 2 cm, 高温烘烤, 以除去玻璃内部和表面的气体及杂质, 真空度达 10^{-4} Pa 后充入约百毫克的纯 K, 不充任何缓冲气体, 样品池置于可控温的加热炉中, 由电热器加热, 用热电偶测定池温, 温度控制在 $280 \sim 330 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间。K 原子密度由测量 KD_2 线(766.5 nm)蓝翼对白光的吸收得到^[11]

$$N = 2.83 \times 10^{16} \Delta\lambda \sqrt{k}, \quad (9)$$

其 k 为离 D_2 线中心 $\Delta\lambda$ 处的吸收系数。测量方法如下(其装置在图 2 中未画出), 钨带灯发出的白光由单色仪(分辨率 0.1 nm)分光, 得到 766.1 nm 线 ($\Delta\lambda = 0.4 \text{ nm}$), 经 F-P 标准具压窄线宽后通过 K 样品池, 光子计数器分别记录未加热和加热后的光强, 从而得到吸收系数 k , 由(9)式得到 K 密度。

光参量放大器 OPO (Rainb/Nir-D/S 型, 10 mJ) 由 YAG 脉冲激光抽运, OPO 激光波长调至

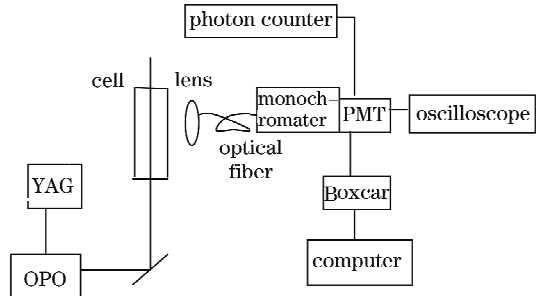


图 2 实验装置图

Fig. 2 Experimental setup

710 nm, 双光子激发 $K_2 [1^1\Sigma_g^+(V''=0)]$ 至 $1^1\Delta_g(V=1)$ 高位态(见图 1), 在实验中探测到了 $1^1\Delta_g \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ (650~654 nm) 发射带, 证实了双光子激发的存在, 因为如果是单光子 $1^1\Sigma_g^+(V''=0) \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 激发, 则由 $1^1\Sigma_u^+$ 发射谱线的波长不会短于 710 nm。

在不同的池温下(即不同的 K 密度下)探测 $1^1\Delta_g \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 感生荧光光谱中 650 nm 线的时间分辨荧光强度, 荧光用透镜收集, 经光纤由单色仪分光, 经光电倍增管(Acton PD471 型, 响应时间 2 ns), 进入 Boxcar 积分平均器(SR280 型), 门宽设为 2 ns, 将时间分辨荧光存储于计算机中。并由光子计数器记录其时间积分荧光强度, 其强度由多次测量求平均得到, 而杂散光及暗计数作为背景扣除。用一个标准钨带灯测量探测系统的光谱响应因子。

单色仪在 400~900 nm 波长范围内扫描, 发现在 480~510 nm 间有较强的荧光发射带, 它们是由 $1^1\Delta_g \rightarrow 3^1\Delta_g$ 碰撞转移后由 $3^1\Delta_g \rightarrow 1^3\Sigma_u^+$ 发射引起的。Boxcar 积分平均器和光子计数器分别记录 484 nm 处的时间分辨和时间积分荧光强度。

4 结果与讨论

池温控制在 280~330 °C 之间, 用白光吸收法测得 K 基态原子密度在 $(0.5 \sim 5) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 之间。脉冲激光 710 nm 线双光子激发 K_2 至 $1^1\Delta_g$ 态, 图 3 为 280 °C 时 $1^1\Delta_g \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 感生荧光 650 nm 线的时间分辨强度, 它为一条指数衰减曲线, 其有效寿命为 19 ns。

在不同的 K 密度下测量 $1^1\Delta_g \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 的有效寿命。由 Stern-Volmer 方程, 有效寿命的倒数与密度 N 成线性关系, 图 4 给出了相应的实验结果, 其 τ_2^{-1} 值为相应 K 密度 N 时多次测量时间分辨荧光强度指数衰减曲线的平均结果, 由该直线的斜率得到 $1^1\Delta_g$ 态总的碰撞猝灭截面为 $(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, 由

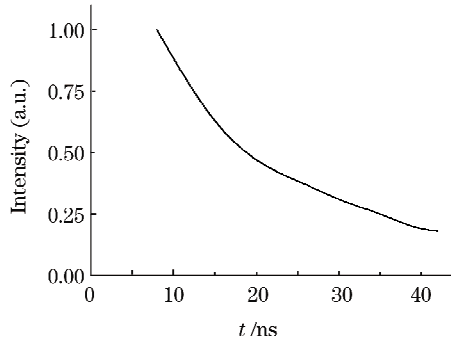


图 3 K_2 $1^1\Delta_g \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 跃迁时间分辨荧光
Fig. 3 Time-resolved fluorescence for the K_2 in the $1^1\Delta_g \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ transition

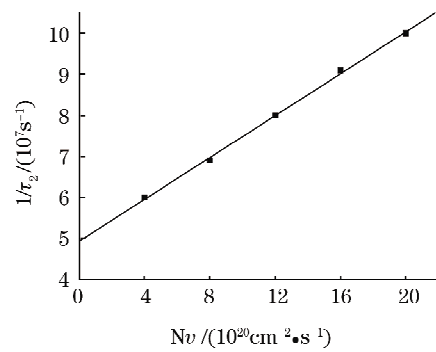


图 4 有效寿命倒数 $1/\tau_2$ 与 Nv 的关系
Fig. 4 Plot of the reciprocal of the effective lifetime τ_2 versus Nv

截距得到辐射寿命 $\tau_2^0 = 1/\Gamma_2 = (20 \pm 2) \text{ ns}$ 。

图 5 为 280 °C 时 K_2 $3^1\Delta_g \rightarrow 1^3\Sigma_u^+$ 转移 484 nm 线荧光的时间分辨荧光强度, 由(4)式, 它应是 2 个指数函数之差。利用由图 3 得到相同温度下的 $\tau_2 = 19 \text{ ns}$, 拟合图 5, 得到 $\tau_1 = (10.0 \pm 1.5) \text{ ns}$ 。改变池温, 用与前面相同的方法得到 $\sigma_1^{\text{ev}} = (2.5 \pm 0.5) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, $\tau_1^0 = 1/\Gamma = (16.0 \pm 3.2) \text{ ns}$, 见图 6。 σ_1^{ev} 表示用时间分辨荧光得到的 $3^1\Delta_g$ 态的总的碰撞猝灭截面。

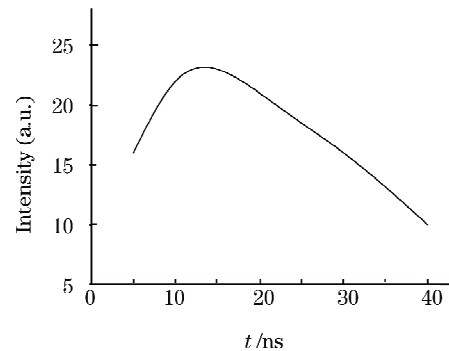


图 5 K_2 $3^1\Delta_g \rightarrow 1^3\Sigma_u^+$ 跃迁时间分辨光谱
Fig. 5 Time-resolved fluorescence for the K_2 in the $3^1\Delta_g \rightarrow 1^3\Sigma_u^+$ transition

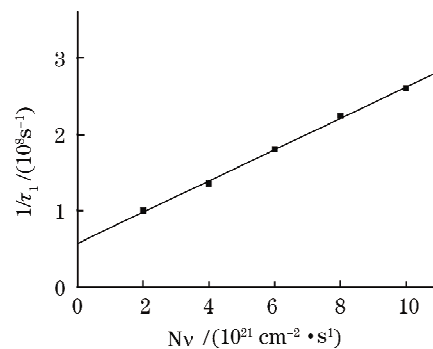


图 6 有效寿命倒数 $1/\tau_1$ 与 Nv 的关系
Fig. 6 Plot of the reciprocal of the effective lifetime τ_1 versus Nv

图 7 描绘出 $(I_2/\varepsilon_2)/(I_1/\varepsilon_1)$ 与 K 密度的关系。由 (8) 式, 光强比与 $(N\nu)^{-1}$ 成线性关系。结果也表明成线性关系, 由图中直线的斜率和截距得到 $\sigma_{21} = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 和 $\sigma_{11}^{\text{int}} = (2.1 \pm 0.7) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, σ_{11}^{int} 表示用时间积分强度得到的 $^3\Lambda_g$ 态的总的碰撞猝灭截面。

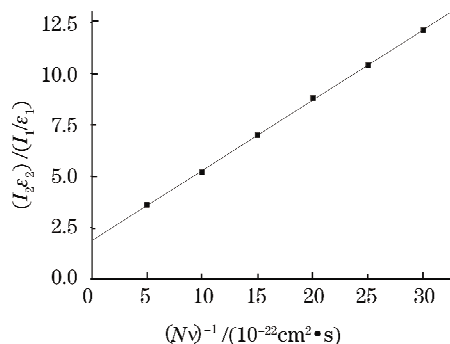


图 7 光强比 $(I_2/\varepsilon_2)/(I_1/\varepsilon_1)$ 与 $(N\nu)^{-1}$ 的关系

Fig. 7 Plot of the observed ratio $(I_2/\varepsilon_2)/(I_1/\varepsilon_1)$ versus $(N\nu)^{-1}$

σ_{21} 和 σ_{11} 的误差由 (8) 式得到, 光强比测量有 8% 的误差 (误差为标准差, 下同)。光谱响应因子误差为 5%, Γ_1 与 Γ_2 误差由本文测得, 各为 20% 和 10%。基态原子密度测量的误差为 8%, 故 σ_{21} 的误差为 26%, 而 σ_{11}^{int} 的误差要大一些, 它是由 σ_{21} 的误差外插到 $(N\nu)^{-1} \rightarrow 0$ 得到的, 为 30%。从 σ_{11}^{int} 和 σ_{11}^{int} 的实验结果可以看出, 用 2 种方法得到的数值相符。说明实验方法的自洽性。文献 [11] 中利用了 710~750 nm 脉冲双光子吸收, 得到 $K_2(2^3\Pi_g)$ 态的自然辐射寿命为 $(18 \pm 2) \text{ ns}$, 而 $2^3\Pi_g$ 态的总的碰撞截面为 $1.04 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, 与本文得到的 $K_2(^3\Lambda_g)$ 的结果在误差范围内基本相符。至于 $^1\Lambda_g \rightarrow ^3\Lambda_g$ 转移截面作者未见有其他文献报道。

从 $(\sigma_{21}/\sigma_{12}) \sim \exp(\Delta E/kT)$, 可由 σ_{21} 估算出 σ_{12} , 其中 ΔE 为 $^1\Lambda_g$ 与 $^3\Lambda_g$ 能级差约 120 cm^{-1} , 得到 $\sigma_{12} \approx 8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, 在本实验 K 密度条件下 $Q_{12} \ll \tau_{12}$ 成立, 故 (1) 式中 Q_{12} 可略去。

在本实验中, 还存在激发态 K_2 与基态 K_2 , 激发态 K_2 与激发态 K 原子以及激发态 K 原子之间的碰撞转移。事实上, 当继续增加池温, 即增加 K 原子密度时, 发现图 7 中的直线发生弯曲, 但在本实验温度范围内, 直线关系是成立的, 其他转移过程可略去。

5 结 论

利用双光子吸收, 通过探测时间分辨与时间积分荧光强度, 得到了 $K_2(^1\Lambda_g \rightarrow ^3\Lambda_g)$ 的碰撞转移截面为 $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 。本文的方法可利用到研究其他碱分子激发态与碱原子, 分子的碰撞传能中。

参 考 文 献

- 1 K. Orlovsky, V. Grushersky, A. Ekers. Theoretical study of energy transfer in $\text{Rb}(7s) + \text{Rb}(5s)$ and $\text{Rb}(5D) + \text{Rb}(5s)$ collisions[J]. *Eur. Phys. J.*, 2000, **D12**: 133~146
- 2 C. Figl, R. Goldstein, J. Grosser. Nonadiabatic transitions in the exit channel of atom-molecule collisions; fine-structure branching in $\text{Na} + \text{N}_2$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**(22): 11068~11072
- 3 D. Pappas, N. C. Pixley, O. I. Matveev *et al.*. A cesium resonance fluorescence imaging monochromator [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **191**: 263~269
- 4 N. C. Pixley, T. L. Correll, D. Pappas *et al.*, Moving object detection using a cesium resonance fluorescence monochromator [J]. *Opt. Commun.*, 2003, **219**: 27~31
- 5 Chen Jie, Bai Zhen'ao, Zhao Yikun *et al.*. Measurement and evaluation of $\text{Rb}(5P_{3/2})$ level effective radiative rate in the vapor mixed Ar and N_2 [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(6): 907~910
陈洁, 白振杳, 赵亿坤等. $\text{Rb} + (\text{Ar}, \text{N}_2)$ 混合蒸气中 $5P_{3/2}$ 能级有效辐射率的计算与测量 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(6): 907~910
- 6 Q. Wang, Y. F. Shen, K. Dai. Rate coefficients measurement for the energy-pooling collision. $\text{Cs}(5D) + \text{Cs}(5D) \rightarrow \text{Cs}(6S) + \text{Cs}(nl = 9D, 11S, 7F)$ [J]. *Opt. Commun.*, 2008, **281**: 2112~2118
- 7 Zhang Yan-wen, Wan Hongfei, Cui Xiuhua *et al.*. Excitation transfer in $\text{Rb}(5D-5S) + \text{He}, \text{Ar}, \text{H}_2$ collision [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2009~2013
张岩文, 万鸿飞, 崔秀花等. $\text{Rb}(5D-5S) - \text{He}, \text{Ar}, \text{H}_2$ 的碰撞能量转移 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2009~2013
- 8 Jin Liu, Kang Dai, Shen Yifan. Collisional broadening of some $2^1\Delta_g \leftarrow B^1\Pi_u$ lines in Na_2 molecules by optical-optical double resonance spectroscopy [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(7): 376~378
- 9 Yifan Shen, Kang Dai, Baoxia Mu *et al.*. Energy-pooling collisions in Rb-Cs vapor mixture $\text{Rb}(5P_j) + \text{Cs}(6P_{3/2}) \rightarrow \text{Rb}(5S_{1/2}) + \text{Cs}(nlJ')$ [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(10): 501~504
- 10 S. Magnier, Ph. Millie'. Potential curves for the ground and numerous highly excited electronic states of K_2 and NaK [J]. *Phys. Rev.*, 1996, **54**(1): 204~218
- 11 Wang Gang, Jia Suotang. Accompany collisionan energy transfer in generating diffuse band of K_2 [J]. *Chinese J. At. Mol. Phys.*, 1995, **12**(3): 299~304
王纲, 贾锁堂. 产生 K 分子扩散带辐射的碰撞传能研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 1995, **12**(3): 299~304