

文章编号: 0258-7025(2009)08-2009-05

Rb(5D-7S)-He, Ar, H₂ 的碰撞能量转移

张岩文^{1,2} 万鸿飞¹ 崔秀花¹ 戴康¹ 吕磊¹ 王睿¹ 沈异凡¹

(¹ 新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046; ² 石河子大学师院物理系, 新疆 石河子 832000)

摘要 在样品池条件下, 利用原子荧光光谱方法, 测量了 Rb(5D)-He, Ar, H₂ 碰撞中 5D→7S 的激发能量转移截面。获得的荧光包括由激发态产生的直接荧光部分和由于碰撞布居态而产生的敏化荧光部分。在不同的猝灭气体压强下, 测量了相关的两部分荧光的相对荧光强度, 得到了 Rb(5D) 与 He, Ar 和 H₂ 碰撞的 5D→7S 转移截面分别为 $(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ 和 $(8.3 \pm 2.1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。同时确定了 Rb(7S) 与 He, Ar 和 H₂ 的碰撞猝灭速率系数。7S 态与 H₂ 的碰撞猝灭速率系数 $1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 比 Rb(7S) 与 He, Ar 的大得多, 它是反应与非反应速率系数之和, 利用实验数据确定 Rb(7S) 与 H₂ 的反应截面为 $(1.0 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, Rb(5D) 与 H₂ 反应截面为 $(7.1 \pm 2.9) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。Rb(7S) 与 H₂ 的反应活性大于 Rb(5D)。

关键词 激光光谱; 碰撞能量转移; 荧光; 截面; Rb-He, Ar, H₂

中图分类号 O562.3; O562.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093608.2009

Excitation Transfer in Rb(5D-7S)-He, Ar, H₂ Collisions

Zhang Yanwen^{1,2} Wan Hongfei¹ Cui Xiuhua¹ Dai Kang¹ Lü Lei¹
Wang Rui¹ Shen Yifan¹

(¹ School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China)
(² Department of Physics, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832000, China)

Abstract Cross sections for 5D→7S transfer in Rb, induced by collisions with He, Ar atoms, and H₂ molecules, respectively, are determined by using methods of atomic fluorescence in a glass fluorescence cell. The resulting fluorescence includes a direct component arising from the optically excited state and a sensitized component due to the collisionally populated state. Measurement of relative intensities of the two components in relation with different quenching gas pressures yields the cross sections of $\sigma(5D-7S)$ of $(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, and $(8.3 \pm 2.1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ for He, Ar, and H₂, respectively. Cross sections for the effective quenching of the 7S state are also determined. The total quenching rate coefficient out of the 7S state is much larger for H₂ ($1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) than for He and Ar. And the coefficient corresponds to the reaction and nonreactive energy transfer. We determine the cross section of $(1.0 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ for reaction of Rb(7S) with H₂ by experiment. And the cross section of $(7.1 \pm 2.9) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ for reaction of Rb(5D) with H₂ is obtained. The relative reactivity with H₂ is in an order of Rb(7S) > Rb(5D).

Key words laser spectroscopy; collisional energy transfer; fluorescence; cross section; Rb-He, Ar, H₂

1 引言

激发态原子分子之间的碰撞能量转移, 由于涉及到多种学科, 在应用和理论研究方面有广阔前景, 一直受到国内外许多作者的兴趣和关注^[1-5], 特别是脉冲调频激光器的应用, 使原子、分子与光物理研究进入了一个新的时代。利用高的功率密度和宽的

调谐频率, 使原子分子的非弹性非绝热碰撞研究成为一个特别活跃的领域^[6-10]。

2 速率方程分析

本文研究在样品池条件下, 双光子激发 Rb 基态原子到 Rb(5D) 态, 5D 态原子与 He, Ar 及 H₂

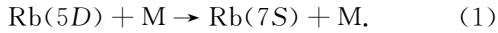
收稿日期: 2008-05-13; 收到修改稿日期: 2008-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(10664003)资助项目。

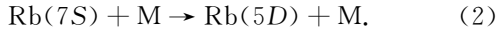
作者简介: 张岩文(1979-), 男, 硕士研究生, 主要从事激光光谱方面的研究。E-mail: zyw1879@tom.com

导师简介: 沈异凡(1944-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光光谱方面的研究。E-mail: shenyifan01@xju.edu.cn

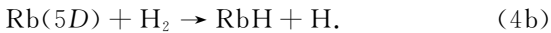
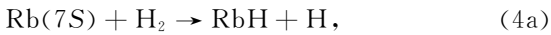
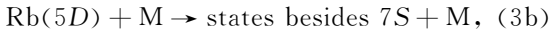
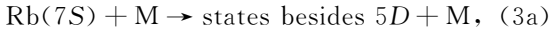
分子(用 M 表示, $M=He, Ar, H_2$)的碰撞能量转移过程。Rb ($5D$) 与 Rb ($7S$) 最靠近, 相距约 600 cm^{-1} , 因此有过程:



由(1)式产生的 $7S$ 原子发生 $7S \rightarrow 5D$ 的转移即(1)式的逆过程:



另外, 还发生以下的碰撞猝灭:



(4)式为 $7S, 5D$ 与 H_2 的反应过程, 因 RbH 分子基态的解离能^[11] 比 H_2 基态的解离能约小 19600 cm^{-1} , 因此(4)式为吸热过程, 而 Rb 的 $5D$ 与 $7S$ 态位于 $5S$ 以上 25709 cm^{-1} 和 26319 cm^{-1} 。故从能量平衡观点看, 过程(4)可以进行, 因为过程(4)是与过程(2)和(3)同时发生的。故在测量 $5D, 7S$ 与 H_2 的反应截面时, 要考虑过程(2)和(3)的影响。

激光双光子激发 Rb($5S$) 基态原子至 Rb($5D$) 态, 见图1。用 $0, 1, 2, 3, 4$ 分别表示 Rb 原子的

$5S_{1/2}, 5P_{1/2}, 5P_{3/2}, 5D, 7S_{1/2}$ 能级, R_{34} 和 R_{43} 分别表示 $5D$ 与 $7S$ 之间的碰撞转移率, Γ 为自然辐射率, Q 为碰撞猝灭率, $n(t)$ 为粒子数密度。有速率方程

$$\frac{dn_3(t)}{dt} = -(\Gamma_3 + R_{34} + Q_3)n_3(t) + R_{43}n_4(t), \quad (5)$$

$$\frac{dn_4(t)}{dt} = -(\Gamma_4 + R_{43} + Q_4)n_4(t) + R_{34}n_3(t). \quad (6)$$

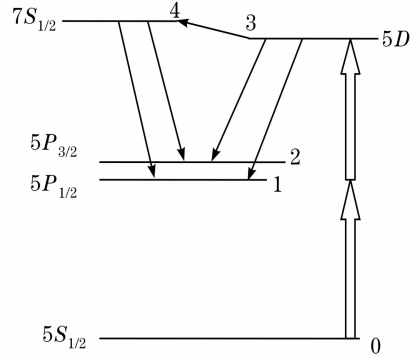


图1 Rb 原子碰撞转移及跃迁图

Fig. 1 Energy levels of Rb and corresponding transition

在 $n_3(0) = n, n_4(0) = 0$ 的初始条件下求解(5)和(6)式得到

$$n_3(t) = \frac{n}{\omega_+ - \omega_-} \{ [(\Gamma_4 + R_{43} + Q_4) - \omega_-] e^{-\omega_- t} + [\omega_+ - (\Gamma_4 + R_{43} + Q_4)] e^{-\omega_+ t} \}, \quad (7)$$

$$n_4(t) = \frac{nR_{34}}{\omega_+ - \omega_-} (e^{-\omega_- t} - e^{-\omega_+ t}), \quad (8)$$

其中 $\omega_{\pm} = \frac{1}{2} [(\Gamma_4 + Q_4) + (\Gamma_3 + Q_3) + R_{43} + R_{34}] \pm$

$$\{ [(\Gamma_4 + Q_4) - (\Gamma_3 + Q_3)]^2 + 2(R_{43} - R_{34}) [(\Gamma_4 + Q_4) - (\Gamma_3 + Q_3)] + (R_{43} + R_{34})^2 \}^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

由 $n_3(t), n_4(t)$ 产生的时间积分荧光光强分别为

$$\frac{I_{32}}{\epsilon_{32}} = \int_0^{\infty} \Gamma_{32} h\nu_{32} n_3(t) dt = \Gamma_{32} h\nu_{32} \frac{n}{\omega_+ - \omega_-} (\Gamma_4 + Q_4 + R_{43}), \quad (10)$$

$$\frac{I_{41}}{\epsilon_{41}} = \int_0^{\infty} \Gamma_{41} h\nu_{41} n_4(t) dt = \Gamma_{41} h\nu_{41} \frac{nR_{34}}{\omega_+ - \omega_-}, \quad (11)$$

其中 ϵ 为探测系统光谱响应因子, 时间积分光强比为

$$R = \frac{I_{32}/\epsilon_{32}}{I_{41}/\epsilon_{41}} = \frac{\Gamma_{32}\lambda_{41}}{\Gamma_{41}\lambda_{32}} \left(\frac{\Gamma_4}{k_{34}N} + \frac{k_4 + k_{43}}{k_{34}} \right), \quad (12)$$

式中 N 为 He, Ar 或 H_2 分子密度, $k_{34} = R_{34}/N$ 为碰撞转移速率系数, $k_4 = Q_4/N$ 为碰撞猝灭速率系数。 $\lambda_{41} = 728\text{ nm}, \lambda_{32} = 776\text{ nm}, \Gamma_{41} = 7.0 \times 10^6\text{ s}^{-1}, \Gamma_{32} = 2.7 \times 10^6\text{ s}^{-1}$ ^[6], $\Gamma_4 = 1.14 \times 10^7\text{ s}^{-1}$ ^[12]。并利用细致平衡原理, 有

$$k_{34} = k_{43} \frac{2L_4 + 1}{2L_3 + 1} \exp \left[-\frac{(E_4 - E_3)}{kT} \right]. \quad (13)$$

本实验中 $L_3 = 2, L_4 = 0, E_4 - E_3 = 610\text{ cm}^{-1}, T = 353\text{ K}$, 从(12)式得到

$$R = \frac{4.1 \times 10^6}{k_{34}N} + \frac{0.36k_4 + 21.6k_{34}}{k_{34}}, \quad (14)$$

(14)式表明光强比 R 与 $1/N$ 成线性关系。从实验结果描绘出的直线斜率得到 k_{34} , 从该直线的截距得到 k_4 。再由 $7S \rightarrow 5P_{1/2}$ 光强随 H₂ 或 (He) 密度的关系, 由(11)式得到 k_3 。

3 实验装置与测量方法

实验装置如图 2, 玻璃样品池长 15 cm, 内直径 2.5 cm, 高温烘烤, 以除去玻璃内或表面的气体和杂质。真空度 10^{-4} Pa 后充入近百毫克的纯 Rb, 样品池由一根细管与真空及气体充入系统连接, 可按要求分别充入不同气压的 He, Ar 与 H₂。将样品池置于加热炉中, 用加热器加热, 由热电偶测定池温。

光参量放大器 (OPO) (RAINB/NIR-D/S 型, 100 mJ) 由 YAG 脉冲激光抽运, 将 OPO (抽运激光) 波长调至 778 nm, 激光通过样品池中轴线, 双光子激发 Rb 原子基态到 Rb(5D) 态, 通过碰撞传能 [即过程(1)] 产生 Rb(7S) 态。

在与激光束垂直方向用光纤由光学多道分析仪 (OMA) (INS-300-122B 型) 同时探测 $7S \rightarrow 5P_{1/2}$

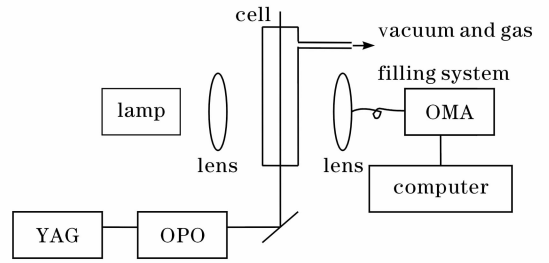


图 2 实验装置

Fig. 2 Experimental setup

(728 nm) 及 $5D \rightarrow 5P_{3/2}$ (776 nm) 荧光光强, 积分时间 100 ms。用一个标准钨带灯测量探测系统的光谱响应, 杂散光及暗记数作为背景扣除。

4 结果与讨论

对于 Rb-He, Ar, H₂ 碰撞, 池温均保持在 353 K。Rb 原子密度约为 $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [13]。激光双光子激发 Rb(5S) 到 Rb(5D) 态。在不同的气压下分别同时测量 $5D \rightarrow 5P_{3/2}$ (776 nm) 与 $7S \rightarrow 5P_{1/2}$

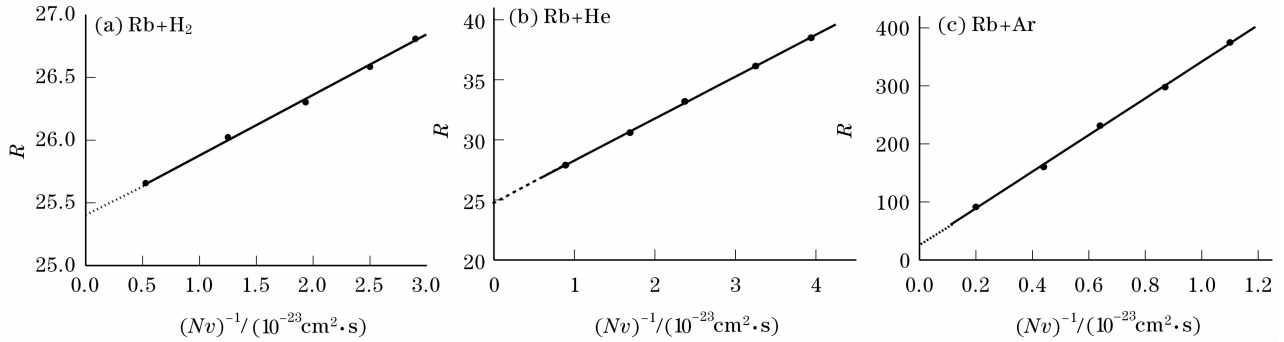


图 3 荧光强度比 R 与 $(Nv)^{-1}$ 的关系

Fig. 3 Observed intensities ratios of R to $(Nv)^{-1}$

(728 nm) 的时间积分荧光强度比 R 。气压范围 666.61~3333.05 Pa, 结果见图 3。由图中直线的斜率得到 k_{34} , 从其截距得到 k_4 , 见表 1。

表 1 5D-7S 碰撞转移速率系数

Table 1 Rate coefficients for 5D-7S energy transfer in collisions with the gases

Collision partners	$k_{34}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{43}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_4/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
Rb-H ₂	1.6×10^{-11}	9.8×10^{-10}	1.7×10^{-10}
Rb-He	1.6×10^{-12}	9.8×10^{-11}	1.5×10^{-11}
Rb-Ar	7.1×10^{-14}	4.2×10^{-12}	5.4×10^{-13}

对于 Rb-He, Ar 碰撞, 只可能发生非反应碰撞

能量转移过程。表 1 中的 k_4 (He, Ar) 只含由(3)式表示的非反应过程, 而对于 Rb-H₂ 碰撞, 反应猝灭在其中起很大的作用, k_4 (H₂) 中含有反应碰撞速率系数 k_4^r (H₂) [过程(4)] 和非反应碰撞速率系数 k_4^w (H₂) [过程(3)]。为了把这 2 个过程的速率系数分开, 假设 k_{43} (He)/ k_{43} (H₂) = k_4 (He)/ k_4^w (H₂) 关系成立, 即假设在 He 和 H₂ 情况下, Rb(7S) 态到 7D 态能级的碰撞转移速率系数之比与向其他 Rb 原子能级的速率系数之比 (均为非反应转移) 是相等的。由表 1 中的数据可以得到 Rb(7S)-H₂ 非反应碰撞速率系数为 k_4^w (H₂) = $1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 由此得到过程(4)的反应碰撞速率系数为 k_4^r (H₂) = $2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

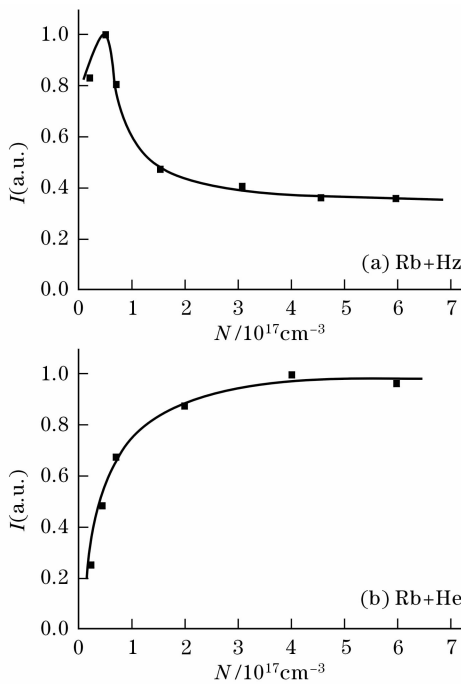
图 4 转移 $7S \rightarrow 5P_{1/2}$ 积分荧光强度与密度的关系

Fig. 4 Dependence on densities of the integrated fluorescence monitored at the $7S \rightarrow 5P_{1/2}$

图 4 给出了 $7S \rightarrow 5P_{1/2}$ 时间积分的相对荧光强

度与 H_2 (或 He) 密度的关系。将表 1 中的数值代入 (11) 式 $\omega_+ \omega_-$ 中, 将它与图 4 中的曲线拟合, 分别得到 $k_3 = 4.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (对于 $Rb + H_2$) 和 $3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (对于 $Rb + He$)。利用与处理 k_4 相同的方法, 得到过程 (4b) 即 $Rb(5D)$ 与 H_2 的反应碰撞速率系数为 $1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

实验结果的误差可以从 (12), (14) 式分析得到。原子荧光光强比误差为 15%, 主要由于敏化转移荧光较弱, H_2, He, Ar 的气压约有 5% 的误差, Γ_4 有 10% 的误差^[12], 而 Γ_{32}/Γ_{41} 的误差约有 15%, 加上光谱探测率 10% 的误差, 故得到 k_{34} 的误差为 25%。 k_4 的误差要大一些, 它是由 k_{34} 及将直线外推二者引起的, 误差为 30%, 而 $k'_4(H_2)$ 的误差由 k_{34} 和 k_4 引起, 为 40%。

截面值由 $k = \sigma \bar{v}$ 得到, $\bar{v} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ 为碰撞粒子的平均相对速率, μ 为碰撞对粒子的折合质量, k 为玻尔兹曼常数, T 为混合蒸气的绝对温度, $T = 353 \text{ K}$, 故 $\bar{v}_{Rb-H_2} = 1.96 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\bar{v}_{Rb-He} = 1.40 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\bar{v}_{Rb-Ar} = 5.26 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在表 2 中列出了相应的截面值。

表 2 本实验得到的截面值

Table 2 Cross sections obtained in experiment

	$\sigma_{34} / \text{cm}^2$	$\sigma_{43} / \text{cm}^2$	σ_4^w / cm^2	σ_4' / cm^2	σ_3^w / cm^2	σ_3' / cm^2
Rb- H_2	$(8.3 \pm 2.1) \times 10^{-17}$	$(5.0 \pm 1.3) \times 10^{-15}$	$(8.8 \pm 2.6) \times 10^{-16}$	$(1.0 \pm 0.4) \times 10^{-16}$	$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-16}$	$(7.1 \pm 2.9) \times 10^{-17}$
Rb- He	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-17}$	$(7.0 \pm 1.8) \times 10^{-16}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-16}$		$(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-17}$	
Rb- Ar	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-18}$	$(7.9 \pm 2.0) \times 10^{-17}$	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-17}$			

5 结 论

在 $Rb(5D) + H_2 (He, Ar)$ 的样品池中, 利用脉冲激光器双光子激发 Rb 原子至 $5D$ 态, 利用原子荧光光谱方法, 结合三能级模型的速率方程分析, 得到了 $Rb(7S) + H_2 \rightarrow RbH + H$ 和 $Rb(5D) + H_2 \rightarrow RbH + H$ 的反应截面分别为 $(1.0 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 和 $(7.1 \pm 2.9) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。 $7S$ 态原子与 H_2 的反应活性大于 $5D$ 态原子。

参 考 文 献

1 C. Vacla, V. Horvatic, K. Niemax. Radiative transport and collisional transfer of excitation energy in Cs vapors mixed with Ar or He[J]. *Spectrochim. Acta*, 2003, **B58**: 1235~1277
2 Wang Qian, Shen Yifan, Dai Kang. Rate coefficients measurement for the energy-pooling collisions: $Cs(5D) + Cs$

$(5D) \rightarrow Cs(6S) + Cs(nl=9D, 11S, 7F)$ [J]. *Opt. Commun.*, 2008, **281**: 2112~2118
3 Yifan Shen, Kang Dai, Baoxia Mu *et al.*. Energy-pooling in Rb-Cs vapor mixture $Rb(5P_1) + Cs(6P_{3/2}) \rightarrow Rb(5S_{1/2}) + Cs(nl_j)$ [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(9): 501~504
4 Xu Jin, Wang Qing, Dai Kang *et al.*. Radiation and collision energy transfer of excited $Cs(6P)$ atoms mixed with He[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1237~1240
许 瑾, 王 青, 戴 康 等. $Cs(6P)$ 激发态的辐射及与 He 碰撞的能量转移[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9): 1237~1240
5 Chen Jie, Bai Zhenao, Zhao Yikun *et al.*. Measurement and evaluation of the Rb ($5P_{3/2}$) level effective radiative rate in the vapor mixed with Ar and N_2 [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(6): 907~910
陈 洁, 白振奋, 赵亿坤 等. Rb + (Ar, N_2) 混合蒸气中 $5P_{3/2}$ 能级有效辐射率的计算和测量[J]. *中国激光*, 2008, **35**(6): 907~910
6 L. H. Fan, J. J. Chen, Y. Y. Lin *et al.*. Reaction of $Rb(5^2D, 7^2S)$ with H_2 [J]. *J. Phys. Chem.*, 1999, **A103**: 1300~1305
7 Y. L. Lou, K. C. Lin, D. K. Liu *et al.*. Collisional

- deactivation for K in high-lying 2S and 2D states by H₂ [J]. *Phys. Rev. A*, 1992, **46**(7): 3834~3839
- 8 S. Bililign, B. C. Hattaway, T. L. Robinson *et al.*. Far-wing scattering studies on the reaction $Li * (2p, 3p) + H_2 \rightarrow LiH(v'' = 1, 2, J'') + H$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(16): 7052~7058
- 9 B. C. Hattaway, S. Bililign, L. Uhl *et al.*. Energy transfer in $Li(4p) + (Ar, H_2, CH_4)$ collisions[J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**(4): 1739~1744
- 10 P. D. Kleiber, T. H. Wong, S. Bililign. Collisional energy transfer in $Na(4p-3d)-He, H_2$ collisions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(2): 1101~1104
- 11 F. A. Gianturco, J. Frang, R. J. Buenher *et al.*. Positron binding to alkali-metal hydrides: The role of molecular vibrations [J]. *Phys. Rev. A*, 2006, **73**: 022705
- 12 C. E. Theodosiou. Lifetimes of alkali-metal-atom Rydberg states [J]. *Phys. Rev. A*, 1984, **30**(6): 2881~2909
- 13 A. Gallagher, E. L. Lewis. Determination of the vapor pressure of rubidium by optical absorption[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1973, **63**(7): 864~869