

文章编号: 0258-7025(2010)04-0996-04

Na₂(³Λ_u) 高位态的预解离和碰撞转移

王雪燕 周冬冬 王大贵 穆尼赛 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 利用光学-光学双共振光谱技术, 测量了 Na₂(³Λ_u) 态的预解离率以及与 Na 基态原子的碰撞转移率。样品池温度控制在 553~703 K 之间, 用 532 nm 连续激光激发 Na₂(1³Σ_g⁺) 至 Na₂(1³Σ_g⁺) 态, 调频脉冲激光器将 1³Σ_g⁺ 激发至 ³Λ_u 高位态。在不同的 Na 密度下记录 ³Λ_u → 1³Σ_g⁺ 跃迁的时间分辨光强, 得到 ³Λ_u 的有效寿命。由 Stern-Volmer 方程得到 ³Λ_u 态的辐射率与预解离率之和为 (4.8 ± 1.2) × 10⁷ s⁻¹, 而总的碰撞去布居截面为 (2.7 ± 0.5) × 10⁻¹⁴ cm²。测量 Na₂ 分子的 ³Λ_u → 1³Σ_g⁺ 以及 Na 原子的 5S → 3P, 3D → 3P 辐射跃迁的时间积分光强。由光强比得到 Na₂(³Λ_u) 向 Na(3D) 的预解离率为 (8.0 ± 2.4) × 10⁶ s⁻¹, Na₂(³Λ_u) → Na(5S, 3D) 的碰撞转移截面分别为 σ_{5S} = (6.2 ± 1.9) × 10⁻¹⁵ cm², σ_{3D} = (1.1 ± 0.3) × 10⁻¹⁵ cm²。

关键词 光谱学; 碰撞转移; 预解离; 时间分辨荧光; 时间积分光强; Na₂ 分子

中图分类号 O562.5; O657.38 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103704.0996

Predissociation and Collisional Transfer of the High-Lying State of the Na₂(³Λ_u)

Wang Xueyan Zhou Dongdong Wang Dagui Mu Nisai Dai Kang Shen Yifan

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

Abstract The ³Λ_u state of Na₂ is excited by using optical-optical double resonance spectroscopy. The predissociative rates and collisional transfer rates of ³Λ_u state are experimentally measured. The cell temperature varies between 553 K and 703 K. A continuous-wave (CW) all-solid-state green laser (532 nm) is used to pump Na₂ from ground state 1³Σ_g⁺ to the 1³Σ_g⁺. Then an optical parameter oscillator (OPO) laser is used to excite high-lying ³Λ_u state. From time-resolved fluorescence for the ³Λ_u → 1³Σ_g⁺ transition at different Na densities, the effective lifetimes of the Na₂(³Λ_u) state are yielded. Based on the Stern-Volmer equation, the sum of the radiative and predissociative rates is obtained with (4.8 ± 1.2) × 10⁷ s⁻¹, and the total cross section for deactivation of the Na₂(³Λ_u) by means of collisions with Na is (2.7 ± 0.5) × 10⁻¹⁴ cm². With different Na densities, the time-integrated intensities of ³Λ_u → 1³Σ_g⁺, 5S → 3P and 3D → 3P radiative transition are measured. The intensity ratios versus the Na densities can be fitted by the straight lines. From the slopes and the intercepts, we obtain predissociative rate of (8.0 ± 2.4) × 10⁶ s⁻¹ from Na₂(³Λ_u) to Na(3D), and the cross sections of (6.2 ± 1.9) × 10⁻¹⁵ cm² and (1.1 ± 0.3) × 10⁻¹⁵ cm² for collisional energy transfer from Na₂(³Λ_u) to Na(5S) and from Na₂(³Λ_u) to Na(3D), respectively.

Key words spectroscopy; collision transfer; predissociation; time-resolved fluorescence; time-integrated intensity; Na₂ molecule

1 引 言

多年来, 国内外研究人员对原子分子系统中各种碰撞传能过程进行了广泛的研究^[1~3], 而分子高位态的预解离及能量转移在光化学及态-态相互作用

中起重要作用, 也是得到激发态原子分子的重要方法^[4~6], 因此受到人们很大的关注。

碱分子激发能级低, 容易用激光激发, 一些较重的碱金属(如 Rb, Cs)分子能级密度很大, 可能实现

收稿日期: 2009-05-11; 收到修改稿日期: 2009-07-21

基金项目: 国家自然科学基金(10664003)资助课题。

作者简介: 王雪燕(1984—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光光谱方面的研究。E-mail: wangxueyan2003@163.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方面的研究。

E-mail: shenyifan01@xju.edu.cn

几乎连续的调谐,且其辐射的荧光位于近红外,这就提供了研制高功率近红外调频激光器的可能性。碱原子只有一个价电子,故理论上计算它们的各种碰撞截面相对简单。

高位态碱分子的预解离及与基态原子碰撞均可产生高位态原子,如 $\text{Na}_2(7^1\Sigma_g^+)$ 的预解离(或碰撞解离)或与 $\text{Na}(3S)$ 的碰撞转移,均可产生 Na 的 $4D, 4F$ 及 $5S$ 高位态,这些激发态原子除向低能级辐射跃迁外,还存在许多其他过程,如产生 $4D \leftrightarrow 4F$ (它们之间仅差 38 cm^{-1}) 碰撞转移以及 $4D + 3S \rightarrow 3P + 3P$ 的碰撞能量合并逆过程(REP)。在基态原子密度较高时,上述过程的转移率与辐射率有相同的量级。因此,在测量高位态碱分子的预解离率及碰撞转移率时,要考虑上述过程的影响。

2 实验装置与测量方法

实验装置如图 1 所示,样品池由一个不锈钢材料制成的十字交叉炉,其下方有一个小臂,用于放置金属 Na ,在未加热前热管炉的真空度达 10^{-4} Pa ,气压由气压计测量,热管炉由电热器加热,由热电偶监测炉温,温度在 $553 \sim 703 \text{ K}$ 之间。 Na 原子密度则在 $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 之间,而 Na_2 分子密度约占 $1\% \sim 4\%$ [7]。

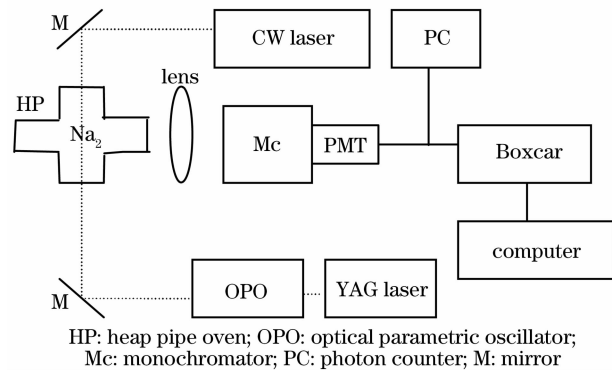


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental apparatus

由固定频率 532 nm 连续激光激发 Na_2 分子三重基态 $1^3\Sigma_u^+$ 至中间激发态 $1^3\Sigma_g^+$ [8],再由 YAG 脉冲激光器抽运的光参量振荡器(OPO) 700 nm 激光于相反方向激发 $1^3\Sigma_g^+$ 态至高位态 $^3\Lambda_u$ 。按文献[9]的计算, $^3\Lambda_u$ 为 $7^3\Sigma_u^+$, $8^3\Sigma_u^+$ 或 $4^3\Pi_u$ 态。OPO 激光能量不大于 2 mJ ,以免产生多光子吸收影响实验结果。

在与激光束垂直方向探测荧光,荧光由透镜聚焦到单色仪狭缝上,由单色仪分光,信号经光电倍增

管(PMT)放大后,用 Boxcar 记录时间分辨光谱,并把它们存储在计算机中,而时间积分光强由光子计数器记录,积分时间 1 s 。用一个标准钨带灯测定探测系统的光谱探测率。杂散光及光电倍增管暗电流作为背景扣除。其中杂散光测量方法为:加热炉中不放金属 Na ,其真空度约为 30 Pa ,热管炉温约为 700 K (工作温度为 700 K 时, Na 蒸气压约为 30 Pa),激光通过热管炉,测量得到的相应跃迁波长(图 2)的光子计数即为散射光强。

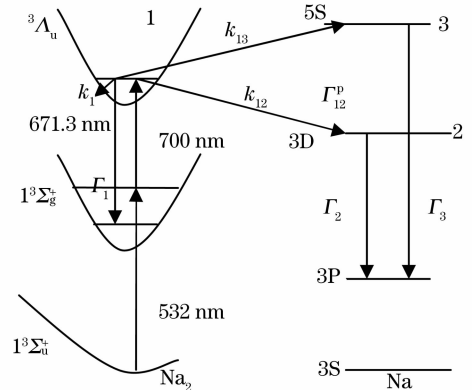


图 2 实验中 Na_2 和 Na 能级的布居和去布居过程
Fig. 2 Processes for the population and depopulation of Na_2 and Na in this experiment

3 速率方程分析

用 1, 2, 3 分别表示 $\text{Na}_2(^3\Lambda_u)$, $\text{Na}(3D)$, $\text{Na}(5S)$ 态,如图 2 所示,它们的密度分别用 n_1, n_2, n_3 表示,基态 Na 原子密度用 N 表示。因 $\text{Na}_2(^3\Lambda_u)$ 激发态能级低于 $\text{Na}(5S)$ 态 118 cm^{-1} ,故 $5S$ 态是通过 $\text{Na}_2(^3\Lambda_u) \rightarrow \text{Na}(5S)$ 的碰撞转移布居的(碰撞速率系数用 k_{13} 表示),而 $\text{Na}(3D)$ 态可以通过 $^3\Lambda_u$ 的预解离(预解离率用 Γ_{12}^p 表示)和碰撞转移(速率系数用 k_{12} 表示)得到布居。其中 $\text{Na}(5S)$ 态除了通过 $5S \rightarrow 3P$ 辐射跃迁布居外,还可以通过 REP 过程 [10]



去布居,其速率系数用 k_3^{REP} 表示。当 Na 原子密度 N 为 10^{16} cm^{-3} 量级时, $k_3^{\text{REP}} \cdot N$ 与 $5S \rightarrow 3P$ 辐射率有相同的量级,所以(1)式不能略去。而 $\text{Na}(3D, 5S)$ 与其他 Na 原子能级相距较远(如 $5S$ 比最近的 $4D$ 能级低 1348 cm^{-1}),故它们之间的碰撞转移可略去,因此有速率方程

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_1}, \quad (2)$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2} + (\Gamma_{12}^p + k_{12}N)n_1, \quad (3)$$

$$\frac{dn_3(t)}{dt} = -\frac{n_3}{\tau_3} + k_{13}Nn_1, \quad (4)$$

(2)~(4)式中

$$1/\tau_1 = \Gamma_1 + \Gamma_{12}^p + k_{12}N + k_{13}N + k_1N, \quad (5)$$

$$1/\tau_2 = \Gamma_2, \quad (6)$$

$$1/\tau_3 = \Gamma_3 + k_3^{\text{REP}}N. \quad (7)$$

(5)~(7)式中 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ 为相应能级的自然辐射率, k_1 为 ${}^3\Lambda_u$ 态向除 5S, 3D 能级以外态(主要是分子能级)的碰撞转移速率系数。脉冲激光瞬时(约 5 ns)激发 ${}^3\Lambda_u$ 态, 故可在初始条件 $n_1(0) = n, n_2(0) = n_3(0) = 0$ 下解(2)~(4)式得到

$$n_1(t) = n \exp(-t/\tau_1), \quad (8)$$

$$n_2(t) = \frac{(\Gamma_{12}^p + k_{12}N)n\tau_2\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \times [\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_1)], \quad (9)$$

$$n_3(t) = \frac{k_{13}Nn\tau_3\tau_1}{\tau_3 - \tau_1} [\exp(-t/\tau_3) - \exp(-t/\tau_1)]. \quad (10)$$

(8) 式为纯指数函数, 在不同 Na 原子密度下探测 ${}^3\Lambda_u \rightarrow 1^3\Sigma_g^+$ 的时间分辨荧光, 得到不同 Na 密度下有效寿命 τ_1 。从(5)式看出, $1/\tau_1$ 与 N 成线性关系。由直线的斜率得到 $k_{12} + k_{13} + k_1$, 由截距得到的 $\Gamma_1 + \Gamma_{12}^p$ 为 ${}^3\Lambda_u$ 的自发辐射率与解离率之和。分别将(8)~(10)式对时间积分, 得到 ${}^3\Lambda_u \rightarrow 1^3\Sigma_g^+$ 的时间积分荧光强度

$$I_1/\epsilon_1 = \Gamma_1 h\nu_1 \int_0^\infty n_1(t) dt = \Gamma_1 h\nu_1 n\tau_1, \quad (11)$$

式中 ϵ_1 为探测系统的光谱探测率; 3D \rightarrow 3P 时间积分荧光强度为

$$I_2/\epsilon_2 = \Gamma_2 h\nu_2 \int_0^\infty n_2(t) dt = h\nu_2 (\Gamma_{12}^p + k_{12}N)n\tau_1; \quad (12)$$

5S \rightarrow 3P 的时间积分荧光强度为

$$I_3/\epsilon_3 = \Gamma_3 h\nu_3 \int_0^\infty n_3(t) dt = \Gamma_3 h\nu_3 k_{13}Nn\tau_1\tau_3. \quad (13)$$

由(11)~(13)式得到光强比

$$\frac{I_2/\epsilon_2}{I_1/\epsilon_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \left(\frac{\Gamma_{12}^p}{\Gamma_1} + \frac{k_{12}N}{\Gamma_1} \right), \quad (14)$$

$$\frac{I_1/\epsilon_1}{I_3/\epsilon_3} = \frac{\lambda_3}{\lambda_1} \left(\frac{\Gamma_1 k_3^{\text{REP}}}{\Gamma_3 k_{13}} + \frac{\Gamma_1}{k_{13}N} \right). \quad (15)$$

(14) 式的光强比与 N 成线性关系, 直线的斜率和截距分别给出 $k_{12}/\Gamma_1, \Gamma_{12}^p/\Gamma_1$, 结合由(5)式确定的 $\Gamma_1 + \Gamma_{12}^p$, 得到 Γ_1, k_{12} 和 Γ_{12}^p 。(15) 式的光强比与 $1/N$ 成线性关系, 可从该直线的斜率和截距得到 k_{13} 和 k_3^{REP} 。

4 实验结果与讨论

二步激发 Na_2 至 ${}^3\Lambda_u$ 高位态, 观察到中心波长位于 671.3 nm 的脉冲荧光发射带, 其波长短于 OPO 脉冲激发波长, 故可判断其为 ${}^3\Lambda_u \rightarrow 1^3\Sigma_g^+$ 的辐射跃迁(图 2)。图 3 是 Na 密度为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (558 K), 671.3 nm 时间分辨荧光强度的对数描绘, 从直线的斜率得到 ${}^3\Lambda_u$ 态的有效寿命为 21 ns。从图中可以看出, 在跃迁开始约 30 ns 的时间内, ${}^3\Lambda_u$ 态布居完全由双共振激光产生, 衰落是一纯指数[见(2)式]。随着时间的推移, 其他 Na 原子及 Na_2 激发态向 ${}^3\Lambda_u$ 态的碰撞转移对 ${}^3\Lambda_u$ 态的布居才会产生影响。改变池温, 即改变 Na 原子密度得到不同 Na 密度下的有效寿命。

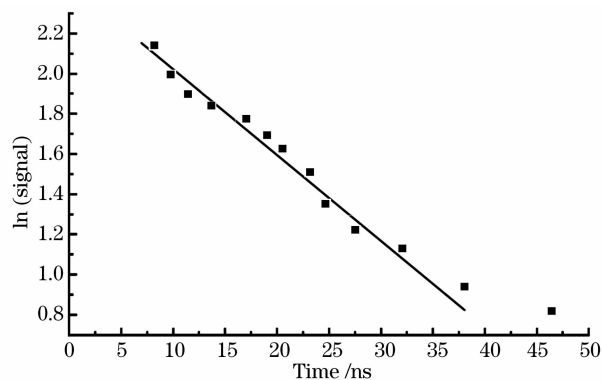


图 3 558 K 时 $\text{Na } {}^3\Lambda_u \rightarrow 1^3\Sigma_g^+$ 跃迁时间分辨光谱的对数描绘

Fig. 3 Semilog plot for time-resolved fluorescence in ${}^3\Lambda_u \rightarrow 1^3\Sigma_g^+$ transition at 558 K

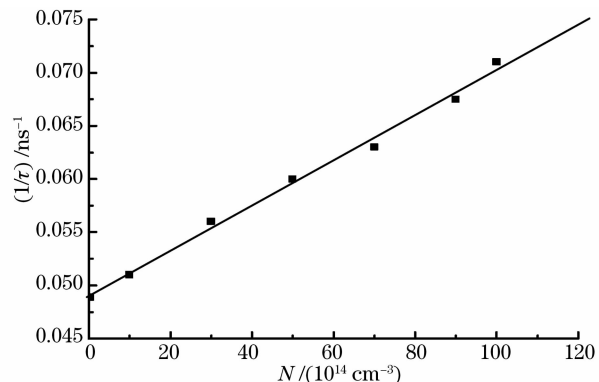


图 4 有效寿命的倒数与 Na 密度的关系

Fig. 4 Plot of the reciprocal of the effective lifetime as a function of N

利用 Stern-Volmer 方程(5), 描绘出有效寿命的倒数与 Na 密度的关系, 如图 4 所示。由直线的斜率得到 $k_{12} + k_{13} + k_1 = (2.4 \pm 0.5) \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ (误差为标准差, 下同), 而 $\text{Na}-\text{Na}_2$ 碰撞的相对速率为 $v = (8kT/\pi\mu)^{1/2} = 8.78 \times 10^4 \text{ cm/s}$, 故截面 $\sigma_{12} +$

$\sigma_{13} + \sigma_3 = (2.7 \pm 0.5) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 。从直线的截距得到 $^3\Lambda_u \rightarrow 1^3\Sigma_g^+$ 的辐射率与 $^3\Lambda_u \rightarrow 3D$ 的预解离率之和 $\Gamma_1 + \Gamma_{12}^p = (4.8 \pm 1.2) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。

图 5 给出了 $(I_2/\epsilon_2)/(I_1/\epsilon_1)$ 与 Na 密度的关系, 由(14)式强度比与 N 成线性关系, 从直线的斜率和截距分别给出 $k_{12}/\Gamma_1 = 2.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$, $\Gamma_{12}^p/\Gamma_1 = 0.19$ 。由前面得到的 $\Gamma_1 + \Gamma_{12}^p$ 的值, 确定 $\Gamma_{12}^p = (8.0 \pm 2.4) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_1 = (40 \pm 10) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 而 $\sigma_{12} = k_{12}/v = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ 。

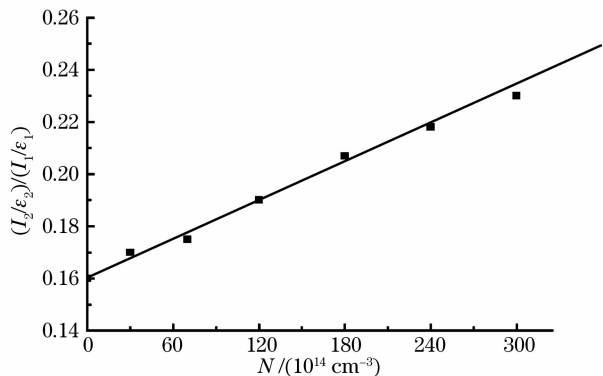


图 5 光强比 $(I_2/\epsilon_2)/(I_1/\epsilon_1)$ 与 Na 密度 N 的关系

Fig. 5 Plot of observed ratio $(I_2/\epsilon_2)/(I_1/\epsilon_1)$ against N

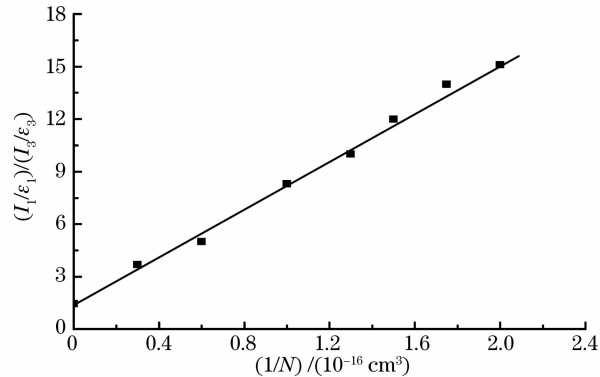


图 6 光强比 $(I_1/\epsilon_1)/(I_3/\epsilon_3)$ 与 Na 密度的倒数 $1/N$ 的关系

Fig. 6 Plot of observed ratio $(I_1/\epsilon_1)/(I_3/\epsilon_3)$ against $1/N$

由(15)式, 光强比 $(I_1/\epsilon_1)/(I_3/\epsilon_3)$ 与 $1/N$ 成线性关系, 如图 6 所示, 从该直线的斜率和截距分别得到 $\sigma_{13} = k_{13}/v = (6.2 \pm 1.9) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, $\sigma_3^{\text{REP}} = (2.7 \pm 0.9) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ 。这里 $\Gamma_3 = 1.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 取自文献[11]。直接测量过程(1)的截面 σ^{REP} 是困难的^[10], 文献[12]建议用细致平衡原理估算, 而能量合并(EP)过程的 $3P + 3P \rightarrow 5S + 3S$ 的截面 $\sigma^{\text{EP}} = (1.6 \pm 0.35) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ^[13]。因 $2E_{3P} - E_{5S} = 735 \text{ cm}^{-1}$, 故

$$\sigma^{\text{EP}}/\sigma^{\text{REP}} = \frac{1}{9} \exp(735/kT) = 0.51, \quad (16)$$

从而估算出 $\sigma^{\text{REP}} = (3.1 \pm 0.35) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ 。在该误差范围内与本实验结果 σ_3^{REP} 符合得很好。

5 结 论

在样品池条件下, 利用光学-光学双共振技术, 分别测量了时间分辨和时间积分荧光强度, 并考虑了由高位分子态与原子碰撞产生的高位原子态的 REP 过程, 得到了 $\text{Na}_2(^3\Lambda_u)$ 到 $\text{Na}(3D)$ 的预解离率及 $^3\Lambda_u \rightarrow 3D, 5S$ 的碰撞截面。

参 考 文 献

- 1 Cedomil Vacla, Vlasta Horvatic, Kay Niemax. Radiative transport and collisional transfer of excitation energy in Cs vapors mixed with Ar or He [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2003, **58**(7):1235~1277
- 2 Yifan Shen, Kang Dai, Baoxia Mu *et al.*. Energy-pooling collisions in Rb-Cs vapor mixture $\text{Rb}(5P_{3/2}) + \text{Cs}(6P_{3/2}) \rightarrow \text{Rb}(5S_{1/2}) + \text{Cs}(nL_Y)$ [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(9):501~504
- 3 Chen Jie, Bai Zhen'ao, Zhao Yikun *et al.*. Measurement and evaluation of 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, 白振霄, 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
- 4 Shen Yifan, Li Wanxing. Dissociation of the $\text{NaK}(E)$ state and branching ratio of the $\text{Na}(3P_1)$ fine-structure levels [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(10):879~881
沈异凡, 李万兴. $\text{NaK}(E)$ 态的解离和 $\text{Na}(3P_1)$ 的精细结构能级分支比[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(10):879~881
- 5 Z. Wu, J. Huennekens. Predissociation and collisional depopulation of the $\text{Cs}_2(E)$ state [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**(10):4433~4446
- 6 Z. J. Jabbour, J. Huennekens. A study of the predissociation of NaK molecules in the $\sigma^1\Sigma^+$ state by optical-optical double resonance spectroscopy [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**(4):1094~1105
- 7 L. K. Lam, T. Fujimoto, A. C. Gallagher *et al.*. Collisional excitation transfer between Na and Na_2 [J]. *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**(8):3553~3561
- 8 J. Huennekens, S. Schaefer, M. Ligare *et al.*. Observation of the lowest triplet transitions in Na_2 and K_2 [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**(10):4794~4799
- 9 A. Henriët, F. Masnou-Seeuws. The Pluvillage method for alkali dimers; III. potential energy curves for the excited states of Na_2 up to the $(3p+3p)$ dissociation limit [J]. *J. Phys. B*, 1987, **20**:671~691
- 10 S. Guldborg-Kjær, G. De Filippo, S. Milošević *et al.*. Reverse energy-pooling collisions: $\text{K}(5D) + \text{Na}(3S) \rightarrow \text{K}(4P) + \text{Na}(3P)$ [J]. *Phys. Rev. A*, 1997, **55**(4):R2515~R2518
- 11 Constantine E. Theodosiou. Lifetimes of alkali-metal-atom Rydberg states [J]. *Phys. Rev. A*, 1984, **30**(6):2881~2909
- 12 G. De Filippo, S. Guldborg-Kjær, S. Milošević *et al.*. Reverse energy pooling in a K-Na mixture [J]. *Phys. Rev. A*, 1998, **57**(1):255~266
- 13 J. Huennekens, A. Gallagher. Cross sections for energy transfer in collisions between two excited sodium atoms [J]. *Phys. Rev. A*, 1983, **27**(2):771~784