

在 $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+)$ 与 H_2 碰撞中的相干反斯托克斯拉曼谱研究

蔡 勤 张利平 栾楠楠 程玉锋 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 利用相干反斯托克斯拉曼谱(CARS)分析了 H_2 在与 $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+)$ 碰撞后的振转态布居数分布。扫描 CARS 表明了能量转移过程中 H_2 在 $V=1, 2, 3$ 振动能级上得到布居。由扫描 CARS 的峰值得到 2 个可能的布居数比值,通过解速率方程组及时间分辨 CARS 轮廓模拟,确定实际的布居数比 n_1/n_2 为 1.82,得到了在能量转移中 H_2 在 $V=1, 2, 3$ 振动能级上的布居数之比为 0.53:0.30:0.17。平均转移能量分配的相对值 $\langle f_v \rangle, \langle f_r \rangle, \langle f_t \rangle$ 分别为 0.51, 0.46, 0.03, 能量主要配置在振动和平动上,支持 $\text{Na}_2\text{-H}_2$ 的直线式碰撞传能机制。

关键词 激光光谱;能量转移;相干反斯托克斯拉曼谱;能量配置;速率系数; $\text{Na}_2\text{-H}_2$

中图分类号 O561.5;O561.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0715001

Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy Study in the $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+)\text{-H}_2$ Collision

Cai Qin Zhang Liping Luan Nannan Cheng Yufeng Dai Kang Shen Yifan

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

Abstract Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) has been used to analyze the internal state distribution of H_2 after energy transfer with $\text{Na}_2(A^1\Sigma_u^+)$. The scanned CARS reveals that during energy transfer processes H_2 molecules are produced at the $V=1, 2$ and 3 vibrational levels. Two possible populations ratios (n_1/n_2) are obtained from scanned CARS peaks. The actual population ratio n_1/n_2 is determined to be 1.82 through shape simulations of the time resolved CARS profiles under a kinetic model. The n_1/n_2 ratio indicates that the H_2 molecules produced by the energy transfer process are 0.53 populated at the $V=1$ level, 0.30 at $V=2$ and 0.17 at $V=3$. The relative fraction ($\langle f_v \rangle, \langle f_r \rangle, \langle f_t \rangle$) of average energy disposal is derived as 0.51, 0.46, 0.03, which has a major energy releases in vibrational and translational. This consequence supports the collinear collision geometry in ratio $\text{Na}_2\text{-H}_2$ energy transfer.

Key words laser spectroscopy; energy transfer; coherent anti-Stokes Raman spectroscopy; energy disposal; rate coefficient; $\text{Na}_2\text{-H}_2$

OCIS codes 020.2020; 190.0190; 190.5650; 140.3430

1 引 言

非线性拉曼谱,特别是相干反斯托克斯拉曼谱(CARS)在原子分子激发态之间的碰撞转移、温度和浓度诊断研究中起很大的作用^[1~5]。 H_2 是最简单的双原子分子,它与金属原子激发态,尤其是碱金

属和碱土金属原子激发态的非绝热非弹性碰撞(含反应和非反应)已经被广泛地研究^[6~8]。

在样品池中池温保持在 523 K,仲氢压强在 $1.3 \times 10^3 \sim 2.7 \times 10^4$ Pa 的条件下,Correia 等^[3]利用 CARS 探测技术测量了仲氢在 $\text{Na}(3P)$ 激发态原

收稿日期: 2010-12-31; 收到修改稿日期: 2011-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(10964011)资助课题。

作者简介: 蔡 勤(1986—),女,硕士研究生,主要从事碱原子、碱分子碰撞等方面的研究。

E-mail: caiqin1986320@126.com

导师简介: 沈异凡(1944—),男,教授,主要从事原子、分子碰撞和光谱等方面的研究。E-mail: shenyifan01@xju.edu.cn (通信联系人)

子碰撞后 H_2 的 $V=3$ 振动能级上的转动态分布。结果证明,在 H_2 -Na(3P) 的非弹性碰撞中,核自旋是守恒的。在 Na(3P) 和 H_2 的碰撞中,为了研究激发波长的变化对 H_2 振转能级上布居数分布的影响, Hering 等^[9] 先将激光调至 NaD_2 共振线 (589 nm), 分别记录 H_2 的 $V=1, 2, 3$ 的 $J=1$ 的 CARS 线强度, 然后将激发波长调离共振频率 600 cm^{-1} , 记录同样的 CARS 线, 发现 $V=1$ 上的布居数是增加的, 而 $V=2, 3$ 上的布居数是减少的。Chen 等^[2] 研究了 Rb (5P) 与 H_2 的电子-振转能量转移。利用扫描和激活 CARS, 发现仅在 $V=1, 2$ 振动能级上有布居, 2 个能级上布居数之比为 0.59, 故在通过能量转移得到的 H_2 中, 有 37% 布居在 $V=1$ 上, 而有 63% 布居在 $V=2$ 能级上。Rb $5P_{1/2}$ 和 $5P_{3/2}$ 与 H_2 碰撞传能的有效率分别为 0.489 和 0.481。

以上都是利用 CARS 技术研究碱原子激发态与 H_2 的电子-振转碰撞能量转移。对于激发态碱分子与 H_2 的电子振转传能研究未见有其他报道。本文利用 CARS 探测技术研究了 $Na_2(A^1\Sigma_u^+)$ 分子激发态与 H_2 的电子-振转碰撞能量转移。

2 实验装置与测量方法

实验装置如图 1 所示, Nd:YAG 双倍频 (532 nm) 脉冲激光器抽运光参量振荡器 (OPO), OPO 激光波长在 684~716 nm 间变化, 其能量约为 10 mJ。将剩余的 532 nm 激光(频率用 ω_1 表示)和 OPO 激光(频率用 ω_2 表示)同时聚焦到样品池中^[10]。这里的 OPO 激光既作为检测激光[其频率

ω_2 为相应的斯托克斯 (Stokes) 频率], 又作为激发 Na_2 的抽运光, 因其波长在 684~716 nm 间变化, 故激发的是 $Na_2(A^1\Sigma_u^+)$ 电子态的不同振动能级。

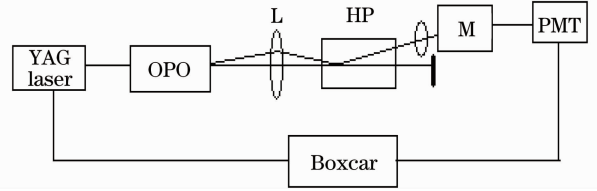


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

碱金属 Na 置于热管炉中心下方的一个小臂中。该臂由五臂加热炉 (HP) 加热, 由热电偶检测炉温, 温度保持在 700 K, Na 密度约为 10^{16} cm^{-3} , 而 Na_2 密度约为 10^{14} cm^{-3} ^[11]。热管炉内 H_2 气压约为 $5\times 10^3\text{ Pa}$, 炉内的 H_2 既作为与 Na_2 激发态碰撞气体又作为缓冲气体以防止 Na 蒸气在窗片上的沉积。

将 CARS 输出束(其频率为 $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$) 聚焦到单色仪 (M) 的狭缝上, 经单色仪分光且通过光电倍增管 (PMT) 放大后的电信号输入信号平均器 (Boxcar) 以得到 CARS, 并将其存储到计算机中。记录两种 CARS: 1) 扫描 CARS, 检测激光波长在 684~716 nm 间改变, 此扫描谱覆盖所有被碰撞激发的 H_2 分子振转能级。图 2 给出了 H_2 的扫描 CARS 的 S 支 ($\Delta V=1, \Delta J=2$); 2) 时间分辨 CARS 轮廓。固定检测激光频率 ω_2 , 利用 Boxcar 记录 CARS 信号随时间的变化, 它能给出 H_2 不同振转能级间碰撞转移过程的信息。

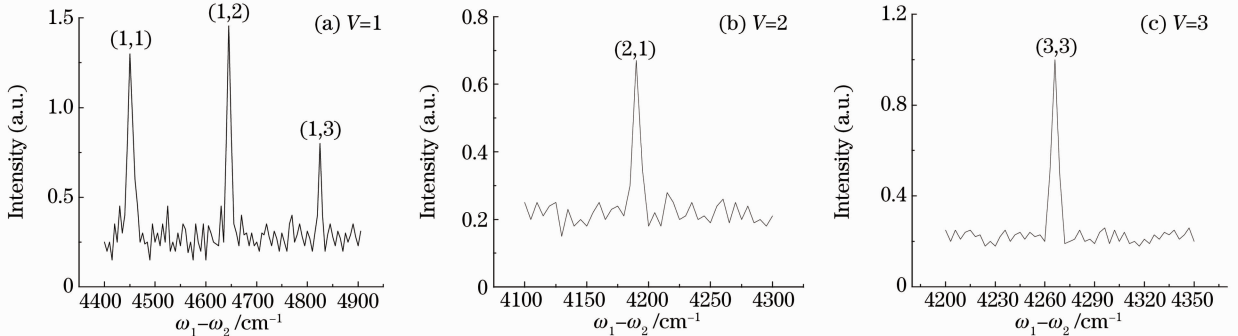


图 2 H_2 的扫描 CARS

Fig. 2 Scanned H_2 CARS

3 速率方程分析

CARS 强度可表示为^[7]

$$I = c(\Delta n)^2 I_{\text{pump}}^2 I_{\text{probe}}, \quad (1)$$

式中 I_{pump} 和 I_{probe} 分别表示抽运束和探测束的光强,

Δn 为 2 个相邻拉曼共振能级布居数密度之差, c 为比例常数。由实验结果(见图 2), H_2 只在振动能级 (3,3), (2,1), (1,1), (1,2), (1,3) 上有布居, 因观察 S 支 ($\Delta J=2$), 而 (2,3), (2,4), (2,5) 能级上无布

居,故(1)式成为

$$I_i = cn_i^2 I_{\text{pump}}^2 I_{\text{probe},i}, \quad (2)$$

式中 $i=1,3,4,5$ 分别表示 $(3,3)$, $(1,1)$, $(1,2)$, $(1,3)$ 能级。对于 $(2,1)$ 能级(用 n_2 表示), (1)式成为

$$I_2 = c(n_2 - n_1)^2 I_{\text{pump}}^2 I_{\text{probe},2}. \quad (3)$$

设 $\xi = n_2/n_1$, 由(2), (3)式得到

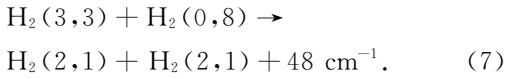
$$\xi = 1 \pm \left(\frac{I_2 I_{\text{probe},1}}{I_1 I_{\text{probe},2}} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

n_1 和 n_2 的速率方程组为

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -n_1(t)/\tau_1, \quad (5)$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = -n_2(t)/\tau_2 + 2k_{12}Nn_1(t), \quad (6)$$

式中 N 为 H_2 密度, τ_1, τ_2 分别为 $n_1(t), n_2(t)$ 的有效寿命, k_{12} 的转移速率系数可表示为



从实验结果看 $(3,3)$ 主要是向 $(2,1)$ 碰撞转移, 故 $k_{12} \approx k_1$ 。在初始条件 $n_1(0) = n_1$ 和 $n_2(0) = n_2$ 下解(5), (6)式得

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

$$\begin{aligned} n_2(t) &= n_2 \exp(-t/\tau_2) + \\ & n_1 \beta [\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_1)]. \end{aligned} \quad (9)$$

在本实验条件下, H_2 密度大, 扩散等其他弛豫过程可以略去^[12]。因此 $1/\tau_1 = k_{12}N$, 而 $\beta =$

$\frac{\tau_2}{2(\tau_2 - \tau_1)}$, 将(8)式代入(2)式中得到

$$I_1(t) = cn_1^2 \exp(-2t/\tau_1) I_{\text{pump}}^2 I_{\text{probe},1}. \quad (10)$$

将(9)式代入(3)式得到

$$\begin{aligned} I_2(t) &= cn_1^2 [(\xi + \beta) \exp(-t/\tau_2) - \\ & (1 + \beta) \exp(-t/\tau_1)]^2 I_{\text{pump}}^2 I_{\text{probe},2}. \end{aligned} \quad (11)$$

由 $I_1(t)$ 的指数衰减曲线得到弛豫率 $1/\tau_1$, 而 $1/\tau_2$ 由文献[2]给出, 从而得到 β , 把它们代入(11)式中, 模拟 $I_2(t)$ 轮廓, 与实验得到的时间分辨 $I_2(t)$ 轮廓比较, 确定(4)式中真实的一个 ξ 。

4 结果与讨论

在图 2(a) 的扫描 CARS 中, 在 $\omega_1 - \omega_2$ 为 4451, 4644, 4852 cm^{-1} 处出现峰值, 其中 4644 cm^{-1} 的 CARS 最强, 它相当于 $(1,2)$ 振转能级的 $S(2)$ CARS 线, 其他 2 个峰相应于 $S(1)$ 与 $S(3)$ 。图 2(b) 在 $\omega_1 - \omega_2 = 4192 \text{ cm}^{-1}$ 处出现峰值, 它们相当于 $V=2$ 的 $S(1)$ 。图 2(c) 在 $\omega_1 - \omega_2 = 4267 \text{ cm}^{-1}$

处出现峰值, 它相当于 $V=3$ 的 $S(3)$ 。 $I_{\text{probe},i}$ 基本保持不变, 由图 2 中的 $(2,1)$, $(3,3)$ 能级 CARS 线的峰值, 从(4)式得到布居数比值 ξ 为 1.82 ± 0.21 或 0.18 ± 0.02 。

图 3 为 $\text{H}_2(3,3)$ 能级 CARS 线时间分辨强度的半对数描绘, 由该直线的斜率从(10)式得到 $1/\tau_1 = (3.4 \pm 0.6) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 而 $1/\tau_2 = 2.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ^[2], 因此 $\beta = 2.3 \pm 0.4$ 。将它们代入(11)式, 得到 $I_2(t)$ 的模拟轮廓^[13], 见图 4。从图中可以看出, 实验得到的 CARS 强度在 $10 \sim 20 \mu\text{s}$ 的时间内缓慢上升后较快下降, 与 $\xi = 1.82$ 模拟强度相似, 而 $\xi = 0.18$ 的模拟强度在 $10 \sim 40 \mu\text{s}$ 内均上升, 随后才缓慢下降, 因此 $\xi = 1.82$ 是实际的 ξ 值, 即 $n_2/n_1 = 1.82 \pm 0.21$ 。

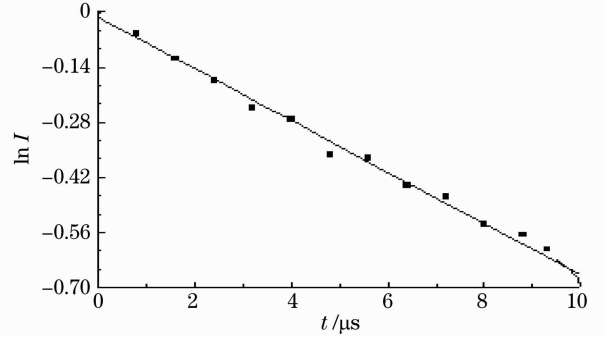


图 3 时间分辨 $\text{H}_2(3,3)$ CARS 线强度的半对数描绘
Fig. 3 Semilog plot of the time-resolved $\text{H}_2(3,3)$ CARS intensity

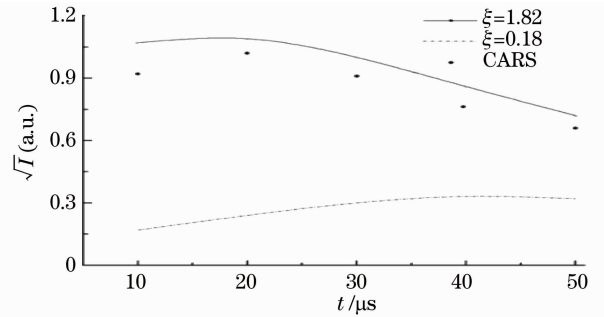


图 4 时间分辨 $\text{H}_2(2,1)$ CARS 线强度轮廓
Fig. 4 Time-resolved $\text{H}_2(2,1)$ CARS intensity profiles

除 $(2,1)$ 能级外, 其他能级上 CARS 强度均与布居数平方成比例[见(2)式], 故振动能级 $V=3$ 上布居数 n_1 与 $V=1$ 上各转动能级上布居数和 $n_3 + n_4 + n_5$ 的比 R_{31} 为

$$R_{31} = n_1 / (n_3 + n_4 + n_5) = 0.31. \quad (12)$$

$V=2$ 的布居数 n_2 与 $V=1$ 的布居数和之比 R_{21} 为

$$R_{21} = n_2 / (n_3 + n_4 + n_5) = 0.57. \quad (13)$$

因此归一化振动布居数分支比 χ_1, χ_2, χ_3 分别为 0.53, 0.30, 0.17。从而确定 H_2 得到的平均振动能为

$$\langle E_v \rangle = \sum_V E_V \chi_V = 6638 \text{ cm}^{-1}, \quad (14)$$

式中 E_V 为 $H_2(V, 0)$ 的能量^[14]。

由实验结果, 3 个振动能级上所有 $J=1$ 转动能级粒子数之和与所有 $J=3$ 的粒子数之和的比 $r_{13} = 1.54$, 而 $r_{23} = 0.64$ 。故归一化转动能级粒子数分支比 $r_1 = 0.48, r_2 = 0.20, r_3 = 0.32$ 。从而得到平均转动能为

$$\langle E_r \rangle = \sum J(J+1) r_J = 365 \text{ cm}^{-1}, \quad (15)$$

式中 B 为 H_2 的转动常数。因为抽运激光取在 684~716 nm 之间, 所以平均激发能为 14286 cm^{-1} , 若 Na_2 激发能完全转移到 H_2 分子, 则 H_2 分子得到的平均平动能为 $\langle E_t \rangle = 7283 \text{ cm}^{-1}$, 因此, 有

$$\langle E_t \rangle : \langle E_v \rangle : \langle E_r \rangle = 0.51 : 0.46 : 0.03. \quad (16)$$

5 结 论

利用 CARS 探测技术测量了 $Na_2(A^1 \Sigma_u^+)$ 与 H_2 碰撞传能中 H_2 振转能级的形成与弛豫, 发现弛豫率随振动能级 V 的增大而增加。 $H_2(3, 3)$ 通过能量合并(EP)的逆过程(7)式弛豫。 $Na_2(A^1 \Sigma_u^+)$ 的能量主要转移到 H_2 分子的平动和振动上, 转移到转动态的能量很少, 因此判断 $Na_2(A^1 \Sigma_u^+)-H_2$ 为直线式碰撞机制^[6, 15]。

参 考 文 献

- 1 H. Tran, F. Chaussard, N. Le. Cong. Femtosecond time resolved coherent anti-Stokes Raman spectroscopy of H_2-N_2 mixtures in the Dicke regime: Experiments and modeling of velocity effects[J]. *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**(17): 174310
- 2 M. L. Chen, W. C. Lin, W. T. Luh. Electronic to vibrational energy transfer between $Rb(5^2P_1)$ and H_2 [J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**(14): 5972~5978
- 3 Ricardo R. B. Correia, G. Pichler, S. L. Cunha *et al.*. The role of nuclear spin in inelastic $Na(3p) + H_2$ collisions[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **175**(4): 354~358
- 4 Cheng Muhua, Huang Yaoxiong, Wu Zhengjie *et al.*. Evaluation

- of the Auger electron radiation on gene with Raman spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(10): 2642~2646
- 程木华, 黄耀熊, 吴正洁等. 激光拉曼光谱分析俄歇电子对基因结构的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(10): 2642~2646
- 5 Yin Jun, Yu Lingyao, Qu Junle *et al.*. Theoretical analysis of time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering method for obtaining the whole Raman spectrum of biomolecules[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 2136~2141
- 尹 君, 于凌尧, 屈军乐等. 获取生物分子完整拉曼谱的时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射方法的理论研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 2136~2141
- 6 Chang Yuan-pin, Hsiao Ming-kai, Liu Dean-kuo *et al.*. Rotational and vibrational state distributions of NaH in the reactions of $Na(4^2S, 3^2D, \text{ and } 6^2S)$ with H_2 : Insertion versus harpoon-type mechanisms[J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**(23): 234309
- 7 S. Bililign, C. Brian, N. Hattaway *et al.*. Energy transfer in $Li^*(3p)-H_2$ collisions[J]. *J. Phys. Chem.*, 2000, **104**(42): 9454~9458
- 8 Zhang Yanwen, Wan Hongfei, Cui Xiuhua *et al.*. Excitation transfer in $Rb(5D, 7S)-He, Ar, H_2$ collisions[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2009~2013
- 张岩文, 万鸿飞, 崔秀花等. $Rb(5D, 7S)-He, Ar, H_2$ 的碰撞能量转移[J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2009~2013
- 9 P. Hering, S. L. Cunha, K. L. Kompa. Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy study of the energy partitioning in the $Na(3P)-H_2$ collision pair with red wing excitation[J]. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(21): 5459~5462
- 10 Wang Xueyan, Zhou Dongdong, Wang Dagui *et al.*. Predissociation and collisional transfer of the high-lying state of the $Na_2(3^3 \Lambda_u)$ [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 996~999
- 王雪燕, 周冬冬, 王大贵等. $Na_2(3^3 \Lambda_u)$ 高位态的预解离和碰撞转移[J]. *中国激光*, 2010, **37**(4): 996~999
- 11 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
- 12 Wu Hongping, Lü Lei, Liu Weixia *et al.*. Collisional transfer between high-lying states of K_2 [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 2878~2881
- 吴红萍, 吕 磊, 刘伟霞等. 高位钾分子态之间的碰撞转移[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 2878~2881
- 13 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
- 14 P. Krzysztof, K. Jacek. Nonadiabatic corrections to rovibrational levels of H_2 [J]. *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**(16): 164113
- 15 Huang Xin, Zhao Jianzheng, Xing Guoqiang *et al.*. The reaction of $Cs(8^2P)$ and $Cs(9^2P)$ with hydrogen molecules[J]. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(2): 1338~1342