

# Na<sub>2</sub>高位振动态与CO<sub>2</sub>分子间碰撞能量转移的研究

王淑英 张文军 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** 利用受激发射抽运将Na<sub>2</sub>分子激发到Na<sub>2</sub>X'<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(33, 11)高位振动态,研究了高激发Na<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>的态-态能量转移过程。窄线宽激光扫描Na<sub>2</sub>的X'<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(33, 11)→A'<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>(21, 10)跃迁,测量它的透射光强,从吸收系数得到Na<sub>2</sub>X'<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(33, 11)原生态布居数密度。利用高分辨率瞬时吸收测量技术,得到CO<sub>2</sub>基振动态(00<sup>0</sup>0)上转动态的布居数密度。通过速率方程分析,在一次碰撞的条件下,得到了与高振动激发Na<sub>2</sub>碰撞产生CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>0)高转动态的速率系数。对于J=46~64,速率系数在4.5×10<sup>-12</sup>~6.5×10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>之间,相对于J态的Na<sub>2</sub>(ν''=33)的猝灭速率系数在2.3×10<sup>-11</sup>~9.1×10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>之间。实验数据表明,在Na<sub>2</sub>高位振动态与CO<sub>2</sub>的碰撞能量转移中,Na<sub>2</sub>激发态倒空对CO<sub>2</sub>转动能量的增加更有效。观察到了Na<sub>2</sub>高位振动态的多量子弛豫,得到了弛豫速率系数。

**关键词** 原子与分子物理学;碰撞能量转移;受激发射抽运;瞬时吸收测量;速率系数;激发态Na<sub>2</sub>;CO<sub>2</sub>

中图分类号 O561.5

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0408001

## Study of Collisional Energy Transfer between Highly Vibrationally Excited Na<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>

Wang Shuying Zhang Wenjun Dai Kang Shen Yifan

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

**Abstract** Using stimulated emission pumping, the Na<sub>2</sub> molecule is excited to Na<sub>2</sub>X'<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(ν''=33, J''=11) high vibrational state, and the state-state energy transfer processes of the highly excited Na<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> are studied. Scanning Na<sub>2</sub>X'<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(33, 11)→A'<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>(21, 10) transition by narrow linewidth laser and monitoring its transmission light intensity, the original population density of Na<sub>2</sub>[X'<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(33, 11)] is measured from absorption coefficient. Using high-resolution transient absorption measurement technique, the distribution of CO<sub>2</sub> rotational population in the ground (00<sup>0</sup>0) state is determined. Through the analysis of rate equation, under the single-collision condition, the rate constants of CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>0) high rotational state in the collisions with highly vibrationally excited Na<sub>2</sub> are obtained. For J=46~64, the rate constants have been measured in 4.5×10<sup>-12</sup>~6.5×10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>. Relatively to the J state, the quenching rate constants of Na<sub>2</sub>(ν''=33) have been determined in 2.3×10<sup>-11</sup>~9.1×10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>. The experimental data show that in the collisional energy transfer between highly vibrationally excited Na<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, the increase of CO<sub>2</sub> rotational energy is much more sensitive to collisional depletion of excited state Na<sub>2</sub>. Multiquantum relaxation of highly vibrationally excited Na<sub>2</sub> is observed and the relaxation rate constants have been obtained.

**Key words** atomic and molecular physics; collisional energy transfer; stimulated emission pumping; transient absorption measurement; rate constant; excited Na<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub>

**OCIS codes** 190.5650; 140.3430; 260.2160

## 1 引 言

高振动激发态的气体分子中的量子态分辨和能量再分配对理解分子动力学过程有重要意义,国内外许多作者对此进行了大量的实验和理论研究<sup>[1-8]</sup>,并取得了丰硕的成果。

收稿日期: 2014-08-26; 收到修改稿日期: 2014-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(11364042)

作者简介: 王淑英(1977—),女,博士,副教授,主要从事激光光谱及原子与分子物理等方面的研究。

E-mail: wsymlerr@sina.com

人们已经对多原子分子高振动态与CO<sub>2</sub>的碰撞能量转移过程进行了很多研究。如脉冲紫外激光(波长为266 nm)激发吡啶,通过无辐射耦合至基电子态的高振动态,它们与CO<sub>2</sub>碰撞,发生态-态能量转移。利用瞬时红外吸收技术测得(00<sup>0</sup>0)和(00<sup>0</sup>1)振动态的转动能级的布居分布<sup>[9]</sup>。通过测量瞬时吸收线的多普勒增宽确定CO<sub>2</sub>振动态的平移能分布。利用动力学方程,得到了态-态碰撞转移猝灭率。数据表明,CO<sub>2</sub>中转动和平动能量的增加比CO<sub>2</sub>振动能的增加对倒空吡啶激发能更有效。

激发态双原子分子具有大量的振动能级,其能级在理论上可以由振动常数严格计算出来,在实验上也完全可以精确测定,因此,双原子分子高振动激发态碰撞动力学的研究引起了人们很大的兴趣。利用受激发射抽运<sup>[2,10]</sup>,泛频抽运<sup>[7,11]</sup>,脉冲激光光解离<sup>[12-13]</sup>激发双原子至高位振动态,通过时间分辨激光感应荧光光强测量各振动能级的布居分布。Wodtke等<sup>[10]</sup>测量了O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, ν=15~26)被CO<sub>2</sub>弛豫的速率系数。对于O<sub>2</sub>(ν=18),因为O<sub>2</sub>(18)+CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>0)→O<sub>2</sub>(16)+CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>1)有几个cm<sup>-1</sup>的能量差,存在2-1共振能量转移,故弛豫率激增近百倍。利用泛频激发得到KH(ν=14~21)<sup>[8]</sup>,KH(ν)与CO<sub>2</sub>碰撞,CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>0, J)得到布居。通过泛频吸收给出CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>0, J=32~48)的平均转动能,当ν从14增加到21时,转动能增加2.33倍,而平均平动能的增加与J的增加成线性关系。对于ν=19,积分态-态能量转移速率系数比ν=14时大4.5倍。

本实验利用受激发射抽运得到Na<sub>2</sub>高位振动态,利用光学吸收法得到Na<sub>2</sub>高位振动态密度。通过泛频吸收测量CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>0)(这个能级表示CO<sub>2</sub>的电子基态振动模ν<sub>1</sub>,ν<sub>2</sub>,ν<sub>3</sub>均为0)高位转动态的时间分辨布居分布,在一次碰撞条件下得到态-态能量转移速率系数和猝灭速率系数。通过对激光感应荧光光谱(LIF)的测量,得到高位振动态单量子和多量子弛豫速率系数。

## 2 实验方法

实验装置见图1,样品池为4臂平面交叉热管炉(HPO),由不锈钢材料制成,内部置Na的第5臂与它们垂直。热管炉与真空及气体充入系统(vacuum pump)连接。在充入气体前烘烤样品池除气,真空度达到10<sup>-4</sup> Pa后充入约10<sup>3</sup> Pa的CO<sub>2</sub>。用电热器加热样品池,由热电偶测量池温,池中心温度约553 K,此时Na原子数密度在10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>量级,其中Na<sub>2</sub>分子占1%~4%。

利用受激发射抽运技术可以得到Na<sub>2</sub>分子高位振动态,见图2。YAG激光器产生的532 nm脉冲激光作为抽运激光(pump laser)将Na<sub>2</sub>从X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(ν''=0, J''=11)激发至A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>(ν'=40, J'=10),光参量振荡器(OPO)调频脉冲695.5 nm激光作为回抽激光(dump laser)将A态布居回抽(dump)到X态的高振动能级(ν''=33, J''=11)上。高振动能级与气体分子发生碰撞转移,使ν''<33的能级得到布居,Ti宝石激光器产生的激光作为检测激光(probe laser)将它们激发到A电子态,在与激光束垂直的方向收集激光感应荧光(LIF),用透镜(L)聚焦至单色仪(M<sub>1</sub>),经单色仪分光后由像增强型光谱探测器(ICCD)记录,并储存在计算机中。

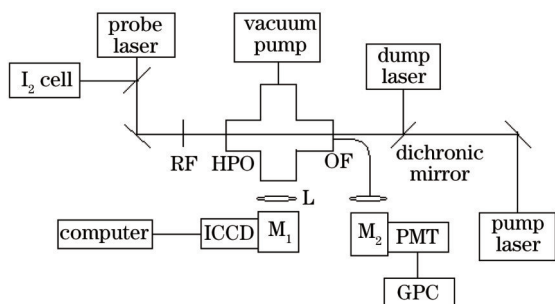


图1 实验装置

Fig.1 Experimental setup

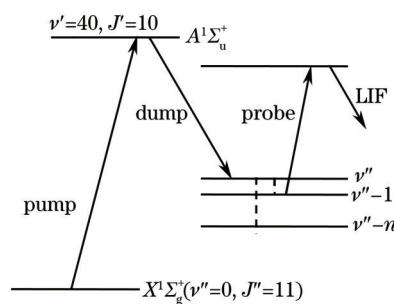


图2 受激发射抽运和探测能级图

Fig.2 Energy diagram for pump-dump and probe scheme

由于 Franck-Condon 抽运也可能使 X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 各振动能级有布居,避免 Franck-Condon 抽运影响的方法如下:关闭 OPO 激光,由检测激光检测 X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 各振动能级的瞬时 LIF 分布,由 ICCD 记录,将由 Franck-Condon 抽运引起的发射光谱作为背景扣除。图3是波长为788.9 nm激光将X(33, 11)激发到A(21, 10)后,由ν'=21分别发射到ν''=0~4的LIF光谱,证实了X(33, 11)确实被受激发射抽运激发。

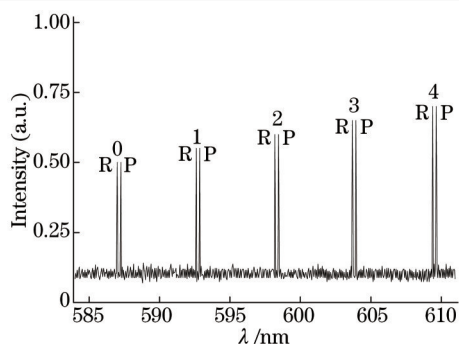


图3 Na<sub>2</sub>A(v'=21, J'=10)←X(v''=33, J''=11)部分激光感应荧光光谱

Fig.3 Part of LIF spectrum of Na<sub>2</sub> in the A(v'=21, J'=10) ← X(v''=33, J''=11) transition

另外,由于扩散的存在,调节激光束,使三束激光束同轴,并使dump束直径(约4 mm)为pump束直径(约2 mm)的2倍,probe束直径(约8 mm)为dump束直径的2倍,以保证能够检测出扩散到pump-dump激光束外的振动激发态的布居分布。

利用滤光片(RF)将Ti宝石激光器的功率衰减至0.1 μW,用来测量Na<sub>2</sub>X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(v'', J'')的初生态布居数密度,激光扫描 X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(v'', J'') → A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>(v', J')的跃迁,将光纤(OE)置于与Ti宝石激光束成180°方向接收透射光强,经单色仪(M<sub>2</sub>)分光,光电信增管(PMT)将信号转换并放大后,由门光子计数器(GPC)记录吸收前后的透射光强差ΔI,得到吸收系数 k<sub>v',J'←v'',J''</sub>

$$\Delta I/I_0 = 1 - \exp[-k_{v',J'←v'',J''}(\nu)L], \quad (1)$$

式中 I<sub>0</sub> 为 Na<sub>2</sub>未激发时的透射光强。Na<sub>2</sub>(v'', J'') 态密度 [Na<sub>2</sub>(v'', J'')] 由吸收系数得到

$$\int k_{v',J'←v'',J''}(\nu) d\nu = \frac{(\lambda_{v',J'→v'',J''})^2}{8\pi} \frac{g_{J'}}{g_{J''}} [\text{Na}_2(v'', J'')] \Gamma_{v',J'→v'',J''}, \quad (2)$$

式中 g 为统计权重, Γ 为自发辐射率, λ 为相应的跃迁波长。

Na<sub>2</sub>(v''=33)与CO<sub>2</sub>碰撞,使CO<sub>2</sub>(00<sup>0</sup>0, J)得到布居,用波长780 nm附近<sup>[14]</sup>的激光做泛频(10<sup>0</sup>5)-(00<sup>0</sup>0)受激发射测量,图4为泛频激发谱,而且(00<sup>0</sup>0)高转动态布居也由高分辨率Ti宝石激光器做泛频吸收测得。记录各转动线的吸收强度ΔI,得到吸收系数,从而由吸收截面得到(00<sup>0</sup>0, J)态粒子的密度。I<sub>2</sub>池用于激光波长标定。

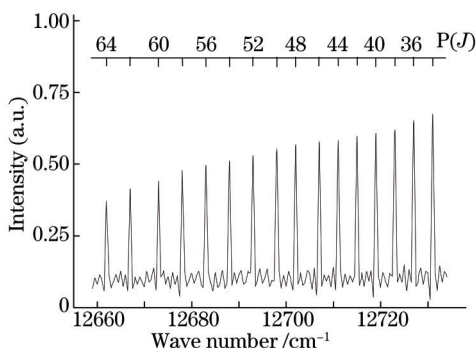


图4 Na<sub>2</sub>(v''=33)与CO<sub>2</sub>碰撞传能中CO<sub>2</sub>(10<sup>0</sup>5)-(00<sup>0</sup>0)泛频激发谱(受激发射测量)

Fig.4 Overtone spectra of CO<sub>2</sub>(10<sup>0</sup>5)-(00<sup>0</sup>0) transition in Na<sub>2</sub>(v''=33) and CO<sub>2</sub> collisioned energy transfer (stimulated emission measurement)

### 3 速率方程

受激发射抽运把Na<sub>2</sub>激发到 X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>(v''=33, J''=10) 高位振动态,它们与CO<sub>2</sub>碰撞,产生能量转移



k<sub>q</sub>为Na<sub>2</sub>(33, 11)的猝灭速率系数。CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>表示与Na<sub>2</sub>(33, 11)碰撞中得到能量的CO<sub>2</sub>,可以是处于振动或转动激发态的CO<sub>2</sub>,也可以是平动能增加的CO<sub>2</sub>,如果只产生转动激发态,则有



$\text{CO}_2^*(J)$  表示  $\text{CO}_2(00^00)$  基振动态上的转动激发态。 $k^J$  为碰撞转移速率系数, 而  $k^J$  包含于  $k_q$  中。(3)式还包含  $\text{Na}_2(33, 11)$  的振动弛豫过程, 即高振动态的单量子 ( $|\Delta v|=1$ ) 或多量子 ( $|\Delta v|\geq 2$ ) 弛豫, 而转动态不变。



$k_{v'}$  为弛豫速率系数。

随时间变化的  $\text{CO}_2^*(J)$  布居数密度由速率方程(6)式表示(为简化, 以下方程中  $J''$  值不标)

$$d[\text{CO}_2^*(J)]/dt = k^J[\text{CO}_2][\text{Na}_2(\nu'' = 33)], \quad (6)$$

式中  $[\text{CO}_2]$  为  $\text{CO}_2$  的密度, 可视为常数, 而(3)式中的  $\text{Na}_2(\nu'' = 33)$  满足如下速率方程

$$d[\text{Na}_2(\nu'' = 33)]/dt = -k_q[\text{CO}_2][\text{Na}_2(\nu'' = 33)], \quad (7)$$

式中猝灭速率系数  $k_q$  与  $\nu''$  和  $J$  有关。由(7)式解得

$$[\text{Na}_2(\nu'' = 33)](t) = [\text{Na}_2(\nu'' = 33)]_{t=0} \exp(-k_q[\text{CO}_2]t), \quad (8)$$

式中  $[\text{Na}_2(\nu'' = 33)]_{t=0} = [\text{Na}_2(\nu'' = 33)]_0$ , 为  $t=0$  时  $\text{Na}_2(\nu'' = 33)$  的初生态布居数密度, 将(8)式代入(6)式得到

$$\frac{[\text{CO}_2^*(J)]_t}{[\text{Na}_2(\nu'' = 33)]_0} = \frac{k^J}{k_q} [1 - \exp(-k_q[\text{CO}_2]t)], \quad (9)$$

对(9)式求导得到

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{[\text{CO}_2^*(J)]_t}{[\text{Na}_2(\nu'' = 33)]_0[\text{CO}_2]} \right) = k^J \exp(-k_q[\text{CO}_2]t), \quad (10)$$

两边取对数, 得到

$$\ln \frac{d}{dt} \left( \frac{[\text{CO}_2^*(J)]_t}{[\text{Na}_2(\nu'' = 33)]_0[\text{CO}_2]} \right) = \ln k^J - k_q[\text{CO}_2]t, \quad (11)$$

对于(5)式中的  $\text{Na}_2(\nu'' < 33, 11)$  用类似的方法得到

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{[\text{Na}_2(\nu'')]_t}{[\text{Na}_2(\nu'' = 33)]_0[\text{CO}_2]} \right) = k_{v'} \exp(-k_q[\text{CO}_2]t). \quad (12)$$

## 4 实验结果和讨论

利用光学吸收法从(2)式得到  $[\text{Na}_2(\nu'' = 33)]_0 = 4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 。利用泛频  $(00^00, J) \rightarrow (10^05, J-1)$  在 780 nm 附近的吸收线得到  $[\text{CO}_2^*(J)]^{[8]}$ , 这需要吸收截面和吸收线多普勒线宽的实验数据, 但对于  $(00^00)$  振动态, 只有某些  $J$  值的吸收截面已从实验测得, 又因为对于某些  $J$  值的吸收太弱而难以测得其多普勒线宽。实验采用谱线的相对强度测量技术, 选择一条较强的吸收线[选择 P(46)吸收线], 其吸收截面已从实验测得<sup>[14]</sup>, 它的多普勒增宽也可以测量, 从而可以得到该  $J$  值的密度  $[\text{CO}_2^*(J)]$ , 而其他  $J$  值的密度, 由谱线的强度比得到。改变抽运激光与泛频吸收之间的延迟时间, 得到  $[\text{CO}_2^*(J)](t)$ 。

根据实验数据, 按(11)式拟合, 结果见图 5, 图中纵坐标  $\ln(dy/dt)$  中的  $y = [\text{CO}_2^*(J)](t)/[\text{Na}_2(\nu'' = 33)]_0[\text{CO}_2]$ 。从图 5 可以看出, 当  $t_d \leq 3 \mu\text{s}$  时,  $\ln(dy/dt)$  与延迟时间成线性关系, 该直线的斜率为  $-k_q[\text{CO}_2]$ , 而截距为  $\ln k^J$ , 由此得到  $k^J$  和  $k_q$ 。 $\text{CO}_2(00^00)J = 46 - 66$  的速率系数  $k^J$  见表 1, 表中误差为标准差。

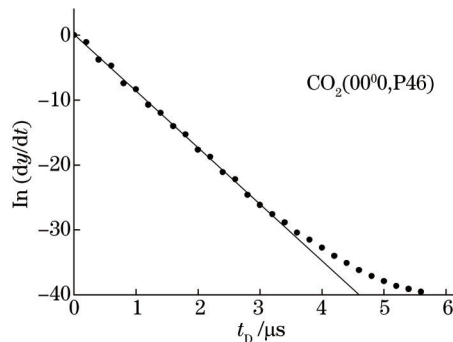


图 5 利用(11)式对实验数据的拟合

Fig.5 Fitting of experimental data using Eq.(11)

表 1 能量转移过程  $\text{Na}_2(\nu''=33) + \text{CO}_2(00^0_0) \rightarrow \text{Na}_2(\nu'' < 33) + \text{CO}_2(00^0_0, J)$  的碰撞转移速率系数和碰撞猝灭速率系数

Table 1 Collisional rate constants and collisional quenching rate constants for energy transfer

process  $\text{Na}_2(\nu''=33) + \text{CO}_2(00^0_0) \rightarrow \text{Na}_2(\nu'' < 33) + \text{CO}_2(00^0_0, J)$

$J$	$k'/10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_q/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$J$	$k'/10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_q/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
46	4.5±0.5	3.4±0.4	56	9.1±0.9	6.3±0.8
48	3.8±0.4	3.7±0.4	58	8.7±0.9	7.1±0.9
50	3.1±0.3	4.1±0.5	60	8.1±0.8	7.9±1.0
52	2.7±0.3	4.8±0.6	62	7.6±0.8	8.6±1.1
54	1.9±0.2	5.7±0.7	64	6.5±0.7	9.1±1.2

表 1 中的速率系数  $k'$  是在一次碰撞条件下(3 μs 时间内)得到的(见图 5), 超过 3 μs 后, 将会产生如下碰撞过程:



(14)式表示  $\text{CO}_2^*(J)$  对  $\text{CO}_2$  的碰撞已超出泛频吸收的探测范围, 因此探测到的  $\text{CO}_2^*(J)$  密度减少,  $k'$  变小。

从表 1 中的碰撞猝灭速率系数  $k_q$  可以看出, 随  $J$  的增加, 对应的猝灭率  $k_q$  也增加, 故  $J$  较高的态会加快对  $\text{Na}_2$  高位振动态布居的倒空。

对(12)式两边取对数, 定义  $[\text{Na}_2(\nu'')]/[\text{Na}_2(\nu''=33)]_0 = f_i(\nu'')$ , 得到

$$\ln \frac{d}{dt} (f_i(\nu'')/[\text{CO}_2]) = \ln k_{\nu''} - k_q [\text{CO}_2] t, \quad (15)$$

$f_i(\nu'')$  可利用 LIF 强度  $I$  之比得到

$$f_i(\nu'') = \frac{F_{\nu', \nu''=33} I_i(\nu'' < 33)}{F_{\nu', \nu'' < 33} I_0(\nu'' = 33)}, \quad (16)$$

式中  $F_{\nu', \nu''}$  是 Franck-Condon 因子。

利用实验数据, 按(15)式拟合, 图 6 是  $\nu''=32$ (单量子弛豫)的测量结果。当  $t_0 \leq 2 \mu\text{s}$  时,  $\ln \frac{d}{dt} (f_i(\nu'')/[\text{CO}_2])$  与延迟时间成线性关系。从该直线的截距和斜率, 得到相应的  $k_{\nu''}$  和  $k_q$ , 见表 2。

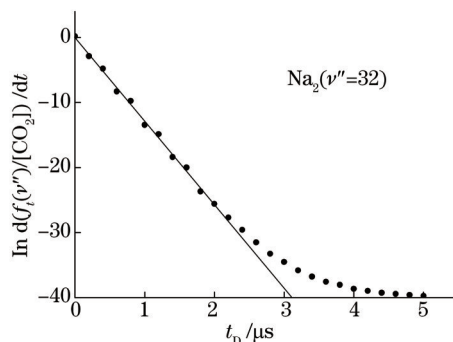


图 6 利用(15)式对实验数据的拟合

Fig.6 Fitting of experimental data using Eq.(15)

表 2  $\text{Na}_2(\nu''=33) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2(\nu'' < 33) + \text{CO}_2^*$  的弛豫速率系数和碰撞猝灭速率系数

Table 2 Relaxation rate constants and quenching rate constants in  $\text{Na}_2(\nu''=33) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2(\nu'' < 33) + \text{CO}_2^*$

$\nu''$	$k_{\nu''}/10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_q/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
32	7.6±0.6	5.4±0.5
31	3.9±0.4	6.8±0.9
30	1.2±0.1	7.9±1.0
29	0.5±0.05	9.3±1.2
28	0.3±0.03	10.1±1.3
27	0.2±0.02	11.4±1.5
26	0.3±0.03	13.2±1.7
25	1.1±0.1	16.3±2.1



从表 2 的数据可以看出,多量子弛豫( $|\Delta\nu|\geq 2$ )速率系数之和与单量子弛豫( $\Delta\nu=-1$ )速率系数相当,且多量子弛豫加速高振动态的猝灭,因此高位振动态多量子弛豫在碰撞传能中起重要作用。图 7 为  $\text{Na}_2$  被激发到  $\nu''=33$  后, $\nu''=25$  布居数的时间演化轮廓,有两个明显的峰。第一个窄高峰由多量子(MQ)弛豫产生,在较长的延迟时间后,第二个较平坦的峰由相继单量子(SQ)弛豫产生的。

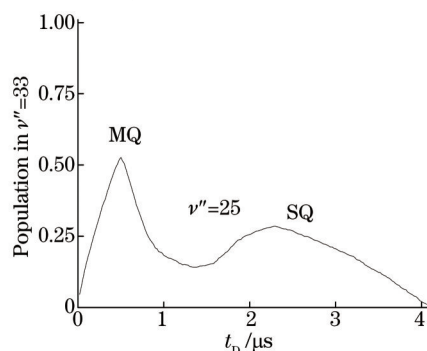
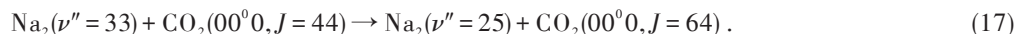


图 7  $\text{Na}_2$  被激发到  $\nu''=33$  后, $\nu''=25$  布居数的时间演化轮廓

Fig.7 Time-profiles of population in  $\nu''=25$  after preparation of  $\text{Na}_2\nu''=33$

产生多量子弛豫有多种可能因素,实验中,可能发生了  $\text{Na}_2$  高位振动态与  $\text{CO}_2$  之间的共振 V-R 能量转移过程



McCaffery 等<sup>[15,15-16]</sup>利用角动量理论计算了  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  等分子高振转态与双原子气体分子碰撞中量子态演化的过程,预言了高位振动态中快速多量子弛豫的存在。在实验中观察到  $\text{Na}_2$  高位振动态与  $\text{CO}_2$  碰撞中存在的快速多量子弛豫。

## 5 结 论

利用受激发射抽运得到  $\text{Na}_2$  基电子态的高位振动态,研究了它们与  $\text{CO}_2$  碰撞的能量转移过程。利用透射光吸收系数测得  $\text{Na}_2(\nu''=33, J''=11)$  分子密度,再结合各个碰撞转移振动态能级与  $\nu''=33$  的 LIF 强度比,得到了  $\text{Na}_2(\nu''\leq 33)$  分子振动弛豫和碰撞猝灭速率系数。利用高分辨瞬时泛频吸收技术及转动线相对强度测量技术,测得了  $\text{Na}_2(\nu'')$ - $\text{CO}_2(00^00, J)$  间的碰撞转移速率系数,研究了  $\text{Na}_2$  高位振动态的弛豫速率系数及碰撞猝灭率,观察到了多量子弛豫的发生。特别是在实验中观察到了  $|\Delta\nu|=2\sim 8$  的多量子弛豫过程,并且多量子弛豫速率系数总和  $7.5\times 10^{-12}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  与单量子弛豫速率系数  $7.6\times 10^{-12}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  基本相同,故多量子弛豫在分子高振动态弛豫过程中起了很大的作用。

## 参 考 文 献

- 1 R T Jongma, A M Wodtke. Fast multi-quantum vibrational relaxation of highly vibrationally excited  $\text{O}_2$ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(24): 10957-10963.
- 2 H Park, T G Slanger.  $\text{O}_2(X, \nu=8\sim 22)$  300 K quenching rate coefficients for  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$ , and  $\text{O}_2(X)$  vibrational distribution from 248 nm  $\text{O}_3$  photodissociation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1994, 100(1): 287-300.
- 3 L Yuan, J Du, A S Mullin. Energy-dependent dynamics of large- $\Delta E$  collisions: Highly vibrationally excited azulene ( $E=20390$  and  $38580\text{cm}^{-1}$ ) with  $\text{CO}_2$ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(1): 014303.
- 4 Juhong Han, You Wang, He Cai, *et al.*. Investigation of thermal features of two types of alkali-vapor cells pumped by a laser diode [J]. *Chinese Optics Letters*, 2014, 12(s2): S20201.
- 5 A J McCaffery, M Pritchard, R J Marsh, *et al.*. Quantum state-resolved energy redistribution in gas ensembles containing highly excited  $\text{N}_2$ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(4): 044317.
- 6 Zhiming Tao, Yanfei Wang, Shengnan Zhang, *et al.*. Atomic population distribution of excited states in He electrodeless discharge lamp[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(10): 100202.
- 7 S Y Wang, B Zhang, D H Zhu, *et al.*. Energy-dependence of vibrational relaxation between highly vibrationally excited KH ( $X^1\Sigma^+$ ,  $\nu''=14\sim 23$ ) and  $\text{H}_2$ , and  $\text{N}_2$ [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 96: 517-525.

- 8 X H Cui, B X Mu, Y F Shen, *et al.*. Vibrational relaxation and vibration-rotation energy transfer between highly vibrationally excited KH( $X^1\Sigma^+$ ,  $v=14\sim 21$ ) and CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2012, 113(16): 2081-2087.
- 9 M C Wall, B A Stewart, A S Mullin. State-resolved collisional relaxation of highly vibrationally excited pyridine by CO<sub>2</sub>: Influence of a permanent dipole moment[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108(15): 6185-6196.
- 10 W G Lawrence, T A Van Marter, M L Nowlin, *et al.*. Inelastic collision dynamics of vibrationally excited I<sub>2</sub>(X)[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(1): 127-141.
- 11 G V Hartland, D Qin, H L Dai. Observation of large vibration-to-vibration energy transfer collisions ( $\Delta E \geq 3500 \text{ cm}^{-1}$ ) in quenching of highly excited NO<sub>2</sub> by CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1994, 101(10): 8554-8563.
- 12 S Watanabe, H Fujii, H Kohguchi, *et al.*. Kinetic study of vibrational energy transfer from a wide range of vibrational levels of O<sub>2</sub> ( $X^3\Sigma_g^-, v=6\sim 12$ ) to CF<sub>4</sub>[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(39): 9290-9295.
- 13 K Yamasaki, H Fujii, S Watanabe, *et al.*. Efficient vibrational relaxation of O<sub>2</sub>( $X^3\Sigma_g^-, v=8$ ) by collisions with CF<sub>4</sub>[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(16): 1936-1941.
- 14 A Lucchesini, S Gozzini. Diode laser overtone spectroscopy of CO<sub>2</sub> at 780 nm[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2005, 96(2): 289-299.
- 15 A J McCaffery. State and species selective energy flow in gas ensembles containing vibrationally excited O<sub>2</sub>[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(13): 134301.
- 16 A J McCaffery, R J Marsh. Modeling disequilibrium in gas ensembles: How quantum state populations evolve under multicollision conditions; CO\*+Ar, CO, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(7): 074304.

栏目编辑: 刘丰瑞