

激光喇曼法测量室温下 $N_2(v=1)$ 的振动弛豫寿命

黄瑞平 崔铁基 张首文 王 会
(中国科学院大连化学物理研究所)

提 要

在强的 CW DF 激光作用下, 氮分子在高压下因压力诱导吸收而被泵浦到 $v=1$ 能级。用 Ar⁺ 激光作光源, 测量 N_2 的反斯托克斯喇曼散射, 从而测得室温下 N_2 的平均振动弛豫寿命 $\bar{\tau}$ 为 0.46 ± 0.30 sec·atm。

N_2 分子的振动弛豫速率是一个很重要的参数, 由于体系复杂, 有关的理论计算目前还不能得到令人满意的结果, 其研究工作主要是用各种方法测量 N_2 的振动弛豫寿命。由于 N_2 的激发和探测都很困难, 所以室温下的数据很少, 彼此相差也大。Millikan 等^[1]用激波管测量了 1900~4500 K 时 N_2 的振动弛豫寿命 τ ; Henderson^[2]用 Kundt 管在 476 K 时作了测量, 并推算到 300 K 时 $\tau=0.16$ sec·atm^[3]; Kovacs 等^[3]用瞬时受激喇曼散射法(SRS)测得 300 K 时, $\tau=4 \pm 2$ sec·atm; McLeary 等^[4]的数据为 $\tau=7 \times 10^{-3}$ sec·atm, 其间相差近三个量级。本文用激光反斯托克斯喇曼散射的方法, 以强的 DF 激光作泵浦源, 测量了室温下 N_2 的振动弛豫寿命。

一、原 理

由于 N_2 是同核双原子分子, 其偶极矩为零, 无红外吸收, 所以用一般的方法不能泵浦到 $v=1$ 的能级。但在高压下, 由于压力诱导吸收^[5], 在 $4.3 \mu\text{m}$ 附近有弱吸收带, 可以吸收部分 DF 激光。当用 DF 激光泵浦 N_2 时, 有关 $N_2(v=1)$ 的速率方程为:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{W_0}{EV} - An_1 - \frac{n_1}{\tau}, \quad (1)$$

式中 n_1 为 $v=1$ 的 N_2 分子浓度; 右边第一项为泵浦速率, W_0 为被 N_2 吸收的激光功率, 它可从 DF 激光的谱线功率分布和吸收系数^[5]计算。 $E=h\nu=4.65 \times 10^{-20}$ J/mol 为 $N_2(v=1)$ 的振动量子能量, V 为吸收 DF 激光的 N_2 的有效体积; 第二项为自发辐射速率, A 为自发辐射系数, 它与 N_2 的压力诱导吸收系数成正比, 在液氮中 $(1/A)=56.6$ sec^[6], 而室温下 N_2 的吸收很小, 即 $A < 1/56.6$, 所以这一项可以略去; 第三项是 $N_2(v=1)$ 的振动弛豫速率。

用测量反斯托克斯喇曼散射的方法来测量 $N_2(v=1)$ 的浓度。由于泵浦速率有限, 在高压下 $N_2(v=1)$ 的弛豫很快 (10^{-2} sec 量级), 所以散射信号很弱, 用光子计数法无法观察信号

的衰变过程。本文是从 $N_2(v=1)$ 的稳态浓度来计算弛豫寿命的。在实验时, DF 激光泵浦时间约为 2 sec, 比高压下 $N_2(v=1)$ 的寿命长得多, 因而可达到稳态, 使 $(dn_1/dt) = 0$ 。于是 (1) 式就简化成下式, 可计算出 τ

$$\tau = n_{1e} EV / W_a, \quad (2)$$

式中 n_{1e} 是 $N_2(v=1)$ 的稳态浓度。

喇曼散射的强度(光子计数值)与该能级的分子浓度成正比, 与散射频率的四次方成正比, 所以, 可以从反斯托克斯喇曼散射强度 I_{aS} 和斯托克斯喇曼散射强度 I_s 来计算

$$\frac{n_{1e}}{n_0} = C \frac{I_{aS}}{I_s} \left(\frac{\nu_s}{\nu_{aS}} \right)^4, \quad (3)$$

式中 n_0 为基态 N_2 分子浓度, 实际上就等于 N_2 的浓度; C 为光谱灵敏度修正系数; ν_s 和 ν_{aS} 分别为斯托克斯和反斯托克斯喇曼散射频率。从 (2) 和 (3) 式得到

$$\tau = C \frac{I_{aS}}{I_s} \left(\frac{\nu_s}{\nu_{aS}} \right)^4 \frac{EV n_0}{W_a}. \quad (4)$$

二、实验装置和结果

实验装置如图 1 所示。其中吸收池用四块厚度为 6 mm 的白宝石片和两块石英盖板作窗口, 用环氧树脂粘结在不锈钢框架上。

DF 激光从白宝石窗通过样品池, 经 M_1 , M_2 反射, 四次通过样品池来增强泵浦。 Ar^+ 激光为单线输出 (4880 Å), 功率为 1 W。光路上的棱镜 P 用来去除荧光。 Ar^+ 激光用 $f=35$ mm 石英透镜 L_1 聚焦, 通过样品池后, 再由凹面镜 M_4 反射, 以增大激发速率。喇曼散射光收集系统使用了两组相对孔径和焦距不同的透镜组, 以增大集光效率。双单色仪出入口狭缝都是 1 mm, 光栅刻线密度为 1200 line/mm, 相应的光谱宽度是 13 Å。

实验用的 N_2 纯度为 99.9995%。

泵浦 N_2 用的 DF 化学激光器是本实验室研制的。与 N_2 吸收有关的谱线功率分布和对应的吸收系数在表 1 列出。DF 激光每次吸收程长为 1 cm, M_1 和 M_2 的反射率为 97%, 白宝石窗口透过率为 85%, DF 激光束平均直径为 6 mm, 故有效激发体积为 $V = 0.9 \text{ cm}^3$ 。对喇曼散射光接收系统的光谱响应应用标准灯*作了测量, 得到系统对反斯托克斯喇曼散射 ($\lambda = 4381.6 \text{ Å}$) 和斯托克斯喇曼散射 ($\lambda = 5506.2 \text{ Å}$) 的灵敏度修正系数为 $C = 1/2.85$ 。

N_2 弛豫寿命的测量结果在表 2 中列出。由于室温下热激发会有少量 ($< 10^{-4}$) 的 N_2 分

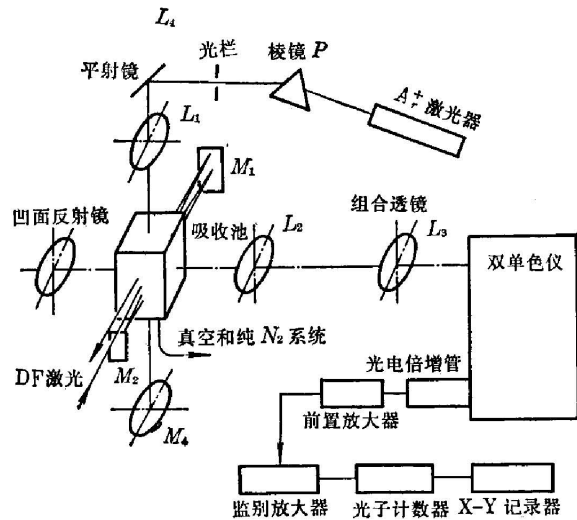


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

* 1 kW 溴钨灯, 经中国计量院标定过。

表 1 DF 激光谱线功率分布与吸收系数

Table 1 DF laser lines power distribution and absorption coefficients

谱 线 (μ)	波 长	占总功率的百分数	吸 收 系 数 ^[5] ($\text{atm}^{-2}\text{cm}^{-1}$)
$P_2(8)$	3.80	9.5	1.00×10^{-8}
$P_2(9)$	3.84	9.7	2.77×10^{-8}
$P_2(10)$	3.88	8.6	5.38×10^{-8}
$P_2(11)$	3.92	1.2	9.20×10^{-8}
$P_3(7)$	3.89	5.3	6.84×10^{-8}
$P_3(8)$	3.92	8.3	9.20×10^{-8}
$P_3(9)$	3.97	3.5	1.73×10^{-7}
$P_3(10)$	4.00	7.7	2.61×10^{-7}
$P_3(11)$	4.05	1.0	5.08×10^{-7}

表 2 N_2 振动弛豫寿命测量结果 ($T=282\text{ K}$)Table 2 Results of measurement of N_2 vibrational relaxation time ($T=282\text{ K}$)

序 号	光 子 计 数 器 读 数		N_2 压力 (atm)	DF 激光功率 (W)	N_2 振动弛豫寿命 τ (sec·atm)
	I_s	I_{as}			
1	8.0×10^5	50	80	200	0.43
2	8.0×10^5	40	80	200	0.35
3	5.8×10^5	39	85	190	0.49
4	5.8×10^5	12	80	190	0.15
5	7.25×10^5	110	100	190	1.11
6	7.25×10^5	25	100	190	0.25
7	7.25×10^5	42	100	190	0.42

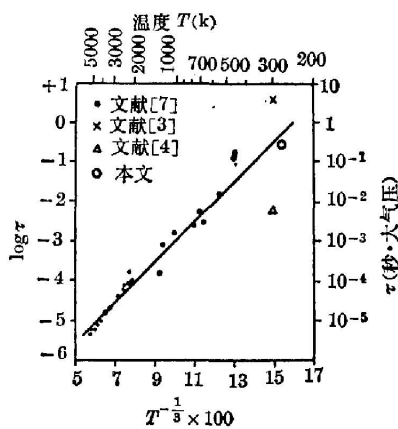


图 2 N_2 的振动弛豫寿命与温度的关系
Fig. 2 The dependence of vibrational relaxation time of N_2 on temperature

子处于 $v=1$ 的能级, 当斯托克斯喇曼散射计数很大时, 反斯托克斯喇曼散射存在小的计数, 实验将它作为暗计数处理。表 2 中的 I_{as} 是在 DF 激光泵浦时的计数与暗计数之差。平均振动弛豫寿命 $\bar{\tau}$ 为 $0.46 \pm 0.30 \text{ sec} \cdot \text{atm}$ (282 K)。

误差主要来源是: 1) 光子计数的随机波动, 按泊松统计, 波动的相对值正比于 $(1/\sqrt{N})$, N 为光子平均数。所以, 在我们的条件下, 反斯托克斯喇曼散射计数的误差可达 15%; 2) DF 激光功率的变化 ($\sim 10\%$); 3) Ar^+ 激光功率波动 ($\sim 5\%$)。

根据有关文献数据和本文的测定值, 用最小二乘法拟合 $4500 \sim 282\text{ K}$ 范围内 N_2 的振动弛豫寿命 τ , 得到下列经验公式

$$\log \tau = 51.20T^{-1/3} - 8.08, \quad (5)$$

式中 τ 的量纲为 $\text{sec} \cdot \text{atm}$ 。有关数据与上式的比较如图 2 所示。

三、小 结

1. 本文提出一种新的方法来测量室温或更低温的 N_2 的振动弛豫寿命, 使用了大功率连续 DF 激光泵浦 N_2 分子, 并用喇曼散射法直接测量 $N_2(v=1)$ 的浓度, 由此得到比较可靠的数据。

2. 实验数据表明, 室温下 $N_2(v=1)$ 的自发辐射脱活可以忽略, 而其振动-平动 ($V-T$) 和振动-转动 ($V-R$) 弛豫是弛豫的主要通道。

3. 由于散射信号太弱, 因而实验误差较大。若能增大 DF 激光功率, 可望能得到更准确的数据。

本工作是在张存浩教授、庄琦同志指导下进行的。参加本工作的还有闵祥德同志。袁启年、逢景科、桓长青、李明盛、孙以珠等同志为本实验提供了 DF 激光器; 谢行滨、周必迁、吴顺元等同志为实验装置的设计和安装给予了不少帮助, 特表谢意。

参 考 文 献

- [1] E. C. Millikan, D. R. White; *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, No. 1 (1 Jul), 98.
- [2] M. C. Henderson; *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1962, **34**, No. 3 (Mar), 349.
- [3] M. A. Kovacs, M. E. Mack; *Appl. Phys. Lett.*, 1972, **20**, No. 12 (15 Jun), 487.
- [4] R. McLeary, P. J. Beckwith; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1981, **QE-17**, No. 3 (Mar), 297.
- [5] Н. И. Москаленко и др.; *Физика Атмосферы и Океаны*, 1979, **15**, No. 9, 912.
- [6] S. R. J. Brueck, R. M. Osgood Jr.; *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, No. 11 (1 Jun), 4941.
- [7] T. L. Cottrell, J. C. McCoubrey; *«Molecular Energy Transfer in Gases»*, (Butterworths, London, 1961), 80.

Laser-Raman measurement of vibrational relaxation time of N_2 at room temperature

HUANG RUIPING CUI TIEJI ZHANG SHOUWEN AND WANG HUI

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

(Received 19 October 1983; revised 14 February 1984)

Abstract

N_2 molecules at high pressure were pumped into $v=1$ level with a high power CW DF laser as a result of pressure-induced absorption. Using an Ar^+ ion laser as the source we measured the anti-Stokes Raman scattering and obtained the vibrational relaxation time of N_2 at room temperature to be 0.46 ± 0.30 sec·atm.