

Ar 气对 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ LIF 光谱的碰撞猝灭效应

张立敏 楼立人 郭常新

(中国科学技术大学物理系)

夏 宇 兴

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

实验测量了缓冲气体 Ar 气对 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, 6, J''=52, 54)$ LIF 光谱的碰撞猝灭效应。用稳态碰撞模型推导出 LIF 光谱强度 I 对气体压强 $P = P_{\text{Ar}} + P_{\text{K}}$ 的函数关系。用上述模型拟合出的 I - P 曲线和实验数据的符合, 对拟合所得参数 C_1 的进一步分析指出: 热管炉后向探测 LIF 光谱方法比非增益荧光探测法的灵敏度可提高 2 倍以上。

关键词: 缓冲气体; 碰撞猝灭。

一、引 言

碱金属双原子分子, 例如 $^{39}\text{K}_2$, 是连续调频激光器的重要工作物质之一^[1], 研究碱金属分子激发态动力学及其发光机制有重要的实际意义。分子的激光诱导荧光(LIF)光谱实验具有容易激发、光谱易于标识及信噪比高的优点, 是研究碱金属分子激发态动力学的有效方法^[2]。在 LIF 光谱实验中, 缓冲气体压力对发光强度的影响是令人感兴趣的课题, 其可以给出分子激发态的能级信息和跃迁动力学参数。本文实验研究了 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ LIF 光谱强度对缓冲气体 Ar 气压强的依赖关系, 用稳态碰撞模型拟合了实验数据, 分析了 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 荧光的受激增强效应。这将为进一步获得 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 的激光提供有用的信息。

二、实验装置及结果

实验采用后向收集激光诱导荧光的方案。实验装置与文献[3]中所描述的基本相同。 $^{39}\text{K}_2$ 分子是在不锈钢热管炉中产生的, 加热区 30 cm。典型的工作温度是 645~706K。在这种温度下钾金属蒸气约含 10^{15} atom/cm³, 其中约有千分之几的 K_2 分子^[4]。热管炉中充以 5~100 Torr 的缓冲气体 Ar 气。用 JHC-15A 型 OW He-Cd⁺ 激光器($\lambda = 4415.6 \text{ \AA}$)激发 $^{39}\text{K}_2$ 分子, 获得了 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=0\sim 11, J''=52, 54)$ 跃迁的 LIF 光谱^[3]。使用 LPE-1 型激光功率/能量计监测激光功率, 工作过程中激光功率稳定性优于

Table 1 Intensities of LIF spectrum for $^{39}\text{K}_2$ ($C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) versus the pressure of buffer gas Ar

(a) Temperature: 717K, $v''=5$			(b) Temperature 676K, $v''=6$		
$P_{\text{Ar}}+P_{\text{K}}$ (Torr)	I_R (rel. units)	I_P (rel. units)	$P_{\text{Ar}}+P_{\text{K}}$ (Torr)	I_R (rel. units)	I_P (rel. units)
9.5	113	102	7.5	51	51
18	99	94	15.5	36	36
25	85	76	25	32	29
35.5	75	70	36.5	26	26
45	69	68	45.5	20	21
57	65	60	57.5	16	16
77.5	58	58	70	13	13
92	53	48	85	12	12

(c) Temperature: 676K, $v''=5$			(d) Temperature: 645K, $v''=5$		
$P_{\text{Ar}}+P_{\text{K}}$ (Torr)	I_R (rel. units)	I_P (rel. units)	$P_{\text{Ar}}+P_{\text{K}}$ (Torr)	I_R (rel. units)	I_P (rel. units)
7.5	61	58	8.5	33	33
15.5	49	47	13.5	25	24
25	38	34	19.5	18	17
36.5	32	28	28	16	16.5
45.5	24	23	36	15	15
57.5	23	22			
70	16	16.5			
85	15	15			

$\lambda_R=4448.3 \text{ \AA}$
 $\lambda_P=4450.6 \text{ \AA}$

$\lambda_R=4465.8 \text{ \AA}$
 $\lambda_P=4468.1 \text{ \AA}$

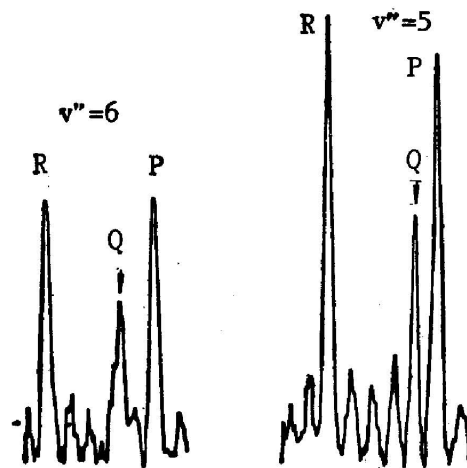


Fig. 1 LIF spectrum of $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, 6, J''=52, 54)$ for $^{39}\text{K}_2$ dimer at $T=676^\circ\text{K}$, $P=7.5$ Torr. Arrows pointed to another spectrum of Q-branch of $^{39}\text{K}_2$

98%。使用 DTW-702 温控仪获得恒定炉温。LIF 光谱用带有斩波器和锁相放大的 GDM-1000 型双光栅单色仪(民主德国)测量。入射狭缝 40μ 左右,扫描速度 $16\text{cm}^{-1}/\text{min}$ 。

使用上述装置,测量了 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, 6, J''=52, 54)$ 跃迁的 LIF 光谱强度随热管气体压强 $P=P_{\text{Ar}}+P_{\text{K}}$ 的变化。图 1 给出了温度 $T=676\text{K}$ 、热管炉总气压 $P=7.5\text{Torr}$ 时获得的 $(v'=0, J'=53) \rightarrow (v''=5, 6, J''=52, 54)$ 跃迁的 LIF 光谱。光谱图中箭头所指的是 $^{39}\text{K}_2$ 的另一 Q 支光谱。其余伴线可能来源于碰撞产生的转动结构。

表 1 给出了 LIF 光谱强度随热管总气压 $P=P_{\text{Ar}}+P_{\text{K}}$ 变化的几组数据。从表中可以看到,随着缓冲气体压强 P_{Ar} 的增加(特定温度下 P_{K} 是常数),LIF 光谱强度变小,显示了缓冲气体 Ar 气和激发态($C^1\Pi_u$)的 $^{39}\text{K}_2$ 分子碰撞引起的 LIF 光谱强度猝灭效应。

三、理论模型和实验数据拟合

Ar 原子和钾分子碰撞时会产生 $^{39}\text{K}_2^*(C^1\Pi_u)$ 分子的转动弛豫等猝灭过程。当热管炉温度为 400°C 左右、Ar 气压强为 $0\sim 120\text{Torr}$ 时,由统计力学理论^[5]可得到分子(原子)两次碰撞之间的时间 T_2 为:

$$T_2 = \sqrt{\mu kT} / (4\sqrt{\sigma} d^2 P) \quad (1)$$

其中 μ 是碰撞分子对的折合质量, k, T 分别是 Boltzman 常数和绝对温度, d 和 P 分别是分子有效直径和热管炉中总气压。推导(1)式时利用了理想气体物态方程。 T_2 即是碰撞引起的 $^{39}\text{K}_2^*(C^1\Pi_u)$ 分子的横向弛豫时间。当 $P=10\text{Torr}$ 、 $T=645\text{K}$ 、 $d=10\text{\AA}$ 时,求得 $T_2 \sim 2\text{ns}$ 。 $^{39}\text{K}_2^*(C^1\Pi_u)$ 分子的寿命 $\tau \sim 40\text{ns}$ ^[9],显然这个 T_2 值已对发光过程有显著的影响。

在激光强度恒定、热管炉恒温且气体处于热平衡时,经由激光泵浦跃迁到 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u$ 态上的粒子数 N_p 是常数。上能级粒子数 N_v 的变化满足稳态速率方程:

$$dN_v/dt = N_p - (N_v/T_1) - (N_v/T_2) = 0 \quad (2)$$

其中 T_1 是上能级有效辐射寿命,当存在光的受激放大时 T_1 可能显著小于自发辐射寿命 τ ^[6]。

由文献[7]和公式(1)、(2)可得到 LIF 光谱发射强度:

$$I_{v'v''} = (64/3)\pi^4 c N_p \nu^4 \bar{R}_e^2 q_{v'v''} \equiv O_2 / (O_1 + P) \quad (3)$$

其中:

$$O_1 = \sqrt{\mu kT} / (4\sqrt{\sigma} T_1 d^2) \quad (4)$$

$$O_2 = 16\pi^4 c \nu^4 \bar{R}_e^2 q_{v'v''} N_p \sqrt{\mu kT} / (3\sqrt{\sigma} d^3) \quad (5)$$

这里 \bar{R}_e 是电偶极跃迁矩平均值, ν 和 c 分别是跃迁波数和光速, $q_{v'v''}$ 是跃迁的 Franck-Condon 因子。(3)式即缓冲气体 Ar 气和钾蒸气压强之和 P 对 $^{39}\text{K}_2^*(C^1\Pi_u)$ 分子 LIF 光谱强度的碰撞猝灭效应的表达式。 O_2 的相对值可以反映 LIF 光谱强度随温度 T 和量子数 v'' 的变化趋势。 O_1 是可以绝对确定的参数。利用(3)式对实验数据进行拟合可以给出 O_1, O_2 。由 O_1 拟合值和(4)式可以给出激发态有效寿命 T_1 和 LIF 光谱碰撞猝灭截面 σ (由有效直径 d 给出)的乘积 $T_1\sigma$:

$$T_1\sigma = \sqrt{\pi \mu kT} / (16O_1) \quad (6)$$

这对于研究 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u$ 态的能级信息和发光动力学(例如受激放大)是很有用的。

由表 1 和 (3) 式拟合出的 C_1, C_2 值及由 (6) 式给出的 $T_1\sigma$ 值如表 2 所示, 其中 r 是拟合时的相关系数。

Table 2 C_1, C_2 and $T_1\sigma$ values deduced from eqs. (3) (6) and Table 1

T/K	v''	J''	C_1/Torr	$C_2^*/\text{rel. units}$	r^{**}	$T_1\sigma/\text{nsec}\cdot\text{cm}^2$
717	5	52, 54	74.6	7639.4	-0.94	23.2×10^{-16}
676	5	52, 54	17.4	1537.8	-0.93	101.3×10^{-16}
	6	52, 54	15.8	1206.3	-0.93	
645	5	52, 54	9.3	563.8	-0.83	176.6×10^{-16}

* The detected sensitivity had some changing at each T

** r was correlation coefficient in fitting

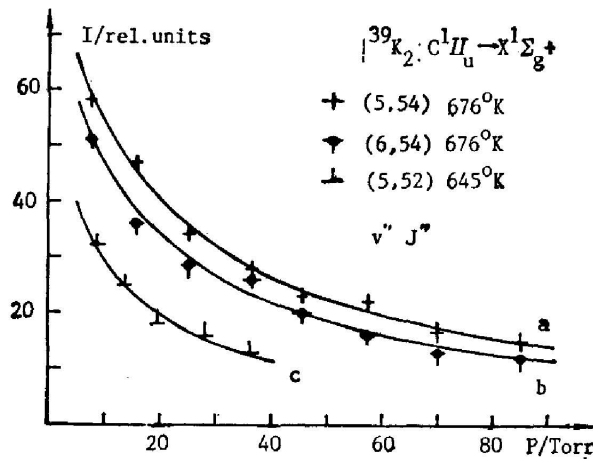


Fig. 2 Intensities of LIF spectrum for $^{39}\text{K}_2$ versus the pressure P of Ar and K. Fitting plot were from eq. (3) and Table 2

图 2 给出了 LIF 光谱强度随热管炉总气压变化的实验数据点以及由公式 (3) 和 C_1, C_2 拟合值画出拟合曲线, 的可验以看数实了据和拟合曲线非常符合。

从表 2 可以看到, C_2 随温度上升而变大, 原因是随温度上升 N_p 增加、光强变强。对每一种温度, C_1 值随 v'' 和 J'' 变化不大, 这与 (4) 式一致。值得注意的是, 表 2 中 C_1 随温度上升而增加的速度远大于 (4) 式中 C_1 对 \sqrt{T} 的依赖程度, 其物理含义分析如下。

考虑到 σ 是和温度无关的常数^[8], 假定碰撞猝灭截面 $\sigma(C^1\Pi_u) \sim \sigma(B^1\Pi_u) = 150 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ^[8], 则可求出 $717\text{K} \geq T \geq 645\text{K}$ 时: $T_1 \approx 0.13 \sim 0.98 \text{ nsec}$ 。其显然小于文献^[9] 给出的 $\tau(C^1\Pi_u) \approx 40 \text{ nsec}$ 。按照荧光放大的超辐射理论^[6]有:

$$T_1 = \tau \exp(-\Delta\alpha \cdot l), \quad (7)$$

其中 $\Delta\alpha$ 为净增益系数, l 为光放大经历的距离。由 (7) 式和 τ, T_1 的值可估算出: $\Delta\alpha \cdot l \approx 3.7 \sim 5.7$, ($717\text{K} \geq T \geq 645\text{K}$)。由此可知, 热管炉后向探测法比非增益荧光探测法能提高灵敏度 2 倍以上。

四、结 论

稳态情况下缓冲气体 Ar 气和 $C^1\Pi_u$ 激发态 $^{39}\text{K}_2$ 分子的碰撞对 LIF 光谱强度有显著的猝灭效应。本文给出的稳态碰撞模型对 $^{39}\text{K}_2$ 分子 $C^1\Pi_u(v'=0, J'=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, 6; J''=52, 54)$ LIF 光谱强度的碰撞猝灭给出了合理的解释。用上述模型拟合出的参数 C_1 可以研究荧光的受激增强效应。利用 C_1 拟合值和文献[8, 9]中的分子常数可估算出: 热管炉后向探测法比非增益荧光探测法能提高灵敏度 2 倍以上。这将为高灵敏度探测分子激发态及研究分子受激发射动力学提供有用的信息。

参 考 文 献

- [1] B. Wellgehausen und H. Welling; *Laser Und Optoelektronik*, 1984, **16**, No. 2 (Jun), 105~114.
- [2] W. J. Tango, J. K. Link and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, No. 10 (Nov), 4264.
- [3] 张立敏, 魏计林, 高成岳, 李银妹, 夏宇兴; 《化学物理学报》, 1989, (待发表)。
- [4] M. Lapp and L. P. Harris; *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer*, 1966, **6**, No. 2 (Mar/Apr), 169.
- [5] 陈仁烈; 《统计物理引论》(修订本), 1978, p. 43.
- [6] 固体激光导论编写组, 《固体激光导论》, 上海人民出版社, 1974, p. 170.
- [7] G. Herzberg; *Spectra of Diatomic Molecules* (D. Van Nostrand, Company, 5th Printing, 1957), 200.
- [8] W. J. Tango, R. N. Zare; *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, No. 8 (Oct), 3094.
- [9] K. H. Meiwes, F. Engelke; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **85**, No. 4 (Jan), 409.

Quenching effect of LIF spectrum for dimer $^{39}\text{K}_2(C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ by collision of buffer gas Ar

ZHANG LIMIN, LOU LIREN AND GUO CHANGXIN

(Physic Department, University of Science and Technology of China, Hefei)

XIA YUXING

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

(Received 17 October 1988; revised 6 January 1989)

Abstract

The quenching effect of LIF spectrum of $C^1\Pi_u(v'=0, J=53) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, 6; J''=52, 54)$ for dimer $^{39}\text{K}_2$ by collision of buffer gas Ar was measured experimentally. The relation between the intensities I of LIF spectrum and the pressure $P = P_{\text{Ar}} + P_{\text{K}}$ in heat-pipe oven was deduced by stable collision model. The $-P$ plot fitted by this model was in satisfactory agreement with the experimental data. Further analysis of the parameter C_1 fitted showed that: the sensitivity of backward detection for heat-pipe oven was 2 times more than that of non-gain fluorescence detection.

Key words: buffer gas; collision quenching.