

Xe($5p^56p$)态在某些气体中的 淬灭速率常数

徐 捷

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文报道双光子激发的 Xe($5p^56p$) 态在二十余种气体中的淬灭速率常数的测定, 对于碰撞淬灭反应的产物进行了扼要的分析讨论。

关键词: 双光子激发态氙; 淬灭速率常数。

一、引 言

近十年来, 随着准分子激光器的突破性的发展, 人们对于激光介质, 特别是氙与某些气体反应所发生的碰撞淬灭过程十分有兴趣^[1~2]。已有许多的基本动力学及光谱研究。但早期的工作大多是研究用放电技术产生的氙原子亚稳态, Xe($6s, ^3P_2$)的一些动力学过程, 显然人们希望了解高激发态 Xe($5p^56p$) 在一些气体中的碰撞去激活过程, 由于这个态是氙分子离子态再复合时的初级产物, 因此, 对于研究包括准分子激光器在内的氙的放电器件而言, 有关高激发态的信息就十分重要, 但这些高激发态难于用一般的单光子跃迁激发。激光技术特别是激光光谱学的发展, 给人们揭示了运用多光子激发研究高激发态的可能性, 而可调谐染料激光器以及非线性晶体变频技术使得易于达到所需要的紫外波长选择激发不同的能级。运用双光子激发技术^[3], 我们已开始了对 Xe($5p^56p$) 激发态的一系列研究工作^[4,5]。Xe($6p$) 态共包括六个能级, 其中 Xe($6p[1/2]_0$), Xe($6p[3/2]_2$) 以及 Xe($6p[5/2]_2$) 三个能级可用双光子跃迁由基态选择激发。为了方便起见, 我们将在本文中运用 Paschen 符号, 即 Xe($2p_5$), Xe($2p_6$) 以及 Xe($2p_9$) 来称呼这三个能级。

本文将介绍在室温条件下双光子激发 Xe($2p_5$), Xe($2p_6$) 以及 Xe($2p_9$) 态在 N₂ 等二十余种气体中的碰撞淬灭速率常数的测量, 其中包括较详细的双光子激发实验技术, 理论依据以及测量结果。对于在碰撞去激活过程中一些反应产物的生成做了扼要的概括, 有关不同反应气体的不同产物的分析以及各自的特性, 将在以后的一系列文章中陆续发表。

二、基本原理

图 1 示出了氙原子的部分能级图, 它只包括了与我们研究有关的能级以及在测量速率常数时所监视的荧光跃迁。Xe($2p_5$), Xe($2p_6$) 和 Xe($2p_9$) 能级由双光子激光选择激发, 其

激发波长分别为 249.6、252.4 以及 256.0 nm。其后由于自发辐射以及 Xe 原子被其它气

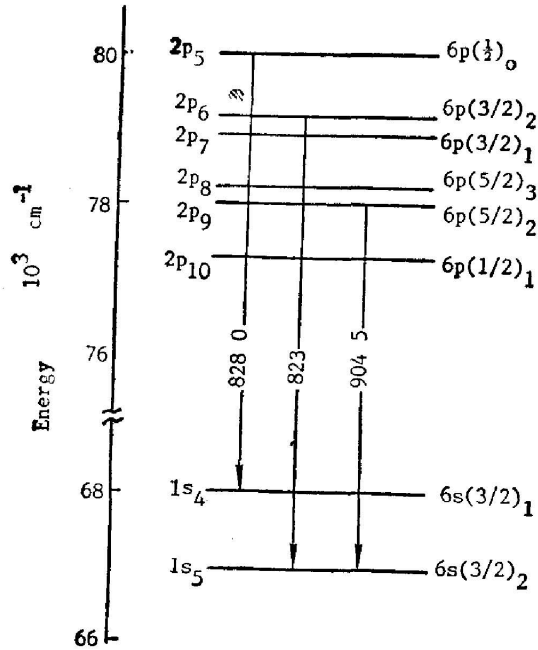


Fig. 1 Partial energy levels of Xe atom

据图为一曲线,其斜率为 $-k$ 。衰变速率 k 值应等于(2)式中的 $\tau^{-1} + k_0[RX]$ 。衰变速率与反应气体浓度(即 $[RX]$)的关系称之为 Stern-Volmer 图,这一直线的斜率应等于淬灭速率常数 k_0 ,截距为寿命。

有少数的气体,例如 $Xe(2p_5)$ 在 Ne, Ar 中的碰撞去激活,其荧光显示出明显的双指数特性,我们同样可以用上述方法分别分析快、慢两个成分,而求出速率常数值。

还应该指出的是,由于 $Xe(6p)$ 态同时被基态的氙原子本身碰撞淬灭,因此,在没有将 Xe 碰撞单独分离出来的情况下,所测得的速率常数实际上是总的淬灭速率常数。

三、实验技术

实验装置包括三部分:激光器系统、荧光室及真空系统和信号检测记录系统。主要的部分如图 2 所示。整个的激光系统包括 Nd-YAG 泵浦的染料激光器以及波长扩展器,为了得到所需要的近 250 nm 波长,可通过两个途径。一是用 YAG 三次谐波激光,泵浦 O500 染料,然后再通过 LFM 晶体倍频。另一种方法是用 YAG 二次谐波泵浦 DCM 染料,染料激光输出经由两个不同角度的 KD*P 晶体倍频并与 1064 nm 基波混频以得到所需要的紫外激光光束。该光束经焦距 1 m 的石英透镜聚焦进荧光室内,能量约 0.15 MW/cm^2 ,脉冲最大半宽度(FWHM)10 nm,在每秒 10 次的重复频率下工作。

荧光室由 Pyrex 玻璃制成内径 25 mm,有三对相互垂直的臂,一对臂的两端封有倾斜的石英窗,用于入射的激光;另一对包含有钨圆筒电极,在某些放电实验时使用;第三对臂两端封入石英窗,对准荧光检测系统。荧光室连接于带有许多储气瓶的高真空系统,氙气纯度

体的碰撞淬灭, $Xe(6p)$ 原子将跃迁至 $Xe(6s)$ 态,并产生荧光发射,其跃迁分别是 $2p_5 \rightarrow 1s_4$, $2p_6 \rightarrow 1s_5$ 以及 $2p_7 \rightarrow 1s_5$, 荧光波长分别为 828.0、823.2 以及 904.5 nm。

对于一级化学反应而言,浓度 C 随时间的变化应满足指数关系

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

式中 C_0 是初始浓度; k 是衰变速率。对于 $Xe(6p)$ 原子与其它气体的反应,反应方程应是

$$\frac{d[Xe(6p)]}{dt} = -(\tau^{-1} + k_0[RX])[Xe(6p)] \quad (2)$$

式中 τ 是该能级寿命; k_0 是该能级原子被反应气体淬灭的速率常数; $[RX]$ 是反应气体的浓度。

$Xe(6p)$ 态在绝大多数气体中的荧光给出明确的单指数衰变,衰变部分的半对数数

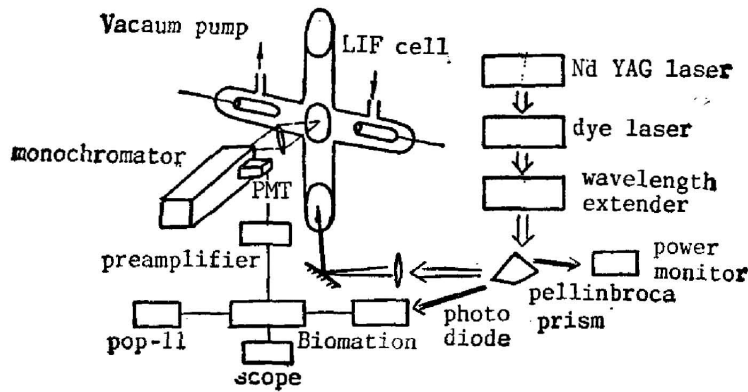


Fig. 2 Experimental apparatus of laser induced fluorescence

为 99.995%，氙气和反应气体在使用前要经过真空蒸馏进一步纯化。

荧光讯号经由一个 $f/2$ 石英透镜聚焦进一个 1 米光栅单色仪然后进入冷却的 Hamamatsu R955 光电倍增管。在检测 Xe($2p_6$) 荧光时，需要用一个红光灵敏的 R632 光电倍增管。光电讯号经由一个宽带的放大器后由一个瞬态数字分析仪记录，其每个通道的分辨率是 2 nm，通常用 3000 次激光脉冲得到的荧光讯号的平均以便得到好的信噪比，荧光波形由实验室计算机 PDP-11/34 储存。单色仪-光电倍增管检测系统对波长的响应由一个 D_2 标准灯来定标。

四、速率常数结果

淬灭速率常数的测定要在固定的氙气压下进行。由于 Xe($6p$) 将被 Xe 自身淬灭，因此要选取尽可能低的氙气压，通常取 3 Torr。在确保得到足够光滑的荧光波形时，有时也取 1 Torr。

作为一个典型的例子，图 3 示出 Xe($2p_5$) 在不同 Kr 气压下的荧光波形，此时 Xe 固定在 1 Torr。为了得到准确的速率常数值，一般至少要取六个不同气压的数据，两个不同气压间的距离的选取视速率常数值大小而定。

图 4 给出 Xe($2p_5$)、Xe($2p_6$) 在几种反应气体中的荧光衰变速率与压力依赖关系，作为例子演示基本的测试方法。仔细的测准气压，以及光滑的荧光波形，使得该图的线性相当好。总的淬灭速率常数由直线斜率确定，截距分别为 Xe($2p_5$)、Xe($2p_6$) 态的寿命。更确切地说由于 Xe($2p_5$) 被 Xe 的淬灭速率常数很小 ($0.58 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) 可忽略不计，Xe($2p_5$) 图的截距只等于 Xe($2p_5$) 的辐射寿命。然而，Xe($2p_6$) 有较大的 Xe 淬灭速率常数，因此，Xe($2p_6$) 图的截距事实上应等于 $\tau^{-1} + k_{\text{Xe}}[\text{Xe}]$ 。Xe($2p_5$)、Xe($2p_6$) 态的寿命分别为 32, 36 ns，这已被多次的实验结果所证实。

表 1 列举了双光子激发的 Xe($2p_5$)、Xe($2p_6$) 和 Xe($2p_6$) 态在二十余种分子中的淬灭速率常数。其中包括氮分子及其氧化物、氟利昂分子、隋性气体以及含卤素的化合物等。其中一些是本实验室以前的测量结果。同时表中也给出了 Xe($6s, ^3P_2$) 态在这些分子中的淬灭速率常数，以便比较。所有的速率常数用最小平方二乘法程序估计误差，其值小于 $\pm 10\%$ 。

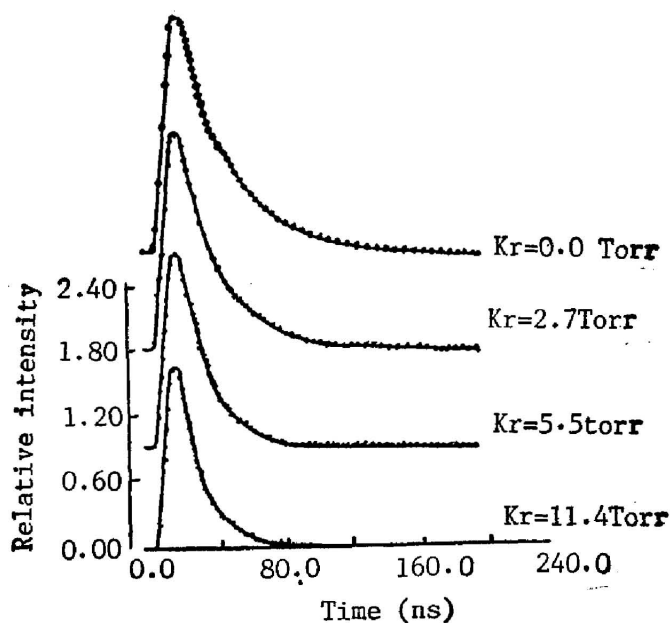


Fig. 3 Fluorescence timeprofile of $Xe(2p_5)$ in Kr.

Xe: 1 Torr; Kr: 0, 2.7, 5.5 and 11.4 Torr respectively.
observed wavelength: 828.0 nm, slit width: 0.3 mm

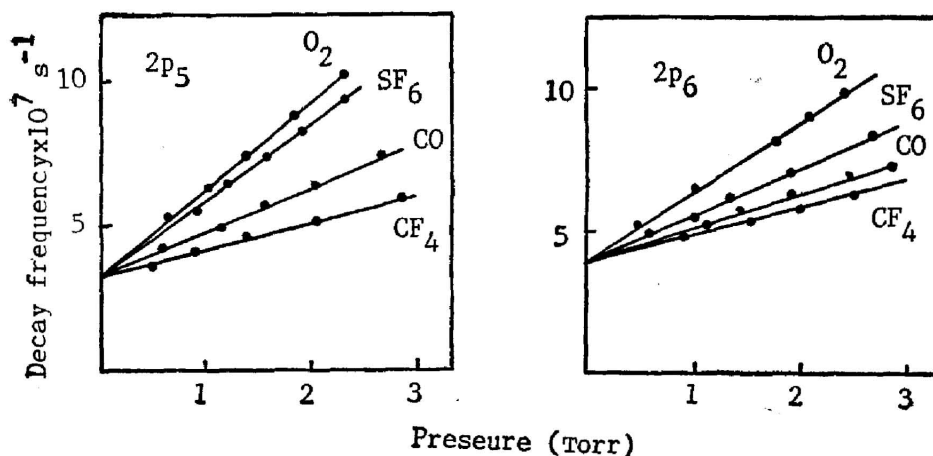


Fig. 4 Pressure dependence of the decay constants for quenching of $Xe(2p_5)$ and $Xe(2p_6)$ by O_2 , CO , CF_4 and SF_6 . Xe: 3 Torr

由于含卤素分子的气体有腐蚀性, 在充入一定量气体时, 考虑到气体与器壁的作用, 一般在 15 分钟后再准确的读出气体压力。 F_2 有强的腐蚀性, 本实验采用 $He + F_2$ 的混合气体, 混合比 10:1, 然后求出荧光衰变速率对 F_2 的压力的关系直线的斜率。

从表中可以看出, $Xe(2p_5)$, $Xe(2p_6)$ 和 $Xe(2p_3)$ 三个能级的淬灭速率常数对同一种淬灭分子而言, 有时会有很大不同。除了前面提到的 Xe 之外, 例如: $Xe(2p_6)$ 态在 He, Ne 中的 k_0 值非常小, 而其它两个态则有可观的数值。

与亚稳态 $Xe(6s, ^3P_2)$ 的 k_0 相比, $Xe(6p)$ 态的淬灭速率常数约增强一个数量级, 这与高激发态 $Xe(6p)$ 原子易于接近 Xe 与碰撞分子的离子对势能曲线有关。

Table 1 Xe(6p) total quenching rate constants ($10^{-11} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$)

| Reagent | Xe(2p ₆) | Xe(2p ₆) | Xe(2p ₉) | Xe(³ p ₂) ^{a)} |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| N ₂ | 30 | 19 | 31 | 1.9 |
| NO | 94 | 74 | | 2.7 |
| N ₂ O | 62 | 75 | 82 | 44 |
| NO ₂ | 134 | 112 | | |
| O ₂ | 98 | 78 | | 22 |
| SO ₂ | 132 | | | ~55 |
| OCS | 92 | 86 | | |
| CO | 47 | 36 | | 3.6 |
| CF ₄ | 28 | 30 | | 0.03 |
| SF ₆ | 76 | 62 | | 23 |
| CF ₃ Cl | 61 | 112 | | ~10 |
| CF ₂ Cl ₂ | 139 | 124 | | 19 |
| CHF ₂ Cl | 68 | 147 | | ~20 |
| CF ₂ ClBr | 108 | 109 | | ~40 |
| He | 2.0 | 0.17 | 0.9 | |
| Ne | 3.5 | 0.05 | 0.8 | |
| Ar | 14 ^{a)} | 4.7 ^{a)} | 8.2 ^{a)} | |
| Kr | 11 | 2.2 | 4.5 | |
| Xe | 0.58 ^{a)} | 8.2 ^{a)} | 9.6 ^{a)} | |
| F ₂ | 109 | 83 | | 75 |
| Cl ₂ | 146 ^{a)} | 145 ^{a)} | 133 ^{a)} | 72 |
| HCl | 83 ^{a)} | 80 ^{a)} | 80 ^{a)} | 56 |
| OCl ₂ | 75 ^{a)} | 78 ^{a)} | 73 ^{a)} | 63 |
| NF ₃ | 160 ^{a)} | 54 ^{a)} | 54 ^{a)} | 9 |
| H ₂ | 60 | 78 | 136 | 1.6 |
| HBr | 154 | | | 61 |

a) Taken from ref. [6~8].

五、产物分析讨论

Xe(6p)激发态原子与某些分子的两体碰撞淬灭反应生成各种类型的产物,这里,我们可将研究结果简略地归纳如下:

(1) Xe(6p)原子与 N₂O 和 OCS 分子的反应,生成了 XeO* 和 XeS* 电子激发(离子)态^[9]。这些离子态然后经由束缚-自由跃迁辐射衰变至基态,具有强的紫外发射,其最大值分别在234 和 227 nm,该电子态并有短的生命。

(2) Xe(6p)原子与 CF₃Cl, CF₂Cl₂, CF₂HCl 以及 CF₂ClBr 氟利昂分子反应生成 XeCl(B, O)准分子产物,且给出强的 XeCl(B-X)带发射,最大强度在 308 nm^[10]。与 Xe(6s, ³P₂)亚稳态原子被上述分子淬灭反应相比, Xe(6p)反应生成的 XeCl(B, O)产额提高了一个数量级。

(3) Xe(6p)原子与 SF₆ 分子的碰撞反应产生强的 XeF(B-X)准分子发射,最大值在 350 nm 附近。与 CF₄ 分子反应生成的 XeF 产额较小,可观察到较弱的 XeF(B-X)发射。

(4) Xe(6p)原子与 N₂ 分子的碰撞反应,生成了 N₂(B, ³Π_g)激发态。按照夫登克-康登

抛物线给出的最大几率的跃迁, 我们观察到较高振动能级 $\Delta\nu=4$ 的 $\text{Ne}(B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u)$ 辐射跃迁荧光, 具有不十分强的发射强度。

(5) $\text{Xe}(6p)$ 原子与 Cl_2 , HCl 分子的反应生成极强的 $\text{XeCl}(B, O)$ 产物, 通常将它们的产物分支比 I_{XeCl^*} 作为单位参考值, 以便求得其它反应产物 XeX^* 的产物分支比。

(6) $\text{Xe}(6p)$ 原子与其它惰性气体 He , Ne , Ar , Kr 的碰撞去激活, 给出了 $\text{Xe}(6p)$ 态 6 个能级之间或与其它高激发态(如 $\text{Xe}(5d)$) 之间的动力学弛豫以及一些特定的能量转移过程(如: $\text{Xe}(2p_8) + \text{Kr} \longrightarrow \text{Kr}(5s, ^3P_2)$)。通过对这些产物的分析, 我们可以得到有关能流传递的信息, 特别是 $\text{Xe}(2p_7)$, $\text{Xe}(2p_8)$ 和 $\text{Xe}(2p_{10})$ 的一些动力学参数, 这三个态是不可能被双光子激发的。

综上所述, 由于双光子激发有效的产生了 $\text{Xe}(2p_8)$ 、 $\text{Xe}(2p_6)$ 和 $\text{Xe}(2p_9)$ 激发态, 通过研究它们与其它反应气体的两体碰撞速率常数和产物分析, 这给我们揭示了一个相当广阔的领域, 并且提供了一系列以前未知的有关高激发态动力学的信息。

衷心感谢美国堪萨斯州立大学 D. W. Setser 教授对我在他领导的实验室所做的研究的科学指导。

参 考 文 献

- [1] C. A. Brau; *Rare Gas Halogen Excimers, Topics in Applied Physics*, edited by C. K. Rhodes, (Springer, Berlin, 1979), Vol. 30.
- [2] Y. Nachshon, F. K. Tittel *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**, No. 1 (Jul), 36.
- [3] W. Gornik, S. Kinât *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, No. 1 (Jul), 68.
- [4] H. Horiguchi, D. W. Setser *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, No. 3 (Aug), 1207.
- [5] G. Inoue, D. W. Setser *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, No. 12 (Dec), 5760.
- [6] J. H. Rolts, D. W. Setser *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, No. 3 (Aug), 1247.
- [7] J. R. Ru, D. W. Setser; *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, No. 8 (Apr), 4304.
- [8] J. R. Ru, D. W. Setser; *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, No. 11 (Mar), 689.
- [9] J. Xu, D. W. Setser *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **132**, No. 4, 5 (Dec), 427.
- [10] J. Xu, D. W. Setser *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **137**, No. 1 (May), 63.

**Total quenching rate constants of Xe ($5p^56p$)
states in some reagents**

XU JIE

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 29 February 1988)

Abstract

The total quenching rate constants of two-photon laser excited Xe($5p^56p$) states in more than twenty reagents have been studied. Product analysis of collisional deactivation reactions has been discussed.

Key words: two-photon excited Xe; quenching rate constant.