

XeO* 和 XeS* 的紫外发射谱

徐 捷

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

研究了 Xe(6p[1/2]₀)和 Xe(6p[3/2]₂)激发态与含氧分子反应的淬灭动力学。在与 N₂O 和 OCS 分子反应中,观察到较强的 XeO* 和 XeS* 紫外发射,其最大强度分别在 234nm 和 227nm,并对发射机构进行了讨论。

关键词: XeO* 和 XeS*; 发射谱。

一、引 言

近年来,稀有气体氧化物引起人们极大的兴趣,其原因是在氧和稀有气体 Ar、Kr 和 Xe 的混合物中,由于碰撞感应效应,微扰跃迁 O(¹S)→O(¹D)的激射作用的证实,而且这种激光器有潜力研制成高储能的激光器。这种准分子激光发射波长在 510~560nm 谱区,通常称之为“绿带。”有关绿带的发射特性已广为研究,并已较精确地计算了位能曲线^[1~3]。但很少有关于伴随紫外发射的高能离子态的信息,只在 Xe(6s, ³p₂)亚稳态原子与 N₂O 的反应中观察到很弱的 XeO* 发射^[4]。

多光子激光激发技术的发展,为人们提供了研究高激发态,揭示从前未知的各种过程的可能。这里将报道用双光子激发的 Xe(5p⁵6p)激发态与 N₂O 和 OCS 分子的反应中, XeO* 和 XeS* 的生成及紫外荧光发射的观察。Xe(6p)态中的两个能级 Xe(6p[1/2]₀)和 Xe(6p[3/2]₂)能量为 9.93 和 9.82 电子伏特。以下为简便起见,我们将运用 Paschen 符号,即 Xe(2p₅), Xe(2p₆)能级。它们分别由波长为 249.6 和 252.4nm 的紫外激光双光子激发。在 Xe/N₂O 或 Xe/OCS 混合物中,除了观察到 Xe(6p—6s)的荧光外,观察到了最大强度在 234 和 227nm 的较强的 XeO* 和 XeS* 的紫外发射以及三个弱带的发射^[5]。本文较详细的研究了紫外发射谱特性以及产物分支比的计算。与此同时,还测量了 Xe(6p)态在其它含氧化合物如 O₂, SO₂, CO 和 NO₂ 的淬灭速率常数,但这些分子没有给出可观的 XeO* 产物荧光。XeO* 和 XeS* 紫外发射是来源于高激发态 Xe 与 N₂O 和 OCS 反应时生成的电子(离子)态,利用位能曲线可进行定性的分析讨论。

二、实 验 技 术

实验装置大体如文献[6]所述。Xe 和含氧分子的反应在高真空的激光引发荧光室内进

行。一套 Quanta-Ray Nd-YAG 二次谐波泵浦的染料激光器(DCM)经倍频、混频后得到了所需要的 250nm 左右的紫外激光,它经过一个 Pellinbroca 棱镜转向以及 1 米焦长的透镜聚焦进入荧光室。一小部分激光经棱镜分出,通过光二极管,其光电信号输出做为瞬态分析仪 Biomation 的触发脉冲。荧光发射通过垂直于激光光束的石英窗观察,经由短焦距透镜,1 米光栅单色仪及冷却的 R955 光电倍增管检测。为了检测紫外荧光,用 250 nm 闪耀的光栅。光电倍增管讯号经宽带放大器(Hewlett-Packard 8447D)以及瞬态分析仪(Biomation 6500),并耦合至 PDP-11/34 进行讯号平均储存。部分讯号从 Biomation 取出送至示波器监视。为记录荧光波形,一般选 3000 次激光脉冲的平均值,激光器在每秒 10 次的重复频率下工作,因此五分钟可记录下所测的荧光波形。检测系统对波长的响应曲线由 D₂ 标准灯定标得到。

为了测量产物荧光的时间分辨谱,通常将谱的积分时间分为四部分。在单色仪扫描时,每个部分的谱被积分并储存。一般选这四个积分间隔为 $0 \sim \tau$, $\tau \sim 2\tau$, $2\tau \sim 6\tau$ 和 $0 \sim 6\tau$, 其中 τ 是激发态 Xe 的寿命,最后一部分为总体荧光强度,光谱扫描范围及积分时间由计算机程序控制,单色仪扫描速率可随意而定。

在 Xe/N₂O 和 Xe/OCS 混合物中,用高压脉冲放电也产生了 XeO* 和 XeS 荧光,整个放电系统包括脉冲振荡器,放大器和一个直流高压电流。高压是连结于荧光室内一对钽圆筒电极上,直径 20 mm,电极间距 2 cm 左右。放电条件一般选在 3 kV,时间间隔 100 μ s,重复频率每秒 10 次。高压放电荧光谱将和双光子激发 Xe(6p)反应生成的谱进行了比较。

三、实验结果

1. 淬灭速率常数

Xe(2p₅)和 Xe(2p₆)原子的淬灭速率常数是用在固定的 Xe 气压下,改变反应分子气压,监视相继的荧光衰变而测得的。作为一个典型,图 1 示出在 Xe(2p₅)/OCS 混合物中的一组荧光波形。总的速率常数 k_0 值由荧光衰变速率随压力的依赖关系(Stern-Volmer Plot)的斜率来确定^[6]。

我们测量了 Xe(2p₅), Xe(2p₆)在含氧分子 N₂O, NO₂, O₂, SO₂, OCS, CO 中的淬灭速率常数。表 1 列出了所测之值,整个实验过程中, Xe 气压维持在 3.0 ± 0.1 Torr。由于这些分子有大的速率常数值,必须使气压读数尽量精确,且两个取值间之差要很小。速率常数由最小二乘法程序计算,其误差小于 $\pm 10\%$ 。在表 1 中还列出了 Xe(6s, ³p₂)的速率常数^[7],比较看出, Xe(6p)态的速率常数要比亚稳态的值高 2~10 倍。

2. XeO* 的形成

我们细心地观察双光子激发的 Xe(6p)态和含氧分子的反应产物,发现在 Xe(2p₅)Xe(2p₆)和 N₂O 的反应中,有强的紫外荧光发射,它来源于产物,电子激发态 XeO*。图 2 示出了 Xe(2p₅)/N₂O 混合物中,在 3 Torr Xe 和 2 Torr N₂O 压力条件, 200~350 nm 范围内的荧光发射谱。其最大强度值在 234 nm 左右。除了主强带之外,还观察到三个弱带,其峰值约在 ~ 270 , ~ 292 和 ~ 330 nm。图中示出了局部放大的弱带荧光,其相对强度可由标尺上读出。所有的谱都用检测系统的响应曲线进行了校正。对各个带的谱强度做积分,我们

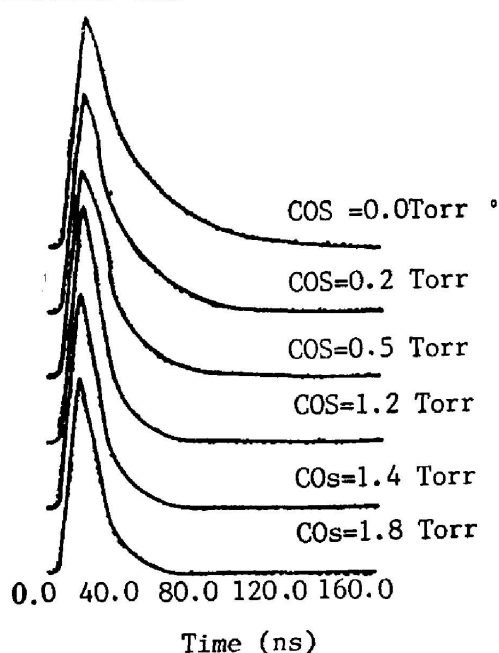


Fig. 1 Time profiles for $\text{Xe}(2p_5)$ in OCS. The Xe pressure was kept constant at 3.0 ± 0.1 Torr and the pressure of OCS was varied as shown

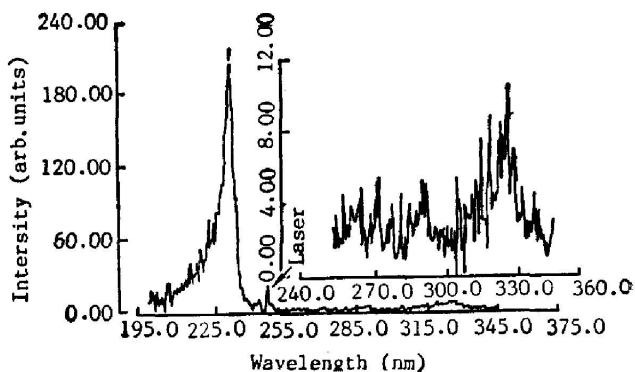


Fig. 2 Overall XeO^* emission spectra for $\text{Xe}(2p_5)/\text{N}_2\text{O}$ (0~180ns integration time) Xe: 8Torr; N_2O : 2Torr, slit width: 1mm; scanning rate: 0.2nm/point

Table 1 $\text{Xe}(6p)$ total quenching rate constants ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Reagent	$\text{Xe}(2p_5)$	$\text{Xe}(2p_6)$	$\text{Xe}(6s \ ^3P_2)^a$
N_2O	6.2×10^{-10}	7.5×10^{-10}	4.4×10^{-10}
NO_2	13.4×10^{-10}	11.2×10^{-10}	
O_2	9.8×10^{-10}	7.8×10^{-10}	
SO_2	13.2×10^{-10}		2.2×10^{-10}
OCS	9.2×10^{-10}		$\approx 5.5 \times 10^{-10}$
CO	4.7×10^{-10}	8.6×10^{-10}	$\approx 7.0 \times 10^{-10}$

a) The energy of 3P_2 state is 8.3eV; K_Q values were taken from ref. 7.

可得到主强带和三个弱带的归一化的积分强度比为 $I_1:I_2:I_3:I_4=1.0:0.08:0.09:0.14$ 。 XeO^* 的紫外荧光发射远强于绿带荧光,且在很低的气压下就可容易的观察出。

3. XeS^* 的形成

在 $\text{Xe}(2p_5)$, $\text{Xe}(2p_6)$ 激发态原子和 OCS 分子的反应中,观察到与 N_2O 反应相类似的紫外发射,它来自于电子激发态产物 XeS^* 。主强带的峰值波长为 227 nm,同时还观察到三个弱带,中心波长分别为 ~ 247 , ~ 267 和 ~ 278 nm。图 3 示出了在 $\text{Xe}(2p_5)/\text{OCS}$ 混合物中记录下的在 210~300 nm 波长范围的紫外荧光发射谱。 Xe 气压为 3 Torr, OCS 气压为 1 Torr。总的积分时间为 0~180 nm。该荧光光谱已用检测系统的响应曲线进行了校正。计算四个发射带的积分强度并归一化,得出它们的强度比为

$$I_1:I_2:I_3:I_4=1.0:0.1:0.09:0.1。$$

由于双光子激发的 $\text{Xe}(6p)$ 态与 N_2O 或 OCS 反应生成的 XeO^* 或 XeS^* 激发态都有很短的寿命,这可从监视荧光波形而得出,我们将在以后的文章中详细讨论时间特性。

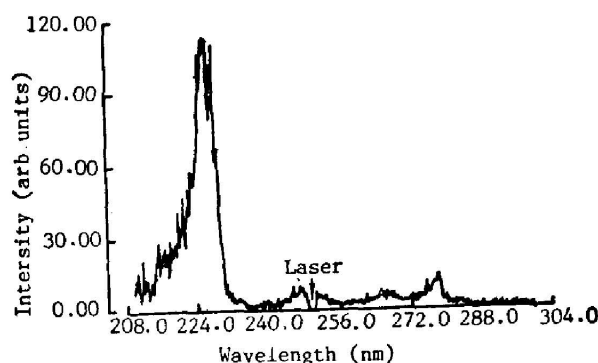


Fig. 3 Overall XeS* emission spectra for Xe(2p₆)/OCS
(0~180 integration time) Xe=3 Torr, OCS=1 Torr slit width 1mm, scanning rate 0.2nm/point

4. XeO* 和 XeS* 的生成速率常数

为了测量 XeO* 和 XeS* 的生成速率常数 k_{XeX} 以及产物分支比 Γ_{XeX} , 必须要测量谱的积分强度 I_{XeX} 以及用 Xe(6p) + HCl 反应中生成的 XeCl* 产物的发射强度作为参考值。图 4 示出的是由反应 Xe(2p₅)/HCl 得到的 XeCl(B, C) 时间分辨积分谱。自下而上的积分时间分别为 0~32, 32~62, 62~180 以及 0~180 ns。压力条件为 3 Torr Xe 和 0.6 Torr HCl。XeO* 和 XeS* 的形成速率常数由下式计算:

$$k_{\text{XeO}^*} = \frac{I_{\text{XeO}^*}[\text{Xe}][\text{HCl}]}{I_{\text{XeCl}^*}[\text{Xe}][\text{N}_2\text{O}]} \frac{\tau_{\text{XeO}^*}^{-1} + k_0[\text{N}_2\text{O}]}{\tau_{\text{XeO}^*}^{-1} + k_0[\text{HCl}]} k_{\text{XeCl}^*}^{\text{HCl}} \quad (1)$$

式中 k_0 是总的淬灭速率常数;

$\tau_{\text{XeO}^*}^{-1}$ 是 Xe(2p₅) 和 Xe(2p₆) 的寿命, 分别为 32 和 37 ns。

$k_{\text{XeCl}^*}^{\text{HCl}}$ 是参考反应 XeCl* 的形成速率常数, 其值由文献[8]给出。

产物分支比由形成速率常数与淬灭速率常数的比值 $k_{\text{XeX}}^{\text{R}}/k_0^{\text{R}}$ 确定。考虑到 Xe(6p-6s) 的荧光跃迁, Xe(6s) 原子对产物的形成同样会有贡献, 因此取第一积分间隔(0~32 ns)

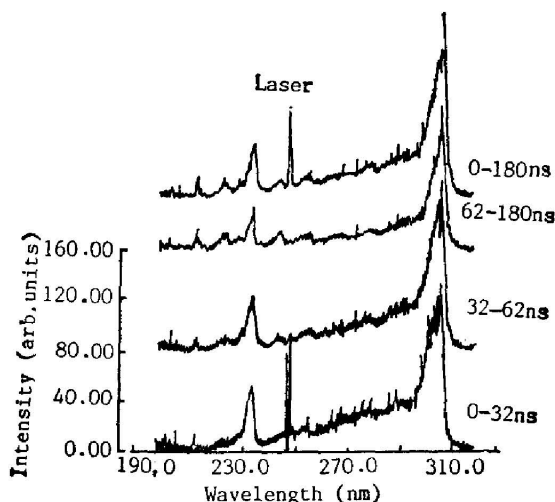


Fig. 4 Time-resolved spectrum of XeCl(B, C) for Xe(2p₅)/HCl.
Xe: 3Torr; HCl: 0.6Torr slit width: 1mm scanning rate: 0.2nm/point

的积分强度计算生成速率常数,即在 Xe(6p)寿命时间范围内,这就避免了 Xe(6s)原子的影响。表 2 列出了所测的 Xe(2p₅), Xe(2p₆) 原子与 N₂O 和 OCS 反应生成 XeO* 和 XeS* 的速率常数和分支比。应该提及的是,在整个实验中,参考反应与被测反应的实验条件要保持相同,主要是激光功率,狭缝宽度等,以避免不必要的误差。所测得的 XeO* 和 XeS* 的产物分支比的不确定性估算为 ±30%。

Table 2 XeX* formation branching fraction from Xe(6p) + RX reaction^{a)}

Reaction	Mixture	Pressure(Torr)		k_{XeX^*} (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Γ_{XeX^*}
		Xe	RX		
Xe(2p ₅) + RX	Xe/N ₂ O	3	0.6	0.80×10^{-10}	0.13
	Xe/OCS	3	1.0	0.93×10^{-10}	0.12
Xe(2p ₆) + RX	Xe/N ₂ O	3	0.6	0.70×10^{-10}	0.08
	Xe/OCS	3	1.0	0.75×10^{-10}	0.09

a) In this table X represents O or S.

5. 放电谱

为了与双光子激发 Xe(6p)原子反应的谱相比较,又观察了在 Xe/N₂O, Xe/OCS 和 Xe/O₂ 混合物中高压放电生成的 XeO* 和 XeS* 的荧光谱。典型的放电条件是 3kV, 脉冲宽度 100 μs。为维持均匀的放电,放电室的总气压控制在 2~3Torr 的范围内,其中与 Xe 反应的气体约占 20~30%。图 5 示出 Xe/N₂O 和 Xe/OCS 系统在 0~180 ns 时间内的积分放电谱。它们分别产生强的 XeO* 和 XeS* 的紫外荧光,其峰值强度分别在 234 和 227 nm,这与 Xe(6p)原子反应生成的荧光谱是类似的。在 Xe/O₂ 混合物中的放电同样生成了 XeO* 的荧光发射,但是试图在 Xe(6p)/O₂ 和 Xe(6p)/NO₂ 以及其它的含氧化合物中进行荧光观察,都没有得到可观的产物,这表明在这些系统中,不能有效的生成 XeO* 电子激发态。

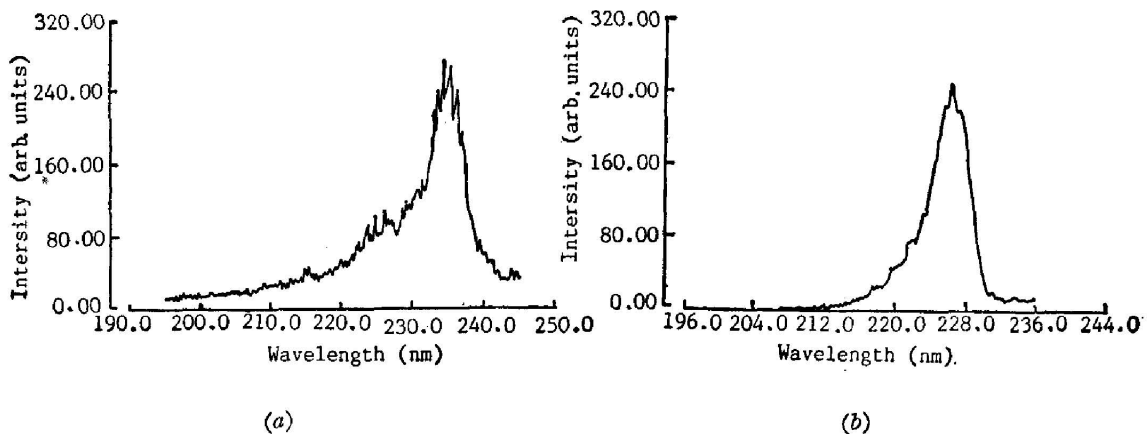
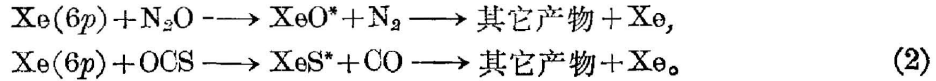


Fig. 5 XeO* and XeS* emission spectra from pulsed discharge excitation
 (a) Xe/N₂O Xe: 1.5Torr, N₂O: 0.7Torr (b) Xe/OCS Xe: 1.5 Torr, OCS: 0.7Torr
 slit width: 0.5mm scanning rate: 0.2nm/data

四、讨 论

电子激发态 XeO* 和 XeS* 的生成是由于高激发态 Xe(6p) 原子与 N₂O 和 OCS 分子的淬灭反应。它们可用下式来表达:



生成的产物 XeO* 和 XeS* 经由束缚-自由跃迁发出紫外荧光。为了说明所观察到的荧光发射,图 6 示出与 XeO 有关的位能曲线,其中 Xe+O(³P, ¹D 以及 ¹S)是根据文献 [1~3] 得来的。绿带的发射来源于 XeO(2¹Σ⁺—1¹Σ⁺), 而我们所观察到的 234nm 带的紫外发射来自于离子对 Xe⁺O⁻ 激发态,终止于Xe+O(³P)态。这个Xe⁺O⁻激发态有很短的辐射寿命,大约为 ≤20ns。由于跃迁终止于Xe+O(³P)态(³Π 和 ³Σ⁻), 我们预期这个强紫外发射是来自 Xe⁺O⁻ 态的三重态。而三个弱带的荧光预计是终止于Xe+O(¹D)(¹Σ⁺, ¹Π 和 ¹Δ)的跃迁。因为原子 S 和 O 同是 VI 族元素, XeS* 的紫外发射谱可以做类似的解释。离子态 Xe⁺O⁻ 和 Xe⁺S⁻ 的形成是由于 Xe(6p) 原子被 N₂O 和 OCS 分子的淬灭反应, 由于整个实验在较低的气压下进行, 这里只考虑二体碰撞效应, 三体碰撞似乎是不可能的。

作者衷心感谢美国堪萨斯州立大学化学系 Setser 教授对上述研究工作给予的科学指导。

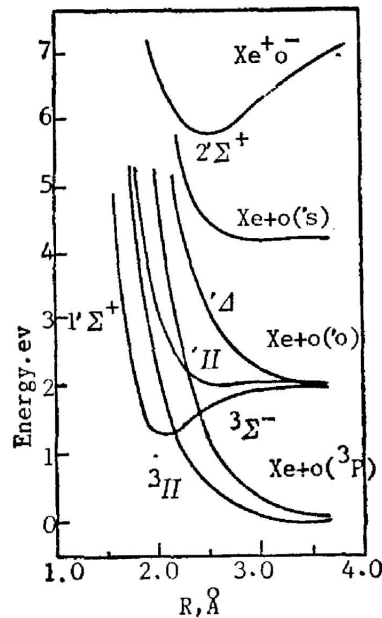


Fig. 6 Oitebtuak cyrves for Xe+O

参 考 文 献

- [1] T. H. Dunning, P. J. Hay; *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, No. 8(Apr), 3767~3776.
[2] J. S. Cohen, W. R. Wadt *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, No. 7(Oct), 2955~2965.
[3] S. R. Langhoff; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 5 (Sep), 2379~2386.
[4] D. H. Stedman, D. W. Setser; *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, No. 8 (Apr), 3957~3965.
[5] J. Xu, D. W. Setser *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **132**, No. 4, 5 (Oct), 427~436.
[6] 徐捷;《光学学报》, 1989, **9**, No.2(Feb), 151~157.
[7] L. A. Gundel, D. W. Setser; *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, No. 11 (Jun), 4390~4398.
[8] J. K. Ku, D. W. Setser; *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, No. 11(Mar) 689~691.

UV emission spectrum of XeO* and XeS*

XU JIE

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

(Received 22 April 1988)

Abstract

The quenching kinetics of Xe($6p^{[1/2]_0}$) and Xe($6p^{[3/2]_1}$) atoms with oxygen compound have been studied. The reaction of Xe($6p$) excited-states atoms with N₂O and OCS generated significant UV emission of XeO* and XeS* with intensity maxima at 234 and 227 nm respectively. The mechanism for fluorescence emission is discussed.

Key words: XeO* and XeS*; emission spectra.