

XeO* 和 XeS* 紫外荧光的某些特性

徐 捷

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

研究了在 Xe(6p)激发态与 N₂O 和 OCS 反应中,产物 XeO* 和 XeS* 的紫外荧光特性。实验证实它们具有短的寿命以及发射谱在高压 Ar 中的振动弛豫效应。

关键词: 紫外荧光、寿命、振动弛豫。

一、引 言

在 Xe(6p)激发态原子与 N₂O 和 OCS 分子的两体碰撞反应中,有效地生成了 XeO* 和 XeS* 电子激发态。我们已经报道了这二种产物经由束缚-自由跃迁所产生的最大强度分别在 234 nm 和 227 nm 的紫外发射^[1]。这项研究的目的在于探讨除了有稀有气体卤化物之外,尚存在有其它的含稀有气体特别是 Xe 的双原子准分子,而第 VI 族化学元素是很好的候选者。

在 Xe/N₂O 和 Xe/OCS 的混合物反应中,所生成的电子(离子)态产物 XeO* 和 XeS* 产生强的紫外荧光发射。不仅其波长范围区别于曾报道的 XeO “缘带”发射^[2~3],而且在其它方面也很不相同。本文对 XeO* 和 XeS* 的紫外发射与 XeO 缘带发射的某些特性在实验上进行了比较研究,并且观察了由于添加高压 Ar 使 XeO* 和 XeS* 的发射谱宽变狭的振动弛豫现象。对于紫外发射谱的机构作了进一步的分析讨论。

二、实验装置

实验装置如文献[4]所述。大体上可分为三部分:(1)Nd:YAG 泵浦的染料激光器及倍频、混频,以产生 250 nm 左右的紫外激光用于双光子激发。(2)荧光室及高真空系统。(3)信号检测、平均及计算机记录系统。

激光引发荧光室 图 1 示出了这个设计精细的反应室的斗面示意图。用 Pyrex 玻璃制成,内径为 25 cm,整个表面涂黑以避免任何杂散反射光。内有三对相互垂直的臂。竖直的一臂中尚有几个内孔为 10 cm 的圆片挡板,以进一步消除散射光,两端封有倾斜的石英窗。紫外激光经由棱镜反射从底部入射到荧光室,通过上面的窗口,经反射镜反射到荧光纸上监视光斑。水平方向的一对臂内有一对钨圆筒电极,中间用 O 环与荧光室连结,末端是可拆式结构,可方便地调节电极间距。在测量 Xe/N₂O 和 Xe/OCS 混合物的放电谱时,将

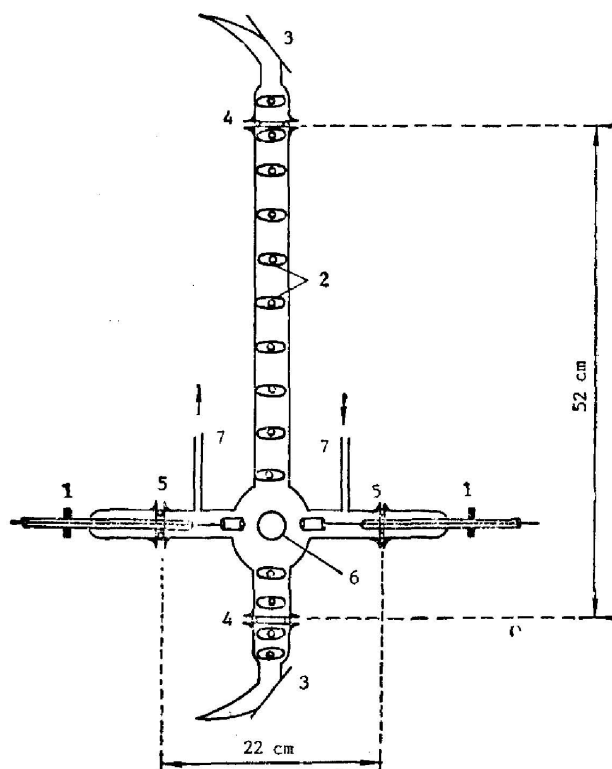


Fig. 1 Laser induced fluorescence cell

1—detachable device; 2—light baffles; 3—quartz window; 4, 5—O-ring; 5—quartz window; 7—gas

电极联结于高压电源系统。在另一方向的一对臂上封以石英窗口用于观察检测荧光。通过 He-Ne 激光来调整石英窗口使之与单色仪系统的水平准直，整个系统应保持良好的稳定性。真空系统接有各种气体的储气瓶，并一直维持 10^{-5} mmHg 真空度。氙气纯度为 99.995%*。

在观察荧光时，Xe(6p) 激发态自身的荧光辐射波长是 ~ 800 nm，而 XeO* 和 XeS* 的紫外发射波长是 ~ 230 nm，因此，单色仪的光栅必须进行相应的调换。在测量紫外发射谱时，采用在 200 nm 闪耀的光栅，单色仪的扫描速率和扫描范围要与计算机程序控制相一致。

三、实验结果

1. 压力参数

由于 Xe($2p_5$) 和 Xe($2p_6$) 与 N₂O 或 OCS 反应产生的 XeO* 和 XeS* 紫外反射与 XeO 的绿带发射对 Xe 气的压力依赖关系很不相同，在很低的压力(例如 3 Torr 的 Xe)，最大强度在 234 nm 的 XeO* 紫外荧光很容易被观察到，XeS* 的情况类同；而最大强度在 540 nm 的 XeO 绿带荧光，仅在 50 Torr 以上的 Xe 气压时，才能观察到。当气压高至 200 Torr 左右时，可测出足够强的荧光谱，并能清晰地分辨出振动结构，如图 2 所示。这个明显的区别是由于它们具有完全不同的辐射机构。

* 在充入储气瓶时还要经过置于干冰丙酮溶液分子筛作进一步纯化。

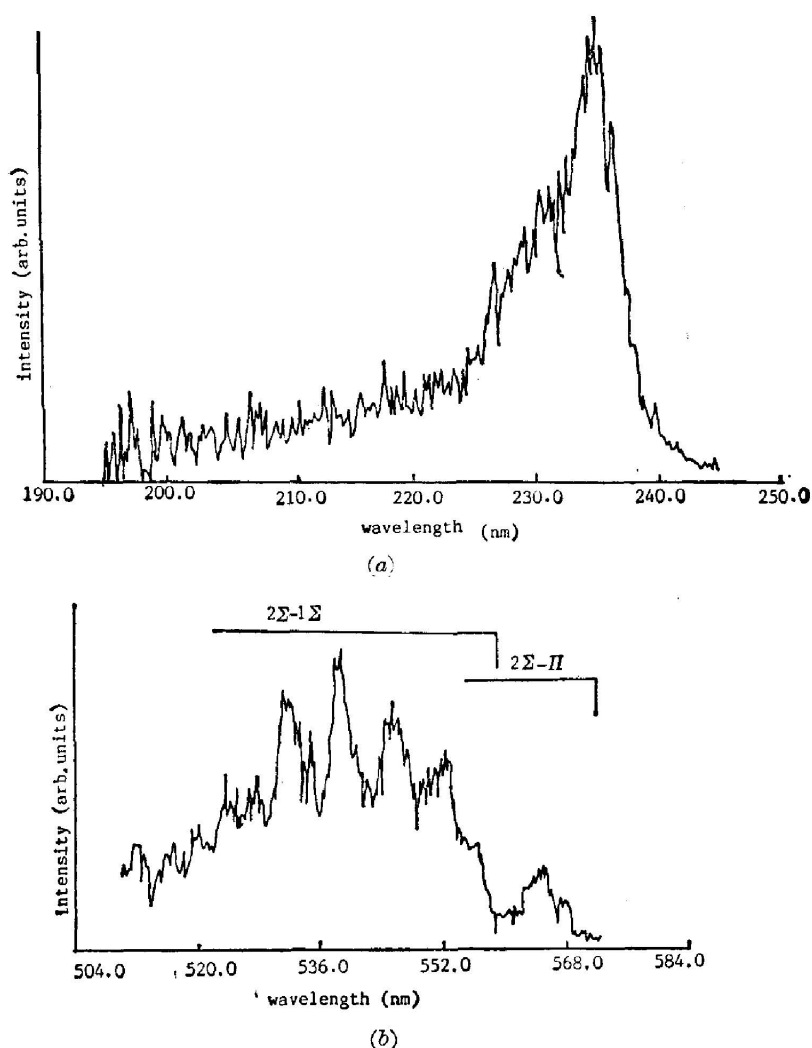
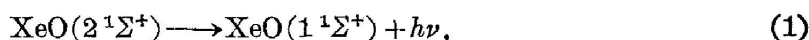


Fig. 2 XeO* emission spectra from Xe($2p_5$) excitation

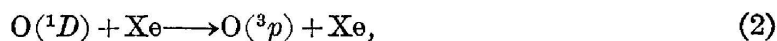
(a) UV emission at 234 nm, 10 Torr of Xe and 5 Torr of N₂O, 0~180 ns integration time;

(b) Green band emission at 540 nm, 200 Torr of Xe and 3 Torr of N₂O, 0~5 μs integration time

绿带的 XeO 荧光这是由于



跃迁具有长寿命的氧原子 O(1D) 能级被高压 Xe 原子的碰撞淬灭。

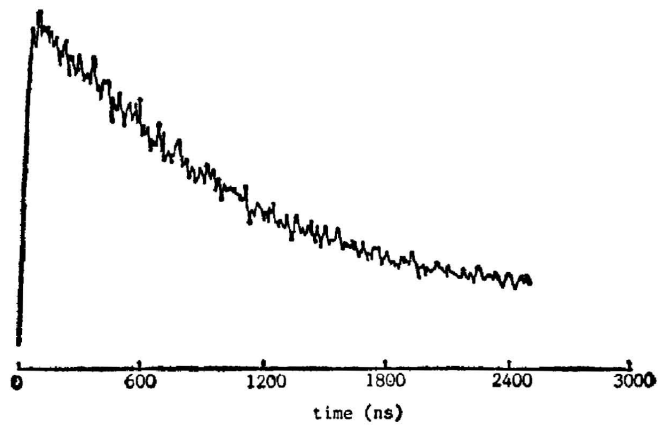


使得低激光能级被有效地抽空到氧原子基态。在理论上,可用微扰自旋-轨道耦合以及电荷转移相互作用来解释这个碰撞感应过程。

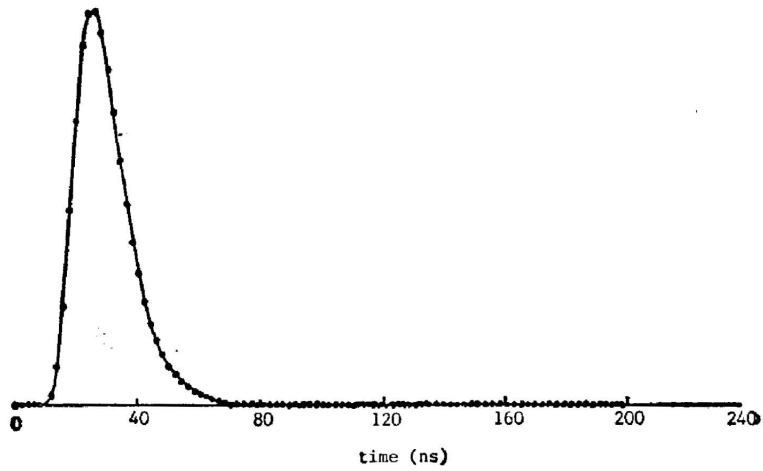
强的 XeO* 和 XeS* 紫外辐射是从较高的电子(离子)态 Xe⁺O⁻ 和 Xe⁺S⁻ 到基态 $^3\Sigma^-$ 和 $^3\Pi$ (由 Xe+O(3p) 和 Xe+S(3p) 得出) 的束缚-自由跃迁。它不需要对长寿命的激光下能级的碰撞抽空, 跃迁几率不依赖于 Xe 原子的碰撞微扰作用, 因此, 紫外辐射的观察不需要高的 Xe 气压。当然, Xe 原子作为反应物之一, 其浓度与产物的生成速率是有关的。

2. 时间特性

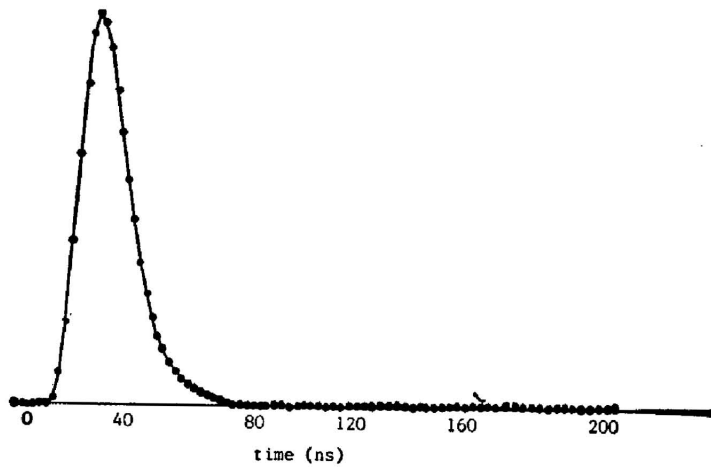
观察紫外荧光和绿带荧光随时间的衰变过程, 发现它们截然不同。图 3 示出了当激发



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 Decay profiles from $\text{Xe}(2p_5)$ excitation

(a) 540 nm emission of XeO^* at 95 Torr of Xe and 3 Torr of N_2O ;

(b) 227 nm emission of XeS^* at 10 Torr of Xe and 5 Torr of OCS ;

(c) 234 nm emission of XeO^* at 10 Torr of Xe and 5 Torr of N_2O

Xe($2p_5$) 态时, 荧光信号平均得出的时间波形。显然, 波长为 540 nm 的 XeO 荧光衰变非常缓慢, 其衰变速率为 $1 \mu s$, 而紫外荧光衰变非常快, 且主带和三个弱带的时间特性相同, 图 3 (b) 和 (c) 分别示出在相同压力条件下 XeS* 的 227 nm 和 XeO* 的 234 nm 荧光衰变波形。在固定 Xe 气压时, 改变 N₂O 和 OCS 的气压, 可测出 XeO* 和 XeS* 紫外荧光衰变速率对气压的依赖关系。实验结果表明, 它与 Xe($6p$) 原子的荧光压力依赖关系相近。根据 Stern-Volmer 图的斜率测得 Xe*O⁻ 和 Xe*S⁻ 态的寿命为 ~ 20 ns。这样短寿命的高激发态产物的形成是很吸引人的, 有必要进一步探讨。

3. 振动弛豫

在 Xe($2p_5$)、Xe($2p_6$) 原子与 N₂O 或 OCS 分子的反应中产生的 XeO* 和 XeS* 紫外荧光

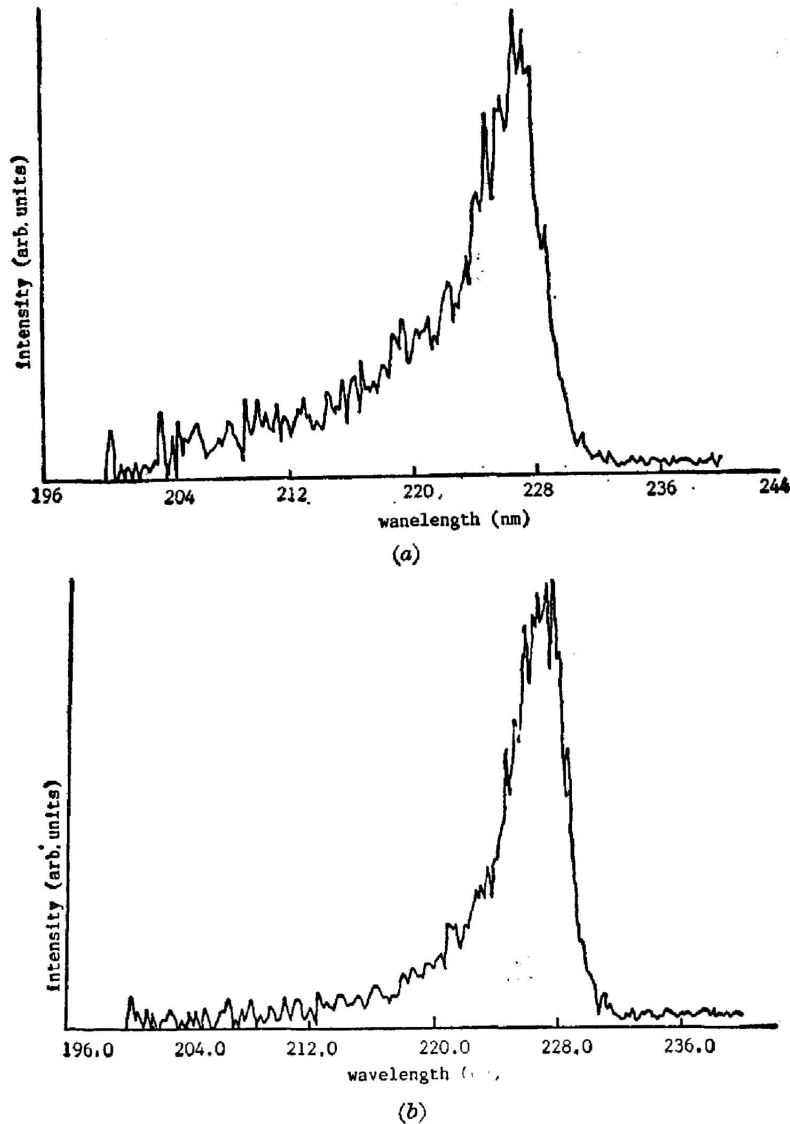


Fig. 4 Overall XeS* emission spectra at 227 nm (0~180 ns integration time) for excitation of Xe($2p_5$) in OCS

- (a) 10 Torr of Xe and 5 Torr of OCS;
- (b) 10 Torr of Xe and 5 Torr of OCS with 300 Torr of added Ar

谱是来自束缚-自由跃迁。在束缚态中,高振动能级同样会被激发。由于各个振动能级到排斥态的跃迁,会产生较宽谱区的发射。如果添加较高压力的惰性气体 Ar(100~300 Torr),由于碰撞淬灭,使束缚态的振动激发态弛豫到较低的振动能级(如 $v=0,1$ 等),此时,由低振动能级到自由基态的跃迁,应该只局限在很狭谱区内。

为了证实这一分析,我们对 XeO* 和 XeS* 谱都进行了类似的测量,用图 4 给出的 XeS* 谱可以说明。在 10 Torr 的 Xe、5 Torr 的 OCS 混合物中,当 Xe($2p_5$)态被激发时,如添加 300 Torr 的 Ar 气,记录下两种情况的紫外谱,可以发现谱宽明显地变狭。这一实验证实了在反应中生成的束缚态,有部分产物是处于高振动能级,由于 Ar 的碰撞弛豫到低振动能级。

此外,由于添加了高压 Ar,使得 Xe($6p$)态的子能级之间同样发生了碰撞弛豫效应。当激发 Xe($2p_5$)时,同时还能观察到较强的 Xe($2p_6$)态的荧光发射。图 5 给出在与图 4 相同的气体混合物压力条件下, Xe($6p$)态的扫描荧光光谱。其中包括初始激发的 Xe($2p_5$)态荧光(828.0 nm)和碰撞弛豫的 Xe($2p_6$)态荧光(823.2 nm)。

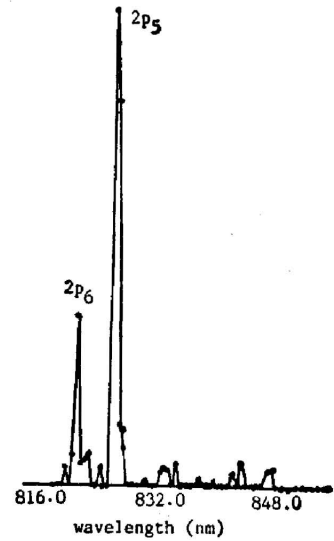
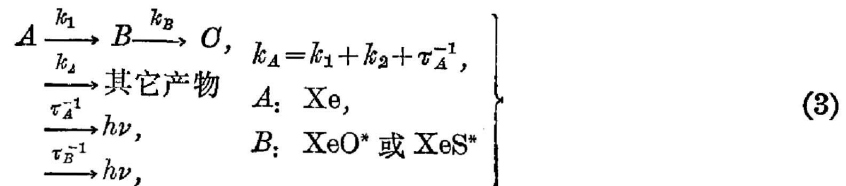


Fig. 5 Fluorescence spectra for Xe($6p$) states

四、讨 论

双光子激发的 Xe($6p$)态原子与 N₂O 和 OCS 分子的反应,生成 XeO* 和 XeS* 的离子态,并观察到强的紫外荧光。而 Xe($6s, ^3p_2$)态原子与 N₂O 的反应仅产生极弱的 XeO* 发射,其产物分支比 $\Gamma_{\text{XeO}^*} < 0.001^{[5]}$ 。由于 N₂O 和 OCS 的电子亲合力较小,具有较高电子能量的 Xe($6p$)原子与它们的反应易于生成由库伦引力决定的束缚能 $V(\text{Xe}^+, \text{N}_2\text{O}^-)$ 以及 $V(\text{Xe}^+, \text{OCS}^-)$ 。这些位能曲线应预期给出单态和三重态。峰值在 234 nm 的 XeO* 跃迁和在 227 nm 的 XeS* 跃迁主要是出自三重态,这是由于它们具有短的辐射寿命,且终止于 Xe + O(3p)位能曲线。

XeO* 和 XeS* 的形成动力学属于一阶反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 但它稍微复杂一些,可描述为



其反应方程如下式

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -K_A[A], \\ \frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_B[B], \end{array} \right\} \quad (4)$$

按照标准的求解一阶微方程方法, 可得产物的解为

$$\left. \begin{aligned} B &= [A_0] \frac{K_1}{K_B - K_A} [\exp(-K_A t) - \exp(-K_B t)], \\ K_A &= K_1 + K_2 + K_3, \quad K_B = \tau_B^{-1}, \\ K_1 &= k_1^0 [N_2O] \text{ 或 } k_1^0 [OCS], \\ K_2 &= k_2^0 [Xe], \quad K_3 = \tau_A^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

因此, 产物 XeO* 和 XeS* 浓度随时间的关系依赖于参加反应的 Xe 和 N₂O 或 OCS 的浓度、淬灭速率常数以及辐射寿命, 根据实验测出的速率常数值由该式计算得到的曲线应与测得的荧光波形完全符合。

作者衷心感谢自己在美国堪萨斯州立大学 D. W. Setser 教授领导的实验室做研究工作时受到的科学指导。

参 考 文 献

- [1] 徐捷;《光学学报》, 1989, **9**, No. 4 (Apr), 310~316.
- [2] T. H. Dunning, P. J. Hay; *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, No. 8 (Apr), 3767~3776.
- [3] S. R. Langhoff; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 5 (Sep), 2379~2386.
- [4] 徐捷;《光学学报》, 1989, **9**, No. 2 (Feb), 151~157.
- [5] D. H. Stedman, D. W. Setser; *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, No. 8 (Apr), 3957~3965.

Some characteristics of UV fluorescence from XeO* and XeS*

XU JIE

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

(Received 21 November 1988)

Abstract

The characteristics of UV fluorescence from XeO* and XeS* in the reactions of Xe(6p) states with N₂O and OCS have been studied. The experimental results indicated that they have short lifetime and vibrational relaxation in the high pressure of Ar.

Key words: UV fluorescence life time; vibrational relaxation.