

$N_2(B^3\Pi_g)$ 高振动态在Xe原子 中的碰撞激发和弛豫

徐 捷

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

在用双光子激发产生的Xe($5p^56p$)原子与 N_2 分子碰撞过程中,有效地生成了 $N_2(B^3\Pi_g, v=9\sim 14)$ 振动激发态。观察到相应的 $\Delta v=4$ 的 $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ 辐射跃迁荧光,测量了Xe($6p$)原子在 N_2 中的淬灭速率常数,对碰撞弛豫过程进行了讨论。

关键词: 氮, 氙, 双光子激发, 碰撞耦合。

一、引 言

有关氮分子与惰性气体的碰撞能量转移过程,一直是人们感兴趣的研究课题。利用流动余辉技术,已经较系统地研究了亚稳态惰性气体原子与 N_2 之间的激发转移反应。其中,由Ar($^3p_2, o$)原子的激发转移产生了 $N_2(C^3\Pi_u)$ 态,并观察到了辐射跃迁 $C(^3\Pi_u) \rightarrow B(^3\Pi_g) \rightarrow A(^3\Pi_u^+)$ 以及随后的跃迁 $A(^3\Sigma_u^+) \rightarrow X(^1\Sigma_g^+)$ ^[1]。亚稳态Kr(3p_2)或Xe(3p_2)原子与 N_2 的反应,生成了 $N_2(B^3\Pi_g)$ 高振动激发态^[2]。这些实验都是在使混合气体流动通过一个低压[~200 V, ~1 mA]空心阴极放电区而进行的。分析所产生的 N_2^* 荧光发射谱,使人们有可能掌握产物能级分布的讯息。激发引发荧光技术的发展,进一步开拓了原子和分子能量转移过程研究的领域。在用流动余辉装置研究 N_2 和Ar或Ne的反应时,添加氙灯泵浦染料激光,有效的实现了从 $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0\sim 6)$ 到 $N_2(B^3\Pi_g, v=3\sim 10)$ 的激发激发^[3]。通过检测 $N_2(B-A)$ 荧光强度可研究 $N_2(B)$ 态的耦合和弛豫动力学过程。本工作将亚稳态惰性气体与 N_2 的碰撞研究扩展到高激发态惰性气体。利用双光子激光激发技术,Xe($5p^56p$)电子激发态中Xe($6p[1/2]_o$), Xe($6p[3/2]_2$)和Xe($6p[5/2]_2$)三个能级(以下称 $2p_5$, $2p_6$ 和 $2p_9$ 能级)可被选择激发,这些激发态原子在 N_2 分子中被碰撞淬灭,同时使 $N_2(B^3\Pi_g, v=9\sim 14)$ 高振动能级被激发。测量了三个Xe($6p$)能级原子在 N_2 中的淬灭速率常数,观察到强度适中的 $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+ \Delta v=4$ 的第一正带系统荧光,这些荧光波长与 N_2 分子夫兰克-康登抛物线所给出的波长相符。分析各个 $N_2(B)$ 振动能级的荧光衰变速率,证实了Xe($6p$)与 N_2 之间的碰撞耦合以及相应的 $N_2(B)$ 振动能级间的级联效应。

二、实验技术

实验装置及细节参照以前文章所述^[4,5]。整个实验在一个特制的激光引发荧光室内进

行。在保持 10^{-5} mmHg 的真空度下充以经真空蒸馏纯化的高纯度 Xe 和 N_2 气体。入射的激发是由 Nd-YAG 泵浦的脉冲染料激光器, 在 10Hz 重复频率条件下工作。与 Xe(6p) 和其它分子反应的实验不同, 本实验采用了 YAG 三次谐波泵浦的 O500 染料激光器, 再经过 LFM 晶体(Lithium Formate Monohydrate)倍频后, 确保调谐到 $2p_5$, $2p_6$ 和 $2p_9$ 三个能级所需要的双光子激发波长(249.6, 252.4 和 256.0 nm), 且激光强度无明显变化。由于这类倍频晶体承受能量较低, 染料激光输出能量需保持在 2.0 mJ 或稍低的水平, 其倍频输出能量足以使 6p 能级激发。

由 Xe(6p) 态到 Xe(6s) 的荧光辐射以及碰撞耦合产生的 $N_2(B-A)$ 产物荧光由光栅单色仪——冷却光电倍增管系统检测。由于被观察的 N_2 第一正带跃迁荧光处于可见光谱区, 在荧光室窗口与单色仪入射狭缝之间放置一块滤光片, 其透射截止波长是 3000 \AA , 以防止入射激光的二级衍射波对观察讯号的干扰。光电信号首先由预放大器放大, 然后经瞬态分析仪记录并取 3000 次讯号平均耦合至 PDP-11/34 计算机储存。

三、实验结果

1. 淬灭速率常数

双光子激发产生的 Xe($2p_5$), Xe($2p_6$) 和 Xe($2p_9$) 原子由 N_2 淬灭跃迁至 Xe(6s) 态, 荧光辐射强度随时间呈单指数衰变, 其波长分别为 828.0, 823.2 以及 904.5 nm。图 1 给出一组 Xe 气压固定在 3.0 ± 0.1 Torr 时改变 N_2 气压的 $2p_5-1s_4$ 荧光跃迁波形。测量荧光衰变速率与 N_2 气压的依赖关系, 得到了如图 2 所示的 Stern-Volmer 图。这些直线斜率分别给出了 $2p_5$, $2p_6$ 以及 $2p_9$ 原子在 N_2 中的碰撞淬灭速率常数。三条直线的截距分别代表各能级的寿命和被 Xe 基态原子淬灭之和。表 1 列出了测得的淬灭速率常数值 k_0 , 该值的不确

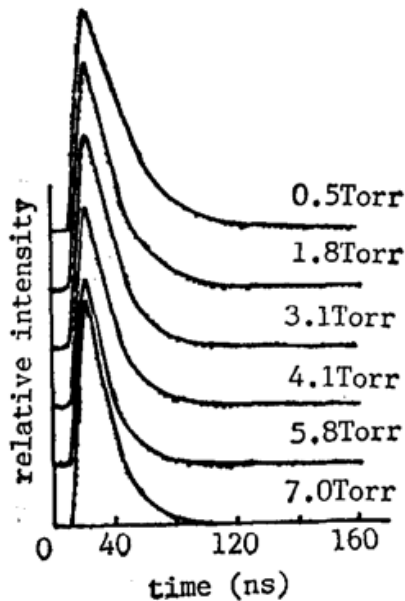


Fig. 1 Time-resolved fluorescence for Xe($2p_6$) in N_2 , Xe pressure was kept constant at 3.0 Torr and the pressure of N_2 was varied as shown. Time scale was 2ns per data point

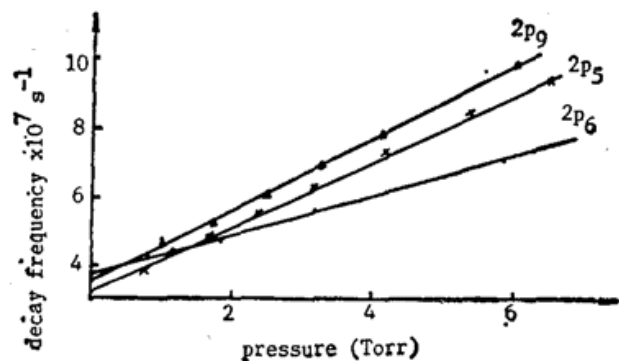


Fig. 2 Pressure dependence of the decay rate for quenching of Xe($2p_5$), Xe($2p_6$) and Xe($2p_9$) by N_2 , Xe: 3 Torr

Table 1 Collisional quenching rate constants for Xe(6p) states by $N_2(10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$

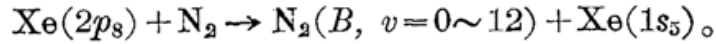
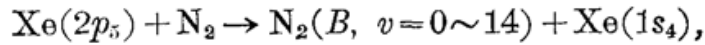
$2p_5$	$2p_6$	$2p_9$	$3p_2^a)$
30	19	31	1.9

a) Taken from ref. [6].

定性小于 $\pm 10\%$ 。与 Xe($3p_2$) 亚稳态原子的值相比, Xe(6p) 态在 N_2 中的碰撞淬灭速率常数要高一个数量级。

2. $N_2(B^3\Pi_g)$ 态的激发和弛豫

在 Xe(6p) 态原子与 N_2 的能量转移反应中, N_2 被激发至 $N_2(B^3\Pi_g)$ 态。我们主要研究了 $2p_5$ 和 $2p_9$ 能级, 它们的能量分别是 9.934 和 9.686 eV。根据 N_2 分子的位能曲线^[7], 由碰撞转移激发的首要产物能级是最接近的振动能级 $N_2(B, v=14)$ 和 $N_2(B, v=12)$, 即



观察出自这些振动能级的 $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ 第一正带荧光发射, 证实了这些产物的激发生成及弛豫。图 3 示出了在激发 Xe($2p_5$) 能级时, 测得的 $N_2(B-A)$ 荧光时间波形, 振动上能级分别为 $v=14, 13, 12$ 和 11 。在混合物中 Xe 和 N_2 的气压均为 10 Torr。对于 Xe($2p_9$) 原子与 N_2 的反应所观察的 $N_2(B-A)$ 荧光由图 4 给出, 振动上能级分别为 $v=12, 11, 10$ 和 9 , 这些数据是在 17 Torr Xe 和 10 Torr N_2 的混合气体中得到的。与氮分子光谱 $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ 第一正带系统的夫兰克-康登抛物线相符, 所观察的荧光相应于 $\Delta v = v' - v'' = 4$ 的 $B-A$ 跃迁。各振动能级荧光相对强度不同。以 Xe($2p_5$)/ N_2 反应为例, $B, v=14\sim 10$ 跃迁荧光较强, 随振动能级降低, 荧光强度递减。考虑到弱荧光信号的接收, 在检测所有 $N_2(B-A)$ 荧光时, 脉冲光电信号预放大器(0.1 MHz~1.3 GHz 带宽)都在双通道串联放大的条件下工作, 并取 3000 次讯号的平均值, 以便得到较好的信噪比。表 2 列出了实验观察的

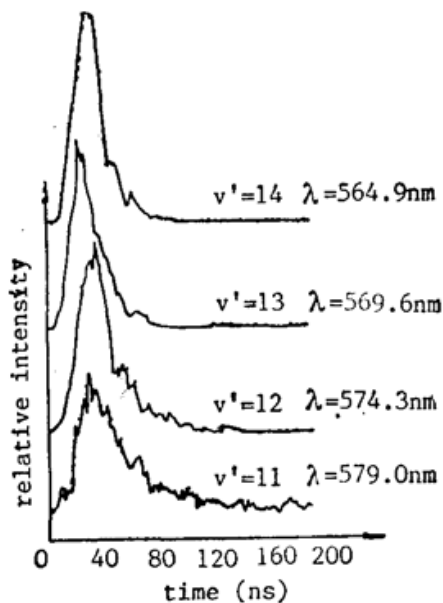


Fig. 3 Time-resolved fluorescence of $N_2(B-A)$ for the reaction $\text{Xe}(2p_5) + N_2$. Pressure: Xe=10 Torr, N_2 =10 Torr. slit width: 1 mm (0.83 nm resolution)

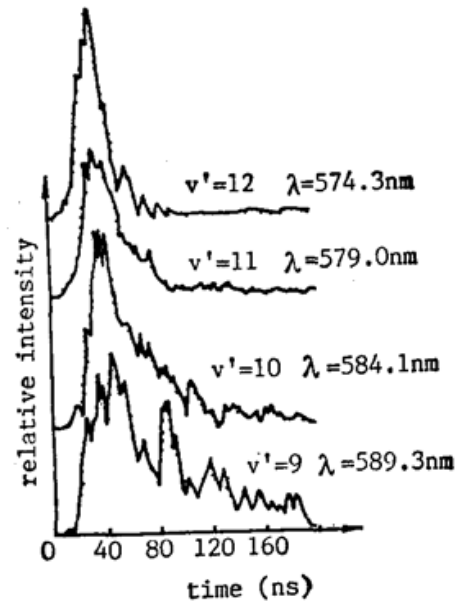


Fig. 4 Time-resolved fluorescence of $N_2(B-A)$ for the reaction $\text{Xe}(2p_9) + N_2$. pressure: Xe=17 Torr, N_2 =10 Torr, slit width: 1 mm (0.83 resolution)

Table 2 Observed $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ fluorescence emission

wavelength	\AA	$v' - v''$
	5049	14~10
	5696	13~9
	5743	12~8
	5790	11~7
	5841	10~6
	5893	9~5

$N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ 跃迁及相应的荧光波长。

三、结果分析

在双光子激发 $Xe(6p)$ 原子与 N_2 的混合物中, $N_2(B-A)$ 荧光发射的观察证实了通过碰撞耦合, $N_2(B)$ 高振动激发态是反应的一级产物。利用与其它分子反应产物分析的类似方法, 通过比较强度 $I_{N_2(B-A)}$ 和参考反应 $Xe(6p)/O_2$ 的产物 I_{XeCl^*} , 可确定 $N_2(B)$ 态的生成速率常数 $k_{N_2(B)}^{Xe(6p)}$ 。由 $Xe(^3p_2)$ 亚稳态原子反应得到的 $k_{N_2(B)}^{Xe(^3p_2)} = 1.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 它很接近于 $Xe(^3p_2)$ 被 N_2 分子淬灭的速率常数 $1.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2]。有理由推断, $Xe(6p)$ 态原子反应产物生成速率常数 $k_{N_2(B)}^{Xe(6p)}$ 值比 $k_{N_2(B)}^{Xe(^3p_2)}$ 高一个数量级, 并且接近于 $Xe(6p)$ 态原子被 N_2 淬灭的速率常数, 这是因为 $N_2(B)$ 态是在 $Xe(6p) + N_2$ 反应中仅有的直接生成的产物能级。

考查图 3, 4 示出的 $N_2(B-A)$ 荧光随时间的依赖关系, 可以为我们提供一些有关的动力学讯息。

各个 $B(v)$ 能级跃迁荧光波形是呈双指数衰变, 慢过程的出现表明相邻的振动能级间的耦合。在 $Xe(^2p_5)/N_2$ 反应中 $v=14 \rightarrow 10$ 以及 $Xe(2p_9)/N_2$ 反应中 $v=12 \rightarrow 8$ 的荧光显示出较快的上升速率和衰变, 这是由于它们最接近于初始激发的 $Xe(6p)$ 而首先通过能量转移而被激发。随着振动量子数的降低, 荧光波形的上升时间变慢, 衰变时间明显增加, 这表明了低振动能级的激发是几种过程的综合效应。首先是在与 $Xe(6p)$ 原子碰撞时直接生成, 其次是邻近较低振动能级的耦合以及邻近较高振动能级的级联。因此, 从时间的进程看, 其荧光辐射必然有一个拖长的过程。

分析 $N_2(B-A)$ 跃迁荧光强度, 各振动能级明显不同。由于较低振动能级与初始 $Xe(6p)$ 态的能态间距较大, 产物生成速率要小于高振动能级, 荧光强度较弱。表现在图 3、4 中最低振动能级的荧光讯号不平滑, 信噪比较小。

根据我们的实验结果所做的定性分析讨论给出了 N_2 与 $Xe(6p)$ 电子激发态的碰撞激发和弛豫过程的初步描述。定量的高振动能级产物的分布有待于进一步研究, 这其中还应考虑到 $N_2(B^3\Pi_g, v)$ 和 $N_2(W^3\Delta_u, v$ 或 $v+1)$ 能级间耦合, 由于它们彼此十分接近。

衷心感谢美国堪萨斯州立大学化学系 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] D. W. Setser, D. H. Stedman; *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, No. 3 (Aug), 1004~1020.
[2] N. Sadeghi, D. W. Setser; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**, No. 1 (Aug), 44~50.
[3] N. Sadeghi, D. W. Setser; *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, No. 6 (Sep), 2710~2726.
[4] J. Xu, D. W. Setser; *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **132**, No. 4, 5 (Dec), 427~436.
[5] 徐捷;《光学学报》,1989, **9**, No. 2 (Feb), 151~157.
[6] J. H. Rolts, D. W. Setser *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, No. 3 (Aug), 1247~1263.

**Collisional excitation and relaxation of $N(B^3\Pi_g)$
high vibrational levels in Xe**

XU JIE

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

(Received 30 June 1989; revised 10 October 1989)

Abstract

The collisions of two-photon laser excited Xe($5p^56p$) atoms and nitrogen molecules induce the excitation to $N_2(B^3\Pi_g, v=9\sim 14)$ vibrational levels. Subsequent fluorescence emission of $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ with $\Delta v=4$ was observed. The total quenching rate constants of Xe($6p$) states in N_2 have been measured. The collisional relaxation mechanism has been discussed.

Key words: Xenon; Nitrogen; two-photon excitation; collisional coupling.