

CdH 分子基态 $X^2\Sigma^+$ 和激发态 $A^2\Pi$ 光谱 和寿命测量*

吴小光 张培林 赵朔嫣

(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

提 要

采用一束激光为泵浦光另一束激光为探测光的方法, 获得 CdH 分子 $A^2\Pi$ 态和 $X^2\Sigma^+$ 态之间跃迁产生的具有转动结构的多个荧光谱和激发谱带. 对荧光的时间分辨研究, 给出 $A^2\Pi$ 态寿命 $\tau_0 = 59.5 \pm 2.3$ ns, 对 $A^2\Pi(v=0)$ 态 Cd 原子的碰撞猝灭截面为 $(1.31 \pm 0.03) \times 10^{-15}$ cm²; $X^2\Sigma^+$ 态寿命 $\tau_0 = 61.0 \pm 4.6$ μ s, 引起 $X^2\Sigma^+(v=0)$ 态寿命衰减的碰撞截面为 $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-18}$ cm².

关键词 激发谱, 荧光谱, 寿命, CdH.

1 引 言

CdH 分子可见光波段太阳吸收光谱早在本世纪 30 年代 Svesson 等已有报道^[1,2], 后来 Kahn 研究了 CdH 的紫外光谱^[3], 近年 Breckenridge 等对 CdH 的光敏反应进行了研究^[4,6].

CdH 分子的势能曲线如图 1 所示, 图中画出了基态 $X^2\Sigma^+$ 态和第一电子激发态 $A^2\Pi$ 态. $A^2\Pi$ 态是 Hund(a) 耦合, 分裂为两个精细子态 $A^2\Pi_{1/2}$ 和 $A^2\Pi_{3/2}$ 态, 对应于量子数 $A + \Sigma = 1/2, 3/2$, 两态的能量差大约为 999 cm⁻¹, 由于 A 的分裂, $A^2\Pi_{1/2}$ 和 $A^2\Pi_{3/2}$ 还要分裂成更精细的子能级. $X^2\Sigma^+$ 态属于 Hund(b) 情形, 每个 N 的能级都分裂成 $J = N \pm 1/2$ 的子能级. 根据上述耦合情形及选择定则, $A^2\Pi_{1/2}, A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$ 的跃迁光谱共有 $R_1, {}^oR_{12}, Q_1, {}^pQ_{12}, P_1, {}^oP_{12}$ 和 ${}^sR_{21}, R_2, {}^sQ_{21}, Q_2, {}^pQ_{21}, P_2$ 等 12 个转动支^[6,7].

实验采用波长为 326.1 nm 的泵浦激光脉冲入射至高温 Cd 蒸气, 把 Cd(5^1S_0) 态激发至 Cd(5^3P_1) 态.



Cd(5^3P_1) 态再与样品室中少量的 H_2 形成 CdH($X^2\Sigma^+$) 态.

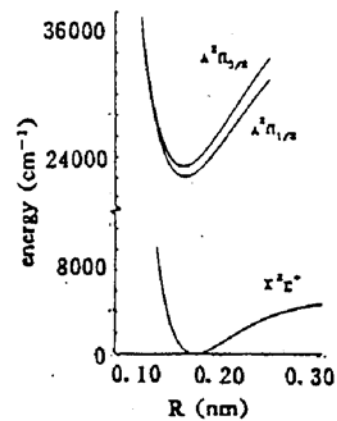


Fig. 1 Potential-energy curves of CdH molecule

收稿日期: 1993 年 3 月 7 日

* 国家自然科学基金和清华大学科学基金资助项目.

经过一段时间的延迟后,探测激光把 CdH 分子从基态 $X^2\Sigma^+$ 激发至激发态 $A^2\Pi$, 得到 $A^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi_{3/2} - X^2\Sigma^+$ 的激发谱和荧光谱. 在此基础上, 用激光感生荧光强度随时间衰变的方法, 首次测得 CdH 分子 $A^2\Pi$ 态和 $X^2\Sigma^+$ 态的寿命, 同时讨论了 Cd 原子碰撞对寿命的影响.

2 实验装置

实验装置如图 2 所示. 使用法国 Quantel 的 Nd:YAG/染料激光器, 以 532 nm 倍频光泵浦染料激光器, 其输出再倍频获得 326.1 nm 激光脉冲, 共振激发 Cd 至 5^3P_1 能级. 激光重复频率 10 Hz, 线宽 0.01 nm, 脉宽 10 ns, 能量 100 μ J. 采用 N_2 激光泵浦染料 Stilbene 420 和 Coumarin 440, 获得探测激光脉冲, 其波长由微机控制扫描, 扫描范围 420.0 nm~455.0 nm, 重复频率 10 Hz, 线宽 0.02 nm, 脉宽 7 ns, 能量 30 μ J. Nd:YAG 激光器的 Q 开关触发信号经延迟触发 N_2 激光器, 实现两光脉冲的同步输出. 延迟器为自制, 其延迟时间由微机控制.

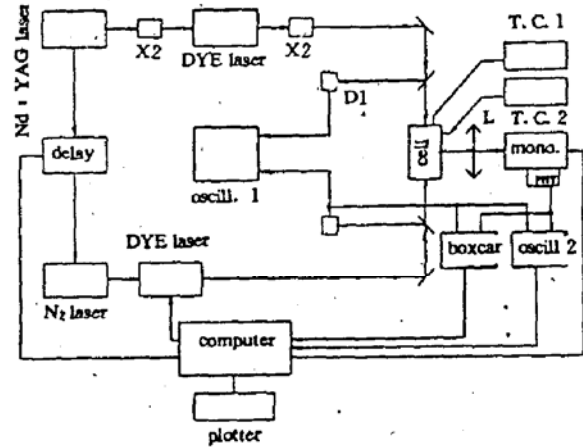


Fig. 2 Experimental apparatus

D_1, D_2 : photodiode MONO.: monochromators
 oscill. 1, 2: oscilloscope cell: T type quartz cell
 T. C. 1, 2.: temperature controller L: quartz lens
 Delay: computer control time delay

T 型石英样品室置于加热炉内, 其上部和尾端温度由两台温控仪分别控制, Cd 样品置于样品室的尾端, 为防止 Cd 蒸气在石英窗片上凝结, 样品室的上部温度比尾端温度高 100 K 左右. Cd 蒸气温度由上部温度决定, 密度由尾端温度决定. 泵浦激光和探测激光沿相反方向通过 T 型石英样品室, 并在样品室中重合. 实验中采用纯度为 99.999% 的 Cd, 样品室中无外加 H_2 , 少量的 H_2 来源于样品室管壁和 Cd 的吸附.

在观测激发谱和荧光谱时, 光电倍增管信号经取样积分器(美 EG&G, 164/162 型)取样放大后, 送微机记录和处理, 再输出至绘图仪. 为了得到较高的信噪比, 在作荧光谱时, 微机控制单色仪作断续扫描, 在作激发谱时, 则对激光波长作断续扫描.

测量上能级 $A^2\Pi$ 的寿命时, 荧光信号经光电转换后, 用 HP54501A 型 100 MHz 数字存储示波器记录, 时间分辨率为 0.4 ns. 数字存储示波器的数据传送至微机, 处理后输出. 测量 $X^2\Sigma^+$ 寿命时, 需改变两步激光脉冲之间的延迟时间, 扫描范围 0~256 μ s, 扫描步进值为 1 μ s, 用微机控制. 用 SS5711 型示波器监测两步光脉冲之间的延迟时间.

3 CdH 分子 $X^2\Sigma^+$ —— $A^2\Pi$ 跃迁激发谱和荧光谱

3.1 $A^2\Pi_{1/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ 激发谱

用文献[8]的光谱数据计算得到的波长值, 与实验获得的 $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ 激发谱和荧光谱符合得很好. 图 3 是 $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ 的激发谱, 监测波长 450.9 nm, 对应于 $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)^0P$ 支的带头, 图中可观察到 449.1 nm 的激发峰, 对应于 $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)^1P_1, ^1Q$ 支的带头. 观测到 R_1 支: $J = 0.5 \sim 17.5$, Q_1 支: $J = 0.5$

~ 17.5、 oR 支: $J = 0.5 \sim 17.5$.

3.2 $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$ 荧光谱

图 4 是 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ 的荧光谱, 激发波长 429.7 nm, 对应于 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0) Q_2$ 支的带头. 通过碰撞转移, 形成 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0)$ 的布居. 图中可观察到 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0) P_1$ 、 oP 支和 oP 支在 449.1 nm 和 450.9 nm 形成的带头, 可观察到 R_1 支: $J = 0.5 \sim 18.5$ 、 oR 支: $J = 0.5 \sim 17.5$ 、 Q_1 支: $J = 0.5 \sim 17.5$. 在图中可观察到 445.85 nm 谱线对应于 $R_1(6.5)$ 支, 此谱线信号较强, 且与周围的谱线容易分辨, 在测量 $A^2\Pi_{3/2}$ 态和 $X^2\Sigma^+$ 态寿命时, 就采用 445.85 nm 为激发波长, 采用 449.1 nm 为接收波长, 此谱线对应于 $P_1(8.5)$ 支, 两谱线具有相同的上能级.

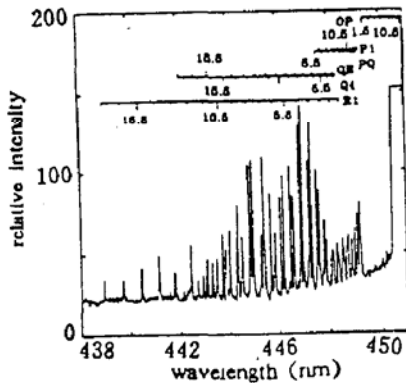


Fig. 3 A trace of the $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ excitation band monitored at 450.9 nm

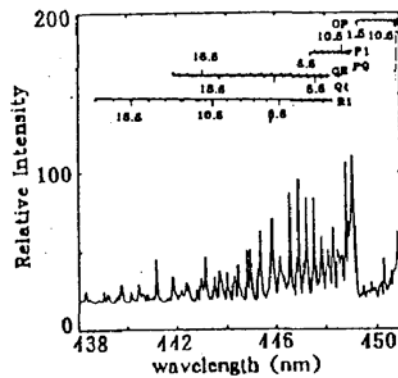


Fig. 4 A trace of the $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ fluorescence band excited with 429.7 nm

3.3 $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ 激发谱

图 5 是 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ 的激发谱, 监测波长 431.2 nm, 对应于 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0) P_2$ 支的带头. 图中可观察到 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0) ^oP$ 、 Q_2 支在 429.7 nm 形成的带头和 sR 支: $J = 0.5 \sim 14.5$ 、 R_2 支: $J = 0.5 \sim 16.5$ 、 sQ 支: $J = 1.5 \sim 17.5$ 、 oP 支: $J = 2.5 \sim 18.5$.

3.4 $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$ 荧光谱

图 6 是 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ 的荧光谱, 激发波长 431.18 nm, 对应于 $P_2(7.5)$

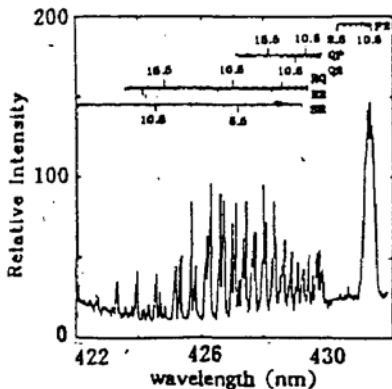


Fig. 5 A trace of the $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ excitation band monitored at 431.2 nm

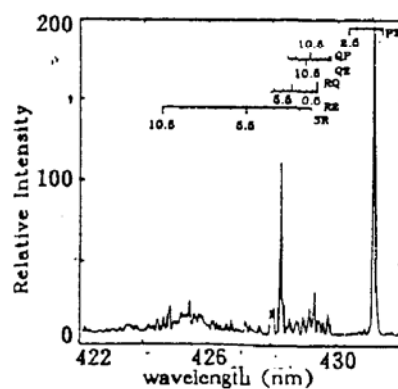


Fig. 6 A trace of the $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ fluorescence band excited with 431.18 nm

支, 图中荧光 428.26 nm 对应于 $R_2(5.5)$ 支, 两条谱线有相同的上能级, 在测量 $A^2\Pi_{3/2}$ 态的寿命时, 即使用这组波长. 图中大部分的谱线来源于碰撞转移. 在图中可观察到对应于 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0) ^oP$ 、 Q_2 支在 429.7 nm 处的带头, 及 sR 支: $J = 0.5 \sim 10.5$ 、 R_2 支: $J =$

0.5 ~ 6.5, nQ 支: $J = 1.5 \sim 7.5$.

4 激发态 $A^2\Pi_{1/2}$ 和基态 $X^2\Sigma^+$ 的寿命测量

4.1 测量 CdH 分子 $A^2\Pi_{1/2}$ 态的寿命

用波长为 445.85 nm 对应于 $(0,0)R_1(6.5)$ 的激光, 把 CdH 激发至 $A^2\Pi_{1/2}$ 的 $J = 7.5$ 子态, 把单色仪接收波长置于 449.1 nm, 对应于 $P_1(8.5)$ 支. 图 7 是 $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)P_1(8.5)$ 支荧光衰减图, 时间分辨率为 0.4 ns, 样品室上部和尾端温度分别为 850 K 和 750 K, Cd 蒸气密度为 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 由多个实验点拟合可得 $\tau = 42 \text{ ns}$.

测量 $A^2\Pi_{3/2}$ 寿命时, 用波长为 431.18 nm, 对应于 $(0,0)P_2(7.5)$ 的激光, 把 CdH 激发至 $A^2\Pi_{3/2}$ 的 $J = 6.5$ 子态, 把单色仪接收波长置于 428.26 nm, 对应于 $(0,0)R_2(5.5)$, 发现在实验误差范围内, $A^2\Pi_{3/2}$ 的寿命与 $A^2\Pi_{1/2}$ 的寿命相同.

对不同温度的样品室在不同强度的激光激发下进行的实验表明, 激发态 $A^2\Pi$ 的激光感生荧光衰减的时间, 主要取决于 $A^2\Pi$ 态自发辐射的寿命和由 Cd 原子热运动碰撞引起 $A^2\Pi$ 态的猝灭, 可用下式表示:

$$\Gamma = \Gamma_0 + NvQ \quad (3)$$

式中 Γ 为 $A^2\Pi$ 态布居数的有效衰减率, $\Gamma_0 = 1/\tau_0$, τ_0 为自发辐射的寿命, N 为 Cd 的蒸气密度, Q 为碰撞猝灭截面, $v = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ 为 Cd 和 CdH 之间的平均相对速度, μ 为他们的约化质量. 当样品室尾端温度变化范围为 700 K ~ 850 K 时, 相应 Cd 蒸气密度为 $3.3 \times 10^{16} \sim 6.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 多次实验结果平均值示如图 8, 可以看出, Γ 和 Nv 是线性关系, 从而定出 $A^2\Pi(v = 0)$ 态 $\tau_0 = 59.5 \pm 2.3 \text{ ns}$, $Q = (1.31 \pm 0.03) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$.

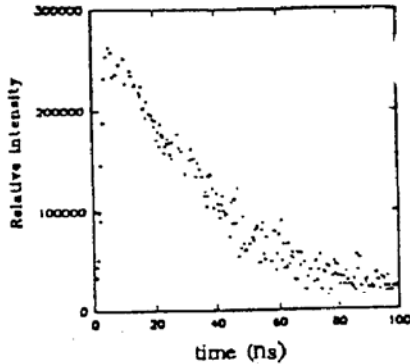


Fig. 7 A plot of the time evolution of the $A^2\Pi_{1/2}(v = 0)$

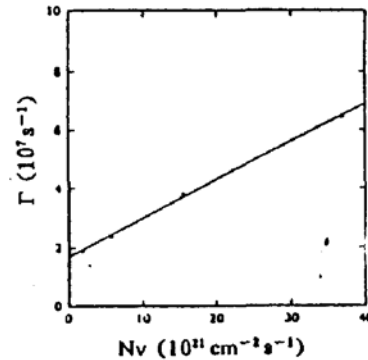


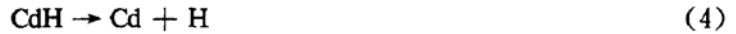
Fig. 8 A plot of measured fluorescence decay rates Γ against Nv (Cd)

4.2 测量 CdH 分子 $X^2\Sigma^+$ 态的寿命

采用探测光波长为 445.85 nm, 对应于 $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)R_1(6.5)$ 支, 接收波长 449.1 nm, 对应于 $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'' = 0)P_1(8.5)$ 支, 两条谱线具有相同的上能级 $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0, J = 7.5)$. 在泵浦激光 326.1 nm 脉冲之后, 经一段时间的延迟, 入射探测激光脉冲, 获得荧光强度随两步激光脉冲延迟时间变化曲线, 如图 9 所示. 实验发现在泵浦激光入射后很短时间 ($< 200 \text{ ns}$), 大部分的 Cd (5^3P_1) 已与 H_2 化合成 CdH ($X^2\Sigma^+$), 此时间相对于 CdH 基态的寿命, 可以忽略不计. 在实验过程中, 保持泵浦激光和探测激光能量不变, 则泵至 $A^2\Pi_{1/2}$ 态的分子数应与探测激光脉冲入射时刻 CdH 基态的布居数成正比, 由于 $A^2\Pi$ 荧光寿

命很短, 449.1 nm 荧光强度也与 Cd 基态的布居数成正比. 所以, 图 9 即为 $X^2\Sigma^+$ 态布居数的衰减曲线, 由多个实验点可算出 CdH ($X^2\Sigma^+$) 在样品室上部温度为 849 K, 尾部温度为 777 K 时的寿命 $\tau = 35.4 \mu\text{s}$.

作者认为, CdH 分子自发分解成 Cd 和 H



这是 CdH 寿命有限的原因, 此外 Cd 原子与 CdH 分子的碰撞亦引起 CdH 的分解



此过程亦可用(3)式描写. 改变样品室的温度, 范围 700 K~850 K(尾端温度), 对应的 Cd 蒸气密度变化范围 $3.3 \times 10^{16} \sim 6.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 实验得出, Γ 随 Nv 变化如图 10 所示, 呈线性关系, 由此算出 $X^2\Sigma^+(v=0)$ 态寿命 $\tau_0 = 61.0 \pm 4.6 \mu\text{s}$, 由于 Cd 原子碰撞引起 $X^2\Sigma^+(v=0)$ 态寿命减少, 其碰撞截面 $Q = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

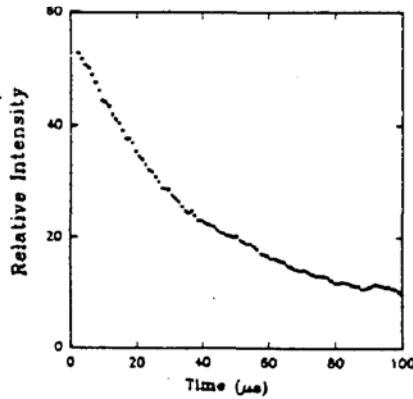


Fig. 9 A plot of population decay of the $X^2\Sigma^+(v=0)$

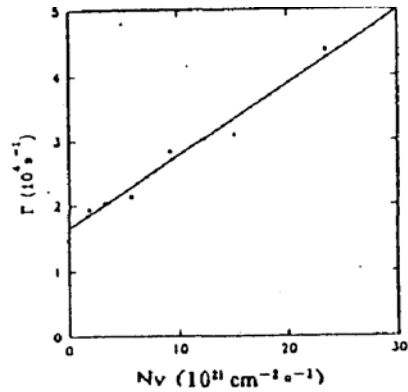


Fig. 10 A plot of population decay rates Γ of the $X^2\Sigma^+(v=0)$ against Nv (Cd)

CdH 与 H 化合也可导致 CdH 的分解



当样品室尾端温度为 700 K 时, 管壁和 Cd 吸附的 H 大部分已释放出来, 即样品室的 H 含量不随温度改变, 与实验现象不符, 而且样品室中 H 含量很少, 所以 H 对 CdH 分子的寿命影响甚微.

5 总 结

采用计算机控制单色仪和染料激光器作断续扫描, 及进行信号采集和处理, 以提高荧光谱和激发谱的信噪比. 采用加热 T 型石英样品炉, 用泵浦激光和探测激光入射高温 Cd 蒸气, 获得 CdH 分子 $A^2\Pi_{3/2}$ 态和 $X^2\Sigma^+$ 态之间跃迁形成的多个荧光谱带和激发谱带. 选用 445.85 nm 为激发波长, 对应于 $A^2\Pi_{3/2}(v'=0) \leftarrow X^2\Sigma^+(v''=0)R_1(6.5)$ 支, 449.1 nm 为接收波长, 对应于 $P_1(8.5)$ 支, 用测量荧光强度衰减的方法, 测得 $A^2\Pi$ 态的寿命 $\tau_0 = 59.5 \pm 2.3 \text{ ns}$, Cd 原子碰撞引起 $A^2\Pi(v=0)$ 态猝灭的截面为 $Q = (1.31 \pm 0.03) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$; 用测量荧光强度随泵浦和探测激光脉冲延迟时间变化的方法, 测得 $X^2\Sigma^+$ 态寿命 $\tau_0 = 61.0 \pm 4.6 \mu\text{s}$, 引起 $X^2\Sigma^+(v=0)$ 态寿命衰减的碰撞截面为 $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

实验也测量了 ZnH 分子 $A^2\Pi$ 和 $X^2\Sigma^+$ 态的寿命, 其中 $A^2\Pi$ 态的寿命与 Krause^[7] 的结果相近, $X^2\Sigma^+$ 态的寿命将另文发表.

参 考 文 献

- [1] E. Svensson, Untersuchung über das Bandenspektrum des Cadmiumhydrids. *Z. Phys.*, 1930, **59**:333~352
- [2] G. Stenvinkel, E. Svensson, E. Olsson, Precision wavelengths for some metal hydride bands and the evidence of their existence in the solar spectrum. *Ark. Mat. Astron. Fys.*, 1938, **26A**(10):1~15
- [3] M. A. Kahn, A new band system in CdH and CdD. *Proc. Phys. Soc. London.*, 1962, **80**:1264~1268
- [4] W. H. Breckenridge, A. B. Callear, Flash spectroscopy with 2288Å and 3261Å cadmium resonance radiation. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, **67**:2009~2016
- [5] W. H. Breckenridge, H. Vmemoto, J-H. Wang, Initial internal energy distribution of CdH(CdD) produced in the reaction of Cd($5s5p\ ^3P_1$) with H₂, D₂, and HD. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **123**(1):23~27
- [6] Y. Fujioka, Y. Tanaka, Molecular spectra of zinc hydride and deuteride. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 1937, **32**:143~156
- [7] W. Kedzierski, J. Supronowicz, J. B. Atkinson *et al.*, Laser-induced fluorescence and excitation spectra of the ZnH molecule. *Can. J. Phys.*, 1990, **68**:526~530
- [8] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*. New York, Van Nostrand, 1979, 130

The spectrum and lifetime of $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states of CdH molecule

WU Xiaoguang ZHANG Peilin ZHAO Shuoyan

(Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

(Received 7 March 1993; revised 19 May 1993)

Abstract

Using pump- and- probe methods of laser spectroscopy, we observed several fluorescence and excitation bands with rotational structure of radiative transition between the $A^2\Pi$ and $X^2\Sigma^+$ states of the CdH molecule. Based on the study of time-resolution of the fluorescence, the radiative lifetime of $\tau_0 = 59.5 \pm 2.3$ ns for the $A^2\Pi$ state, and the cross-section of $(1.31 \pm 0.03) \times 10^{-15}$ cm² for quenching the $A^2\Pi(v=0)$ state by Cd collisions; $\tau_0 = 61.0 \pm 4.6$ μ s for the $X^2\Sigma^+$ state and the cross-section of $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-18}$ cm² for CdH molecule dissociation by Cd collisions are estimated.

Key words excitation spectrum, fluorescence spectrum, life time, CdH.