

# 碘分子离子对态的时间分辨谱\*

蔡佩佩 陈杨骏 陈金海

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

(中国科学院上海光学精密机械研究所、华东师范大学量子光学联合开放实验室)

## 提 要

本文用激光脉冲多光子激发的技术获得了碘分子高激发态  $F'(0_0^+)$  ( $T_e=51706.7 \text{ cm}^{-1}$ ) 的布居, 并对该态 10 个荧光辐射(310 nm 带)的时间分辨谱进行了测量. 采用二步三光子的非线性激发模型对荧光时间分辨谱的数据进行处理, 得到了离子对态  $F'(0_0^+)$  的 310 nm 荧光带的辐射寿命.

**关键词** 时间分辨谱, 离子对态, 寿命, 多光子激发.

## 1 引 言

分子激发态的时间分辨谱研究是探索分子的辐射光谱特征、辐射动力学过程及分子相互作用的一个重要途径. 通过它的研究, 可以获得表征分子辐射特性的荧光辐射寿命, 若与荧光发射谱的相对强度分布相结合, 还能计算分子的跃迁偶极矩等<sup>[1,2]</sup>. 辐射寿命的测量与研究也是发展激光过程中的重要一环. 分子能级之间的相互作用<sup>[3]</sup>、分子之间的碰撞截面等<sup>[4]</sup>也是时间分辨谱研究的主要内容, 据此可分析分子的能级结构、了解分子间能量转移等动力学过程.

有关碘分子的辐射时间特性已被研究了很多. 早期的大量工作是研究价电子态的辐射寿命, 也有利用电子束、放电等激发方法, 对具有较高项值的离子对态寿命进行测量. 近期的工作多数是使用光学-光学双共振方法(OODR)<sup>[5,1]</sup>. 本文的工作是用单频多光子激励的方法对碘分子的  $F'(0_0^+)$  离子对态的荧光辐射时间谱进行了测量和研究, 目的是为碘分子的高激发态光谱提供信息. 本文所涉及的多光子激发过程实际上是一相继的单光子和双光子吸收过程. 在数据处理部分, 作者发展了用单光子系统响应来解由多光子激发过程所得到的荧光时间谱的卷积, 获得了当由一定宽度的激光脉冲激发时碘分子离子对态的荧光寿命.

## 2 实 验

本文的时间分辨谱测量是基于碘分子的激光诱导荧光的测量, 因此实验工作主要包括以下三个方面: 1) 由单频可调谐激光产生的碘分子荧光激发谱的测量; 2) 多光子激发的荧光发射谱的记录以及与激发过程有关的分子振转能级  $v, J$  的辨认与选择; 3) 对所选能级进行

收稿日期: 1992年11月16日; 收到修改稿日期: 1993年1月18日

\* 本课题系国家自然科学基金资助项目.

脉冲激发并测量其荧光衰减. 图 1 是本实验的装置示意图.

样品碘被封入一具有较高紫外透过率的熔石英池内, 由 YAG 倍频泵浦的染料 (R6G) 激光作为单频可调谐激光用来激发碘分子系统. 根据碘分子的激发谱, 选取波长为 577.900 nm 的激光作为激发光. Burleigh 4500 波长计用来监测激光波长. 染料激光器输出的脉宽 9 ns、脉冲能量 3 mJ、重复频率每秒 10 次的激光通过一长焦距透镜被聚焦在石英样品池内, 由多光子所诱导的侧向荧光经单色仪由光电倍增管接收. 对应于  $B$  态和  $F'$  态二种激发过程, 单色仪的光栅闪耀波长分别为 600 nm 和 300 nm, 光电倍增管也分别选用 R980 和 R955, 后者不仅带有石英窗, 而且还具有短的响应时间. 为测得中间共振  $B$  态的单光子诱导光谱, 用干涉滤光片滤去紫外辐射, 以防止其光栅的二级光谱进入光电倍增管, 在记录三光子诱导光谱时, 带通滤光片被用来减少染料激光散射. 通过同时使用电缆延迟线及 Boxcar 平均器 (EG&G 4400 型) 的延迟控制, 可控制由光敏二极管接收器来的触发信号的延迟时间. 为提高测量的信噪比, 合理地选配了光电倍增管的输出负载电阻. 光电倍增管的输出讯号由门控 Boxcar 积分器平均, 最后输入 X-Y 记录仪, 同时由分辨时间为 0.5 ns 的 500 MHz 示波器监测瞬态信号.

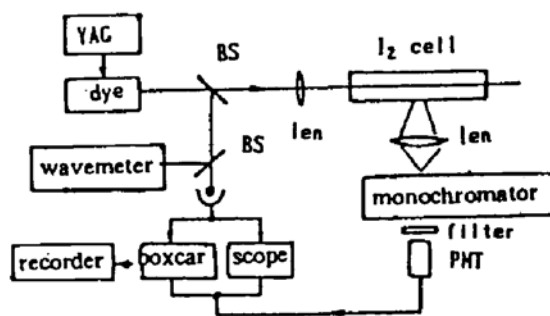


Fig. 1 The experimental setup for time-resolved fluorescence spectra measurement

### 3 结果与分析

#### 3.1 激发态振转量子数的确定

图 2 是碘分子离子对态的二步三光子激发实验的能级简图. 实验中使用 577.90 nm 的激光脉冲激发碘分子样品, 得到了紫外区域的荧光发射谱. 第一步的单光子吸收使碘分子从基态  $X' \Sigma_g^+$  激发到  $B^3\Pi_{u,2}^+$ , 第二步是以  $B$  为中间态经双光子吸收使碘分子激发到离子对态  $F' (0_u^+)$  (相应的离子产物为  $I^- (^1S) + I^+ (^1D)$ ). 在实验中, 观察到由  $F' (0_u^+)$  所产生的荧光发射谱 240 nm 带和 310 nm 带, 如图 3 所示它们分别相应于  $F' (0_u^+) \rightarrow X' \Sigma_g^+$  跃迁和  $F' (0_u^+) \rightarrow$  微弱束缚态的跃迁<sup>[6]</sup>. 根据 Dunham 公式<sup>[7]</sup>

$$T(v, J) = \sum_{ij} Y_{ij} [v + (1/2)]^i [J(J + 1)]^j \quad (1)$$

及有关的选择定则  $\Delta J = \pm 1, \Delta v = \pm 1, \pm 2 \dots$  (对单光子吸收)  $\Delta J = 0$  (对双光子吸收)<sup>[6]</sup>, 通过(1)式拟合\* 荧光辐射波长, 确定初始态  $X$ , 中间态  $B$  及终态  $F'$  的有关振、转量子数分别为 (0, 41)、(14, 42) 和 (2, 42), 即二步三光子的激发过程为  $X' \Sigma_g^+ (0, 41) \rightarrow B^3\Pi_{u,2}^+ (14, 42) \rightarrow F' (0_u^+) (2, 42)$ , 单光子的跃迁线为  $R_{41}$  线, 双光子跃迁线为  $Q_{42}$  线.

#### 3.2 离子对态 $F' (0_u^+)$ 的时间分辨谱

实验对发自  $F' (0_u^+)$  态的 310 nm 发射带中的 10 个荧光辐射进行了时间分辨测量如图 4 所示. 假设荧光衰减仅由自发辐射所致, 根据线性系统理论可知, 图中所示的荧光辐射衰减曲线实际上是寿命为  $\tau$  的荧光辐射单一指数衰减与激发脉冲、分子吸收系统及仪器响应等有关

\* 拟合(1)式所需的分子常数取自文献[6, 8]

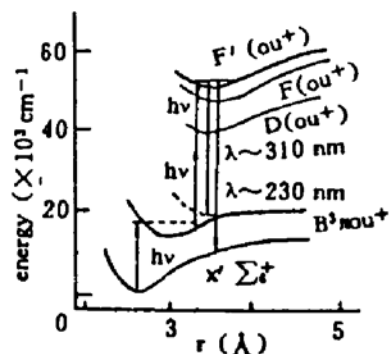


Fig. 2 The schematic diagram of the energy levels for multiphoton excitation of  $I_2$

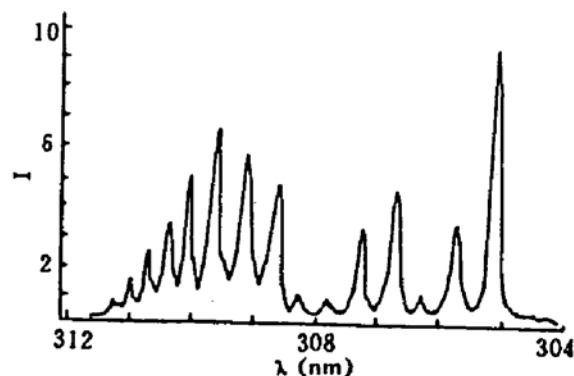


Fig. 3 The LIF spectrum (310 nm band) of  $I_2$  obtained with dye laser  $\lambda = 577.90$  nm

的一个激发函数  $G(t)$  的卷积, 即

$$I(t) = A \int_0^t G(t') \exp [-(t' - t)/\tau] dt' \quad (2)$$

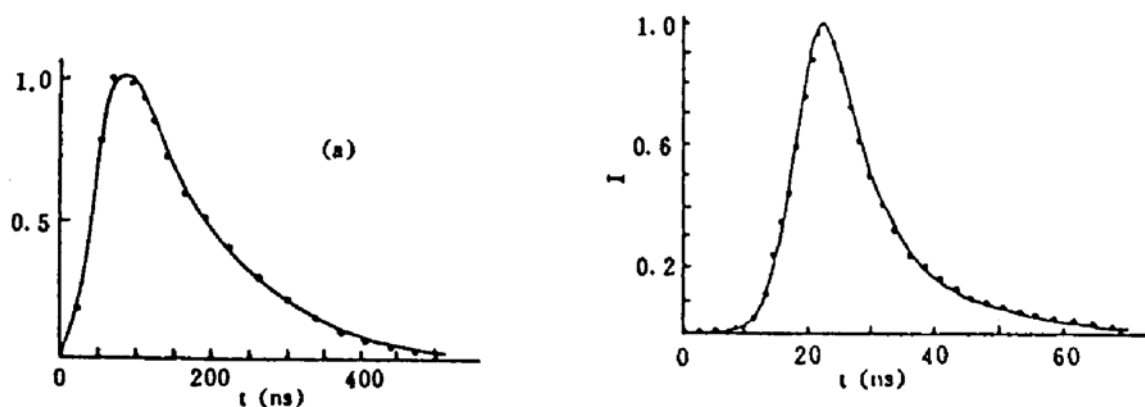


Fig. 4 The time-resolved spectra of the transition (a) from  $B^3 \Pi_u^+ \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$  of  $I_2$  (b) from  $F'(O_u^-) \rightarrow$  weakly bound state of  $I_2$ . The nonlinear least square fit decay is shown as (—), together with the experimental value (•)

式中  $I(t)$  为荧光强度,  $A$  为常数. 所以, 如果  $G(t)$ 、 $I(t)$  为已知, 则通过对(2)式进行非线性拟合就能得出荧光辐射的衰减寿命  $\tau$ . 显然,  $I(t)$  可由时间分辨谱的实验测量直接得出, 但激发响应函数  $G(t)$  与激发过程有关. 在单光子激发的情况下,  $G(t)$  的获得较为简单, 以毛玻璃代替分子样品系统, 使入射激光的部分散射进入单色仪, 测得的时间分辨谱即为  $G(t)$ . 而本实验所涉及的是多光子激发, 对碘分子样品起着激发作用的光脉冲不再是简单的染料激光输出脉冲加上仪器响应的  $G(t)$ . 为了获得一合理的  $G(t)$ , 根据二步三光子吸收的实际跃迁过程, 提出了一个激发模型: 第一步的单光子激光使得  $B$  态得到粒子数布居, 这些粒子数随着时间  $t$  的衰减关系应与  $B$  态的荧光衰减曲线  $I_b$  成正比, 即

$$I_b \propto A \int_0^t G_b(t') \exp [-(t' - t)/\tau] dt'$$

式中  $G_b(t)$  为单光子激发响应函数. 激发的第二步是一个基于  $B$  态向  $F'$  态跃迁的双光子过程, 该过程的跃迁几率应与激发光强函数的平方成正比. 因此, 碘分子由  $X^1 \Sigma_g^+ \rightarrow F'(O_u^-)$  的二步三光子激发响应函数  $G(t)$  应比于  $I_b(t) \cdot G_b(t)^2$ . 最后有

$$I(t) = A \int_0^t I_{ii}(t') G_{ii}^2(t') \exp [-(t' - t)/\tau] dt' \quad (3)$$

由(3)式拟合得出了  $F'(0_+)$  态的 10 个荧光辐射寿命, 所得结果列于表 1.

Table 1 Radiation lifetime for ion-pair state  $F'(0_+)$  of  $I_2$  The values in parentheses are experimental uncertainties

fluorescence wavelength (nm)	lifetime (ns)	fluorescence wavelength (nm)	lifetime (ns)
305.10	3.3 (0.1)	309.15	2.2 (0.1)
305.72	2.5 (0.1)	309.57	2.5 (0.1)
306.82	2.2 (0.3)	309.94	2.0 (0.1)
307.32	2.2 (0.2)	310.27	2.4 (0.1)
308.72	2.3 (0.1)	310.65	3.1 (0.2)

在数据拟合过程中, 采用三次样条函数插值从实验结果中取得了积分所需的  $I(t)$  和  $G(t)$ . 在计算程序中引入了线性拟合子程序, 对  $I(t)$  的衰减部分取对数后拟合  $\tau_0$ , 以此值作为合理的辐射寿命初始值.

## 4 讨 论

碘分子  $F'(0_+)$  态是具有较高电子激发能的离子对态, 与基态相比较, 它具有较大的平衡核间距, 与基态跃迁有关的 Franck-Condon 因子较小, 因此不论是单光子或多光子, 直接激发是较困难的. 因此激发技术途径的考虑也是实现测量  $F'(0_+)$  态时间分辨谱的重要方面. 目前多数测量采用 OODR 的方法, 这一方法的特点在于激光的选择激发以及中间共振激发态的存在, 这使得激发变得有效, 振、转能级的确认也容易且可靠. 本实验所采用的单频二步三光子激发也具有类似的优点, 而且仅用一台激光器, 因此也很经济.

表 1 中所列的  $F'(0_+)$  离子对态的 10 个荧光寿命都是 ns 量级, 由于未见有关该态寿命的报道, 因此作者将结果与 Jewsbury 的其它离子对态的寿命相比<sup>[9]</sup>, 结果是  $F'(0_+)$  态的辐射寿命短些, 但是具有同一数量级. 这是由于实验的碘样品池工作温度为 23°, 饱和气压为 38.7 Pa. 因此, 由分子间碰撞所引起的自淬灭过程比起低气压的样品来要高些, 所测到的表观荧光寿命要更短些. 此外,  $F'(0_+)$  态是属于第三轮(Tire)的离子对态<sup>[10]</sup>, 它的谱项值比起第一、二轮要高约 1400  $\text{cm}^{-1}$ , 有着更短的寿命. 测得的表观寿命中应包括有多种辐射衰减因子, 但由于碘分子在室温下的碰撞衰减截面比起测得的表现寿命大得多, 因此实验结果也可以看成辐射寿命.

用有限脉宽的激光测量衰减寿命为几个 ns 的多光子荧光时间分辨谱在理论上是成立的, 只要实验过程中激光脉冲能量稳定, 数据处理对多光子激发模型合理, 那么, 所测得结果也是可信的.

## 参 考 文 献

- [1] J. Tellinghuisen, Intensity factors for the  $I_2 B \leftrightarrow X$  band system. *JQS&RT*, 1978, 19(2): 149
- [2] W. Demtröder, W. Stetzenbech, M. Stock et al., Lifetimes and frank-condon factors for the  $B^1 \Pi_M \rightarrow X^1 \Sigma^+$  system of  $Na_2$ . *J. Mol. Spectrosc.*, 1976, 61(1): 382

- [3] J. Vigue, M. Broyer, J. C. Lehmann, Natural hyperfine and magnetic predissociation of the  $I_2$  B state. *J. Phys.*, 1981, **42**(7) : 949
- [4] Broyer, M., Vigue, J., Lehmann, J. C., Direct evidence of the natural predissociation of the  $I_2$  B state through systematic measurements of lifetimes. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**(12) : 5428
- [5] G. W. King, T. D. Mclean, The three-photon absorption spectrum of  $^{127}I_2$  and  $^{129}I_2$  in the region 16500—18500  $cm^{-1}$ . *J. Mol. Spectrosc.*, 1989, **135**(2) : 207
- [6] Takashi Ishiwata, Hirokazu Ohtoshi, Mamoru Sakaki *et al.*, Spectroscopic study on the iodine molecule by a sequential three-photon excitation. 1984, **80**(4) : 1411
- [7] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. 1957, D. Van Nostrand Company, Inc. New York
- [8] P. Luc, Molecular constants and Dunham expansion parameter describing the B-X system of the iodine molecule. 1980, **80**(1) : 41
- [9] P. J. Jewsbury, K. D. Lawley, T. Ridley *et al.*, Determination of the radiative lifetimes of nine ion-pair states of  $I_2$ . *Chem. Phys.*, 1991, **151**(1) : 103
- [10] J. C. D. Brand, A. R. Hoy, Multiphoton spectra and states of halogens. 1987, **23**(3/4) : 285

## Study of time-resolved spectra for the ion-pair state of molecule iodine

Cai Peipei      Chen Yangqin      Chen Jinhai

(*Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062*)

*Joint Laboratory for Quantum Optics Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Academia Sinica and East China Normal University*

(Received 16 November 1992; revised 18 January 1993)

### Abstract

The population of high-lying state  $F'(0_u^+)$  ( $T_e = 51706.7 \text{ cm}^{-1}$ ) has been achieved by multiphoton sequential absorption for molecule iodine, and ten time-resolved spectra of fluorescent radiation (310 nm band) were measured using pulsed excitation method. The nonlinear excitation model of two-step three-photon was applied to process the time-resolved spectra and the radiation lifetimes of  $F'(0_u^+)$  state have been obtained.

**Keywords** time-resolved spectra, ion-pair state, lifetime, multiphoton excitation.