

InCl 分子 $A^3\Pi_0$ 态时间分辨谱研究*

李云静 林美荣 邹文利 张包铮 赵青春 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 教育部光电信息技术科学开放研究实验室, 天津 300071)

摘 要 采用激光诱导荧光技术对 InCl 分子 $A^3\Pi_0 \rightarrow X^1\Sigma^+$ 荧光光谱进行了分析和归属, 并对 $A^3\Pi_0(v'=1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''=1, 2, 3, 4, 5)$ 的时间分辨谱进行了观测, 得到 InCl 分子 $A^3\Pi_0$ 态无碰撞辐射寿命 $\tau_0 \approx 370$ ns, 无碰撞弛豫速率常数 $k_0 \approx 9.87 \times 10^{-11}$ cm³molec⁻¹s⁻¹。

关键词 时间分辨谱, 寿命, 弛豫速率, 激光诱导荧光。

1 引 言

IIIA 族单卤化物分子光谱和结构的研究一直是物理、化学研究的重要课题^[1-3]。特别是它在半导体材料、光电技术及激光介质等新型材料中所表现出来的独特性质, 极大地激发了人们对其分子结构及光谱的研究兴趣^[4-6]。分子激发态的时间分辨谱是对探索分子的辐射光谱特征、辐射动力学过程、分子间相互作用、分子内以及分子间的能量转移等分子体系微观动力学过程具有重要的意义。

InCl 分子最早由 Wehrli 和 Miescher^[7]采用吸收法观测了 $A \rightarrow X$ 跃迁; 其后人们多采用微波放电方法、空心阴极灯方法、射频放电的方法进行探测。但至今还未见用时间分辨激光光谱的方法对其辐射动力学过程进行研究, 对 InCl 分子态寿命测量也未见报道。本文工作采用激光诱导荧光(LIF)技术对 $A^3\Pi_0$ 态发射的荧光光谱进行了标识与归属, 并测量了在不同气压下分子 A 态的荧光寿命, 最终得到了 InCl 分子 $A^3\Pi_0$ 态无碰撞辐射寿命及无碰撞辐射弛豫速率。

2 实验装置

图1为测量分子激光诱导荧光的实验装置。以 Nd-YAG(Quantel YG580)调 Q 脉冲激光器产生的三倍频激光355 nm 作为激发光, 脉冲宽度为10 ns, 重复频率为10 Hz, 单脉冲能量为1 mJ。光束经分束镜 S 后分为两束, 其中一束弱光被光电二极管 P. D. 接收作为 Boxcar 积分器的触发信号, 另一束强光经一焦距 $f = 13$ cm 的石英透镜 L_1 聚焦进入四端热管炉中心, 系统真空度为 5×10^{-3} Pa。为防止基频和倍频光干扰, 在透镜 L_1 前加一紫光滤光片。此四端热管炉炉体用不锈钢制成, 长端20 cm, 短端16 cm, 两端用石英窗口密封。在靠近石英窗口处有水冷套, 以避免窗口污染。炉中样品通过炉体外部中心部位缠绕的镍烙合金丝进行加

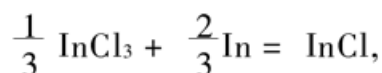
* 国家自然科学基金(69878010)资助项目。

收稿日期: 1998-12-22; 收到修改稿日期: 1999-03-26

热, 电压由变压器按所需温度调节供给, 炉温用精密温度控制仪(WP-C80)控制, 误差 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。用镍铬-镍硅热电偶测温, 温度可在 $100\sim 500^\circ\text{C}$ 范围内调节。炉内衬有100目的不锈钢网。热管炉有效工作长度为长端10 cm, 短端7 cm。垂直于激发光方向观测样品荧光。荧光由 $f = 5\text{ cm}$ 的透镜 L_2 聚焦在0.5 m单色仪(WDG500-2A型)的入射狭缝中心, 光信号由响应时间2 ns的

R456型光电倍增管接收并送入Boxcar(PAR 162/165), 165Boxcar积分器的时间常数为 $10\ \mu\text{s}$, 采样门宽为5 ns, 灵敏度为50 mV。光电信号最后通过A/D卡转换成数字信号进入计算机。整个系统响应时间为25 ns。单色仪扫描、数据采集均由486计算机控制。

InCl 蒸气分子是由过量的金属铟(99.999%)与三氯化铟(99.99%)在热管炉中部的石英舟中按下列平衡方程反应产生:



InCl₃在使用前去水处理。InCl 见光易分解, 因此在全暗条件下反应, 而且实验时取样时间很短。由理学X射线衍射仪(日本D/max-2500)对产生的样品进行X光检测。

3 结果与讨论

3.1 样品分析

将样品的X射线衍射谱与InCl分子X射线衍射标准谱^[8]相对照, 发现样品峰与标准InCl分子特征峰一一对应, 证实所制样品为InCl。表1为制备的InCl样品X射线衍射特征峰与标准谱的比较。表中 d 表示晶体平面间的距离, I/I_0 表示峰值相对强度比, 2θ 表示衍射角。

Table 1. The X diffraction spectrum measured and the standard spectrum of InCl

peak No	standard spectrum		measured spectrum		
	d value/nm	I/I_0	$2\theta/(^\circ)$	d value/nm	I/I_0
1	0.410	20	21.56	0.4118	13
2	0.404	60	21.88	0.4059	20
3	0.367	70	24.20	0.3674	50
4	0.355	65	24.96	0.3564	78
5	0.324	60	27.36	0.3257	16
6	0.308	100	28.88	0.3089	100
7	0.299	20	29.80	0.2995	36
8	0.294	65	30.20	0.2956	24
9	0.290	15	30.68	0.2911	41
10	0.272	30	32.84	0.2725	16
11	0.268	50	33.20	0.2696	41
12	0.241	50	37.04	0.2425	34
13	0.222	30	40.44	0.2228	9
14	0.218	35	41.28	0.2185	61

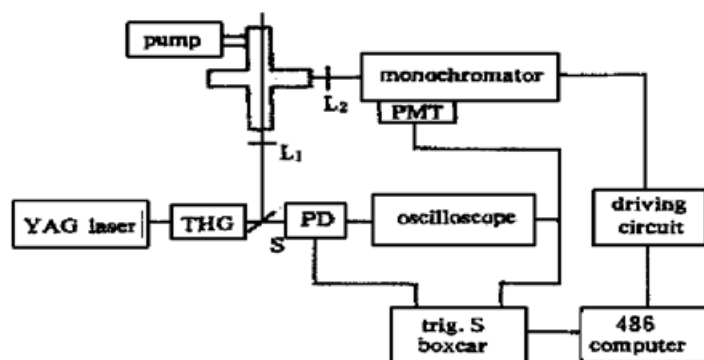


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

peak No	standard spectrum		measured spectrum		
	<i>d</i> value/nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	2θ/(°)	<i>d</i> value/nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
15	0.215	10	41.92	0.2153	20
16	0.212	3	42.60	0.2120	18
17	0.203	20	44.52	0.2033	11
18	0.193	30	47.00	0.1931	27
19	0.191	55	47.64	0.1910	18
20	0.186	35	48.92	0.1860	22

3.2 A³Π₀ 态激光诱导荧光光谱

图2为 InCl 分子相关能级简图。由图表明分子基态 X¹Σ⁺ (v'' = 0) 到第一激发态 A³Π₀(v' = 1) 的能量为 28113 cm⁻¹。图3为 355 nm 激光激发 InCl 得到的 A³Π₀ → X¹Σ⁺ 跃迁激光诱导荧光光谱，谱线强度未作光谱响应校正。

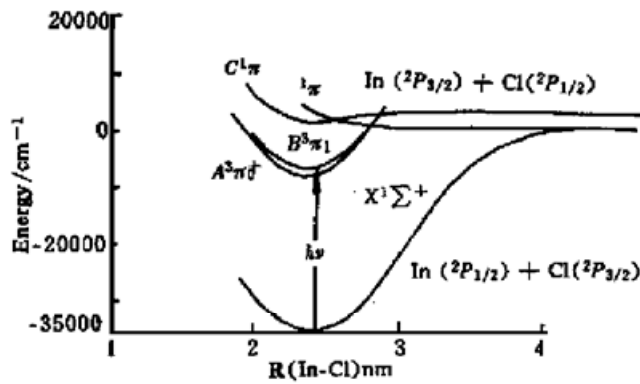


Fig. 2 The schematic diagram of the potential energy levels of InCl

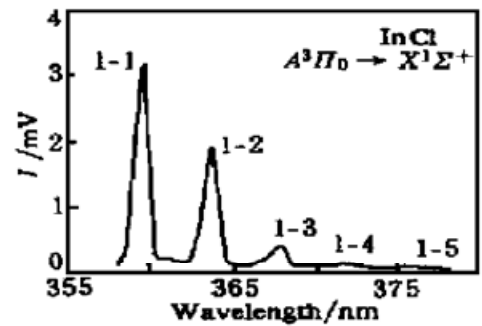


Fig. 3 Laser induced fluorescence spectrum of A³Π₀ → X¹Σ⁺ of InCl

图中5个较强谱带的波长分别为 359.7 nm、363.8 nm、368.0 nm、372.2 nm、376.5 nm。根据电子-振动公式^[9]

$$\nu = \nu_{00} + \omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \omega'_e X'_e(v' + \frac{1}{2}) - \omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) + \omega''_e X''_e(v'' + \frac{1}{2}),$$

式中 ν 为对应于两个电子态之间的跃迁的谱线的波数， ω'_e 、 $\omega'_e X'_e$ 、 ν' 、 ω''_e 、 $\omega''_e X''_e$ 、 ν'' 分别为上、下两电子态的振动常数、非简谐常数、振动量子数。由 Rai^[10] 给出的光谱常数计算、分析得知，谱图中的谱带分别归属为 A³Π₀ → X¹Σ⁺ (1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5) 跃迁。

3.3 寿命测量结果

为得到各振动带寿命，需对各谱带在不同气压下的荧光衰变曲线进行测量。样品气压可通过温度控制。在不同温度 T 下 InCl 蒸气压可由 Robert 的公式获得^[11]：

$$\log P = AT^{-1} + D \quad (133.322 \text{ Pa}),$$

式中 $A = -4640$ ， $D = 8.03$ (适宜温度：熔点-沸点)。表2给出 290~ 330℃ InCl 分子的蒸气压。

Table 2. The vapour pressure of InCl at 290~ 330℃

<i>T</i> /℃	290	300	310	320	330
<i>P</i> /Pa	81.84	114.10	157.02	213.93	288.31

分别测量了各谱带在不同气压下的荧光衰变曲线。图4(a)为波长 359.7 nm(1-1) 谱带的

荧光衰变曲线, 对应的半对数曲线为图4(b), 对其进行线性拟合, 其斜率的倒数即为此带的寿命 τ 。

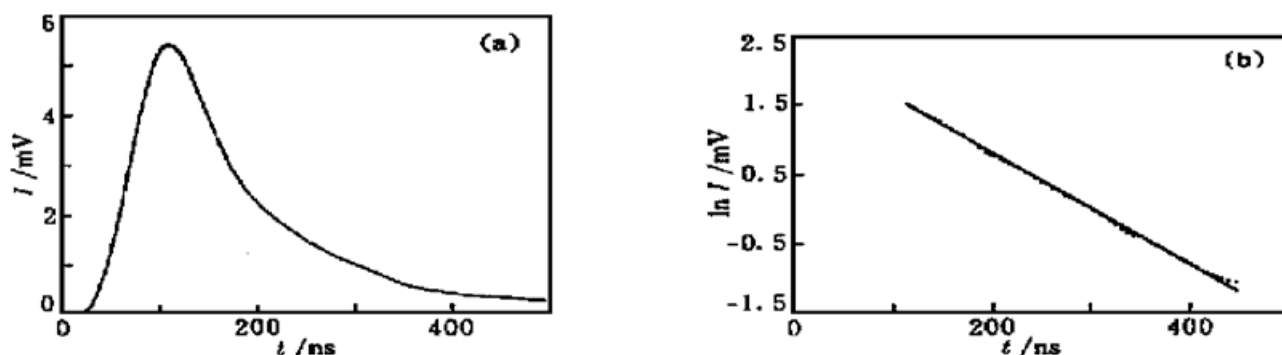


Fig. 4 Typical fluorescence decay curves of InCl. (a) The fluorescence decay curve of $A^3\Pi(v=1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v=1)$, (b) Semilogarithmic plot for the trace in (a): \cdots , fitted curve of the semilogarithmic plot: $—$

表3给出(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)四个谱带在不同气压下的寿命值, 每一数值均为三次以上测量平均结果。由表中可见, (1-1)带330℃时的寿命最短。为了消除仪器响应对寿命测量的影响, 根据解卷积原理^[12], 对它作解卷积处理。图5(a)即为实验观测曲线与解卷积后曲线的比较。图5(b)的 H (测量值与拟合值偏差, 见[12]) 最小值所对应的 τ_g 是 τ 分布区域中最佳拟合, 该 τ_g 值即为样品寿命, 结果为 $\tau_g = 92$ ns, 实验观测寿命 $\tau = 94$ ns, τ 与 τ_g 在实验误差范围内相同, 表明系统时间响应可忽略不计。因此, 可以认为实测的表观荧光寿命 τ 即为样品的真实寿命 τ_g 。

Table 3. The lifetimes of the four bands (1-1), (1-2), (1-3), (1-4) in different pressure

$T/^\circ\text{C}$	P/Pa	(1-1)	(1-2)	(1-3)	(1-4)
290	81.84	204	206	210	202
300	114.10	171	186	199	175
310	157.02	138	143	145	148
320	213.93	110	122	124	122
330	288.31	93	99	103	98

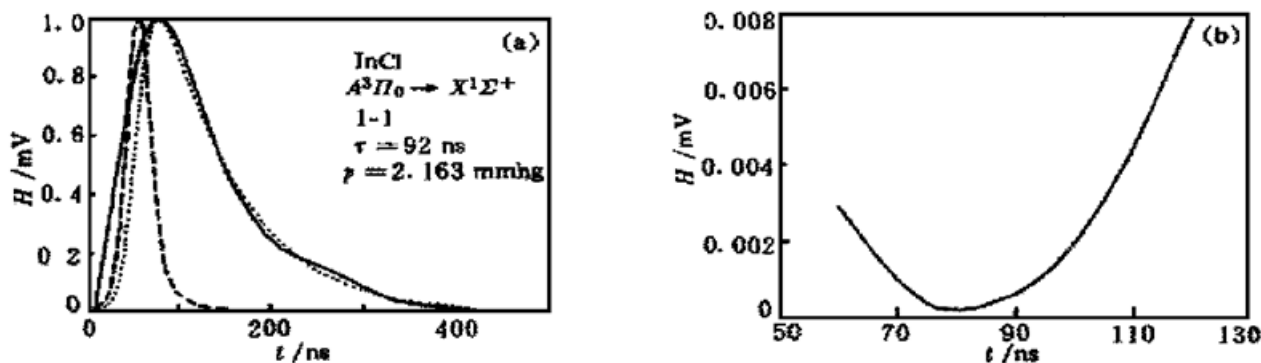


Fig. 5 Observed and deconvoluted fluorescence decay curves for InCl. (a) Instrumental response function: $- -$, observed fluorescence decay curve: $—$, convoluted fluorescence decay curve: \cdots , (b) A plot of fit deviation H vs. lifetime τ

由表3各振动带在290~330℃范围温度时的分子荧光寿命值, 根据 $1/\tau = 1/\tau_0 + k_Q P$ 关系式, 可得到 τ 与 P 的关系曲线, 即 Stern-Volmer 曲线。将此曲线外推, 即得无碰撞辐射寿

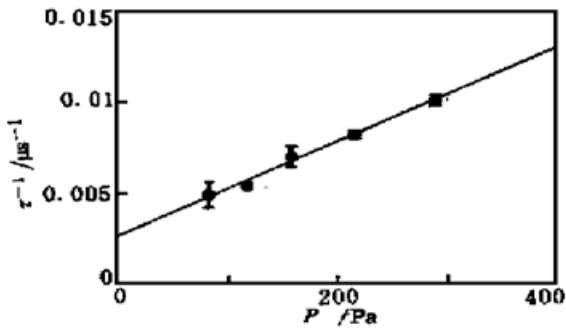


Fig. 6 Stern-Volmer plot of the reciprocal lifetime (τ) against total pressure (P), for emission $\nu' = 1(A^3\Pi_0) \rightarrow \nu'' = 2(X^1\Sigma^+)$ of InCl

命 τ_0 及弛豫速率常数 k_Q 。图6给出典型的 τ 与 P 关系曲线。从图中可以看出 $1/\tau$ 与 p 呈很好线性关系。表4给出 InCl 分子 $A^3\Pi_0 \rightarrow X^1\Sigma^+$ (1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4) 不同振动带的 τ_0 及 k_Q 。误差计算取其标准差 ($\pm 1\sigma$)^[13]。 $A^3\Pi_0$ 态的无碰撞寿命 τ_0 及无辐射弛豫速率常数 k_Q 为各振动带平均值 $\tau_0 \approx 370$ ns, $k_Q \approx 9.87 \times 10^{-11}$ cm³ molec⁻¹ s⁻¹。由于 $A^3\Pi_0 \rightarrow X^1\Sigma^+$ (1-5) 跃迁谱带太弱, 荧光寿命测量信噪比较差, 因此没有给出其数值。

Table 4. Collision-free lifetime τ_0 and relaxation rate (k_Q) of the $A^3\Pi_0 \rightarrow X^1\Sigma^+$ transition of InCl

ν''	$\nu' - \nu''$	τ_0 /ns	$k_Q / [10^{11} \times$ (cm ³ ·molec ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	1-1	380 ± 10	10.8 ± 0.09
2	1-2	374 ± 5	9.75 ± 0.03
3	1-3	371 ± 8	9.33 ± 0.07
4	1-4	356 ± 3	9.59 ± 0.03

通过 InCl 分子的时间分辨谱, 最终得到 $A^3\Pi_0(\nu' = 1)$ 态的无碰撞寿命 $\tau_0 \approx 370$ ns 及无辐射弛豫速率常数 $k_Q \approx 9.87 \times 10^{-11}$ cm³·molec⁻¹·s⁻¹。由于至今未见 IIIA 族单卤化物分子寿命报道, 因此无法将所得数据与同族分子相应数据相比较。 $A^3\Pi_0$ 态寿命的获得无疑对于进一步研究 InCl 分子和其它 IIIA 族单卤化物分子结构和光谱具有十分重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Youngner P, Winans J G. Molecular constants of InCl from absorption bands near 3600 angstroms. *J. Mol. Spectrosc.*, 1960, **4**(1) :23~ 42
- [2] Dearden D V, Johnson III R D, Hudgens J W. Detection and characterization of gas-phase GaCl using resonance enhanced multiphoton ionization. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**(12) :8880~ 8885
- [3] Fleming P E, Mathews C W. A reanalysis of the $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ transition of AlBr. *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, **175**(1) :31~ 36
- [4] Karlicek R F, Hammarland B, Ginocchio J. UV absorption spectroscopy for monitoring hydride vapor-phase epitaxy of InGaAsP alloys. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(2) :794~ 799
- [5] Balasubramanian K, Tao J X, Liao D W. Model calculations for nhalogen-etching of GaAs and InSb. Potential-energy surfaces for GaAs+ Cl, GaAs+ Br, InSb+ Cl, and InSb+ Br reactions. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(7) :4905~ 4913
- [6] Liberman V, Haase G, Osgood Jr. R M. Interaction of Cl₂ with GaAs (110) with and without laser irradiation. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **176**(3, 4) :379~ 384
- [7] Miescher E, Wehri M. Bandenspektren des Indiumchlorids. *Helv. Phys. Acta.*, 1933, **6**:256~ 259
- [8] International Center for Diffraction Data Hanawalt Search Manual (Inorganic phase) Powder Diffraction File, Printed in USA, 1996.
- [9] 赫兹堡 G. 分子光谱与分子结构(第一卷). 王鼎昌译. 北京: 科学出版社, 1986.
- [10] Perumalsamy K, Rai S B, Upadhy K N et al.. Study of indium monochloride molecule. *Physica (A + B)*, 1985, **132**(1) :122~ 140
- [11] Kubaschewski O, Evans E L. *Metallurgical Thermochemistry*. London: Perga Press Ltd, 1955.

- [12] 陈文驹, 林美荣, 姜宏丽等. 用解卷积方法测量亚毫微秒荧光寿命. 光学学报, 1985, 5(10) ·905~909
- [13] 费业泰. 误差理论与数据处理. 北京: 机械工业出版社, 1987.

Time-Resolved Spectral Study of $A^3\Pi_0$ State of Molecule InCl

Li Yunjing Lin Meirong Zou Wenli Zhang Baozheng

Zhao Qingchun Chen Wenju

(*Institute of Modern Optics, Nankai University,*

Opto-Electronic Information Science and Technology Laboratory,

Education Ministry of China, Tianjin 300071)

(Received 22 December 1998; revised 26 March 1999)

Abstract The fluorescence spectroscopy of the $A^3\Pi_0 \rightarrow X^1\Sigma^+$ transition has been obtained and time-resolved spectra were measured by laser induced fluorescence. The collision-free fluorescence radiative lifetime of $\tau_0 \approx 370$ ns is proposed for the $A^3\Pi_0$ and value for relaxation rate constant of $k_0 \approx 9.87 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ is obtained.

Key words time-resolved spectra, lifetime, relaxation rate, laser induced fluorescence.

Spectrosc. Radiat. Transfer, 1998, **60**(5) : 339~ 343

Study of the Ba $6p\ \frac{3}{2}ns$ Autoionizing Rydberg States

Lu Jun Dai Changjian Lee Congqi Xu Yunfei

Liu Zhengdong Tang Jingchang

(*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

(Received 25 January 1999; revised 17 March 1999)

Abstract Using a multi-step laser excitation technique, the excitation spectra of the Ba $6p\ \frac{3}{2}ns$ ($J = 1$) autoionizing states below the $6p\ \frac{1}{2}$ limit are studied. The experimental data are compared with the results of an R -matrix calculation combined with multichannel quantum defect theory (MQDT). The agreement between experiment and theory is satisfactory.

Key words autoionization, multichannel quantum defect theory, R -matrix.