Rb(75-5D)-H2, He 能量转移截面与温度的关系

王 君,王 敏,戴 康,王 倩,沈异凡*

新疆大学物理科学与技术学院,新疆 乌鲁木齐 830046

摘 要 脉冲激光双光子激发 Rb(5S) 态到 Rb(5D)或 Rb(7S)态,在样品池条件下,利用原子荧光光谱方法 测量了 Rb(7S 5D)-H₂, He 碰撞能量转移截面与池温的关系。利用三能级模型的速率方程分析。通过测量 在不同 H₂ 或 He 密度下的直接荧光与转移荧光的时间积分强度比,在 353~493 K 温度范围内得到了 Rb(7S 5D)-H₂, He 的反应与非反应碰撞能量转移截面。对于 Rb(7S) + H₂ $\xrightarrow{\rightarrow}$ Rb(5D) + H₂, 其转移截面随 温度的增加而减小,而其逆过程的转移截面则随温度的增加而增加。对于与 He 的碰撞,在不同温度 下 7S-5D 的转移截面均符合细致平衡原理,7S,5D 态与 H₂ 的碰撞速率系数是反应与非反应速率系数之和,利用 实验数据可以分别确定反应与非反应截面,7S 态的平均反应截面与 5D 态平均反应截面之比约为 1 5。Rb (7S) 与 H₂ 的反应活动性大于 Rb(5D)。

关键词 激光光谱;碰撞能量转移;荧光;截面; Rb; H₂ 中图分类号: 0562 3; 0562 4 文献标识码: A **DOI**: 10 3964/j issn 1000 0593(2009) 10 2610 04

引 言

激发态碱原子与 H₂ 的反应与非反应碰撞能量转移过 程,由于涉及到多种学科,对应用和理论研究都有重要意 义,一直受到许多作者的关注^[14],特别是脉冲调频激光器 的应用,利用它高的功率密度和宽的调频范围,使原子分子 的非弹性非绝热碰撞研究成为一个特别活跃的领域^[5.6]。

本文研究在样品池条件下, Rb(7S)和 Rb(5D)态与 H₂, He 的反应与非反应能量转移截面与池温的关系, 5D 与 7S态最靠近(相距约 610 cm⁻¹),因此能够发生碰撞转移

$$\operatorname{Rb}(5D) + M \longrightarrow \operatorname{Rb}(7S) + M$$
 (1)
式 H。 还可发生碰撞猝灭

M 代表 H₂ 或 H_e。还可发生碰運猝火 Bb(5D) + M^{\rightarrow} Bb(7S) 外的其他态+ M

$$Rb(5D) + M \stackrel{\rightarrow}{\to} Rb(7S)$$
外的其他态+ M (2a)
 $Rb(7S) + M \stackrel{\rightarrow}{\to} Rb(5D)$ 外的其他态+ M (2b)

过程(1)和(2)均为非反应碰撞。对于 H_2 ,还可以发生如下的 反应碰撞^[3]

$$Rb(7S, 5D) + H_2 \xrightarrow{\rightarrow} RbH + H$$
 (3)

因为过程(3)与过程(1)和(2)是同时发生的,故在测量 Rb(7S, 5D)与 H₂的反应截面时,要考虑过程(1)和(2)的影响。

1 速率方程分析

激光双光子激发 Rb(5S) 基态原子至 Rb(5D)态,见 图 1,用 0,1,2,3,4 分别表示 Rb 原子的 5 $S_{1/2}$,5 $P_{1/2}$, 5 $P_{3/2}$,5D,7S 能级, R_{34} , R_{43} 分别表示 5D 与 7S 态之间的碰 撞转移率。 Γ 为自然辐射率,Q为碰撞猝灭率,n(t)为粒子数 密度。



基金项目: 国家自然科学基金项目(10664003)资助

收稿日期: 2008 11-02, 修订日期: 2009 02 06

作者简介: 王 君, 1983 年生, 新疆大学物理科学与技术学院研究生 * 通讯联系人 e mail: shenyifan01@ xju. edu. cn © 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

有以下速率方程

$$\frac{\mathrm{d}n_3(t)}{\mathrm{d}t} = - (\Gamma_3 + R_{34} + Q_3)n_3(t) + R_{43}n_4(t) \tag{4}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_4(t)}{\mathrm{d}t} = - (\Gamma_4 + R_{43} + Q_4)n_4(t) + R_{34}n_3(t) \qquad (5)$$

在初始条件 $n_3(0) = n$, $n_4(0) = 0$, $\mathcal{M}(4)$ 和(5) 式解出 $n_3(t)$ 和 $n_4(t)$ 。并定义时间积分荧光光强

$$I_{32}/\epsilon_{32} = \int_{0}^{\infty} \Gamma_{32} h \mathcal{V}_{32} n_3(t) dt$$
 (6)

$$I_{41}/\mathcal{E}_{41} = \int_{0}^{\infty} \Gamma_{41} h \mathcal{V}_{41} n_4(t) dt$$
 (7)

其中 ε 为探测系统光谱响应因子。得到时间积分强度比 为^[4,7]

$$R = \frac{I_{\underline{\mathcal{D}}}/\mathcal{E}_{\underline{\mathcal{D}}}}{I_{41}/\mathcal{E}_{41}} = \frac{\Gamma_{\underline{\mathcal{D}}}\lambda_{41}}{\Gamma_{41}\lambda_{32}} \left(\frac{\Gamma_4}{\sigma_{34}\mathcal{N}} + \frac{\sigma_4 + \sigma_{43}}{\sigma_{34}}\right)$$
(8)

式(8)中N为H₂或He密度, $\sigma_{34} = R_{34}/VN$ 为碰撞转移截面。 $\sigma_4 = Q_4/VN$ 为碰撞猝灭截面。 $V = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ 为碰撞粒子的 平均相对速率。 μ 为碰撞对粒子的折合质量。把 $\lambda_{41} = 728$ nm, $\lambda_{82} = 776$ nm, $\Gamma_{41} = 7.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{32} = 2.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [3], $\Gamma_4 = 1.14 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [8]代入上式,得到

$$R = \frac{4 \times 10^6}{\sigma_{34} W} + \frac{0.36(\sigma_4 + \sigma_{43})}{\sigma_{34}}$$
(9)

式(9) 表明光强比 R 与 1/NV呈线性关系,从实验结果 描绘出的直线斜率得到 σ_{34} 。从该直线的截距得到 $\sigma_{4} + \sigma_{43}$ 。

激光双光子激发 7S 态,通过测量时间积分荧光强度比

$$\vec{R} = (\vec{I}_{41}/\epsilon_{41})/(\vec{I}_{32}/\epsilon_{32})$$
(10)

可以得到

$$R' = \frac{1.19 \times 10^{6}}{\sigma_{43} \nu N} + \frac{2.76(\sigma_{3} + \sigma_{34})}{\sigma_{43}}$$
(11)

由实验结果描绘出的直线斜率得到 σ_{43} ,由截距得到 σ_{3} + σ_{34} ,结合从(9)式得到的 σ_{34} 和 σ_{4} + σ_{43} ,可以定出 σ_{3} 和 σ_{4} 。

2 实验装置与测量方法

实验装置简述如下,玻璃样品池长 10 cm,内直径 2 5 cm,高温烘烤,以除去玻璃内和表面的气体或杂质,真空度达 10⁻⁴ Pa 后充入近百 mg 的纯 Rb,样品池由一根细管与真空及气体充入系统连接。按需要份量充入不同气压的 H₂和 He,将样品池置于加热炉中,用电热器加热,由热电偶测定池温。

光参量放大器(OPO)(RAIN B/NIR O/S型, 100 mJ)由 YAG 脉冲激光泵浦,将OPO(泵浦激光)波长调至777.9 nm (或759.9 nm),激光通过样品池中轴线,双光子激发 Rb 原 子至 Rb(5D)[或 Rb(7S)]态。在与激光束垂直方向用光纤 由光学多道分析仪(OMA)(INS 300 122B型)同时探测 7 S^{\rightarrow} $5P_{1/2}(728 \text{ nm})及 5D^{\rightarrow} 5P_{3/2}(776 \text{ nm})荧光光强,积分时间$ 100 ms。用一个标准钨带灯测量探测系统的光谱响应,杂散光及暗记数作为背景扣除。

3 结果与讨论

激光双光子激发 Rb(5S) 到 Rb(5D) 态, H₂ 和 He 气压 各为 2 6×10²~1 3×10³ Pa, 测量 5 D^{\rightarrow} 5 $P_{3/2}$ (776 nm) 直接 与 7 S^{\rightarrow} 5 $P_{1/2}$ (728 nm) 转移的时间积分荧光强度比 R。图 2 给出了池温为 373 K 时的结果。由图中直线的斜率得到 0⁴/₃2 = (0 79±0 20)×10⁻¹⁶ cm², 从直线的截距到 0^{4/2}±0^{4/2}/₃2 = (42 3+12 7)×10⁻¹⁶ cm², 0^{4/4}/₃₄ = (9 6±2 4)×10⁻¹⁸ cm², 0^{4/4}/₄ + 0^{4/4}/₄ = (6 11+1.83)×10⁻¹⁶ cm²。



激光双光子激发 Rb(5S) 基态原子至 Rb(7S) 态,直接测 量 $7S^{\rightarrow} 5P_{1/2}$ 与转移 $5D^{\rightarrow} 5P_{3/2}$ 时间积分荧光强度比 \vec{R} 。由 图 3 的实验结果得到 $d_{42}^{H} = (36\pm9) \times 10^{-16}$ cm², $\sigma_{43}^{H} = (5.3 \pm 1.3) \times 10^{-16}$ cm², $\sigma_{34}^{H} = (3.6\pm1.1) \times 10^{-16}$ cm², $\sigma_{3}^{H} = (0.27\pm0.08) \times 10^{-16}$ cm²。结合由图 2 得到的 d_{32}^{H} , $\sigma_{44}^{H} \sqcup Q \sigma_{42}^{H} + \sigma_{42}^{H} + \sigma_{43}^{H} \circ h f f h = (2.8\pm0.9) \times 10^{-16}$ cm², $\sigma_{44}^{H} = (6.3\pm1.9)$ cm² 以及 $\sigma_{3}^{H} = (0.26\pm0.08) \times 10^{-16}$ cm², $\sigma_{4}^{H} = (0.26\pm0.08) \times 10^{-16}$ cm², $\sigma_{4}^{H} = (0.81\pm0.25) \times 10^{-16}$ cm²。



上述实验结果的误差是从荧光比 $R \ {} D \ R'$ 的表达式中得 到的,原子荧光强度比误差为 15%。主要是由于转移荧光较 弱, H_2 和 H_e 气压约有 5%的误差, Γ_4 和 Γ_3 各有 10%的误 差 $^{10]}$,而 Γ_{32}/Γ_{41} 的误差约 15%,加上光谱探测率 10%的误



过程, q_{4}^{4e} 和 σ_{3}^{4e} 只含由(2) 式表示的非反应过程, 而对于 Rb H₂ 碰撞, 反应猝灭起很大的作用, σ_{4}^{42} 和 σ_{3}^{42} 中含有反应截面 $\sigma_{3,4}^{4r}$ 和非反应截面 $\sigma_{3,4}^{4r}$, 为把这两个截面分开, 假设^[4] $\sigma_{4}^{4g} / \sigma_{4}^{4g} = \sigma_{4}^{4e} / \sigma_{4}^{42, rr}$ 关系成立。由此得到 $\sigma_{4}^{42, r} = (0.8 \pm 0.3) \times 10^{-16}$ cm⁻¹, 同样方法可得 $\sigma_{3}^{42, r} = (0.6 \pm 0.2) \times 10^{-16}$ cm⁻¹。

在 353~493 K 温度范围内,用与上述类似的方法测量 不同温度下 Rb(7*S*-5*D*)·H₂,He碰撞的各种转移截面,结果 见图 4。

从图 4(a) 可以看出 q_{42}^{4} 远大于 q_{33}^{4e} 。这时因为 Rb(7S) 与 He 的碰撞, 7S 与 5D 的能量差(约 610 cm⁻¹) 只能转移为粒 子的平动能,而对于与 H₂ 的碰撞,由于 H₂ 具有丰富的转动 能级,发生以下的近共振能量转移¹⁹

 $\operatorname{Rb}(7S) + \operatorname{H}_2(J = 1) \xrightarrow{\rightarrow} \operatorname{Rb}(5D) + \operatorname{H}_2(J = 3) + 21 \text{ cm}^{-1}$ (12)

且是一个放热过程,因此有较大的截面。

Rb(7S)和Rb(5D)态与H₂在不同温度时的反应截面, 其截面的平均值 $\overline{o}_{12}^{H_2,r}$ 与 $\overline{o}_{32}^{H_2,r}$ 之比为 1 5 ± 0 5, 文献[3]用 不同的实验方法得到相对的比值为 1.7, 二者是一致的。因 此 Rb(7S)与H₂的反应活动性大于 Rb(5D)与H₂的反应活 动性,上述结果支持 Rb H₂的直线式的反应碰撞机制^[10,11]。

参考文献

- [1] Chang Y P, H siao M K, Liu D K, et al. J. Chem. Phys., 2008, 128(23): 234309.
- [2] LEI Zherr zhou, LIU Jing, DAI Kang, et al(雷振宙, 刘 静, 戴 康, 等). Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics(原子分子 物理学报), 2008, 25(1): 99.
- [3] Fan L H, Chen J J, Lin Y Y, et a. J. Phys. Chem., 1999, A103: 1300.
- [4] Kleiber P D, Wong T H, Bililign S. J. Chem. Phys., 1993, 98(2): 1101.
- [5] Bililign S, Hattaway B C, Robinson T L. J. Chem. Phys., 2001, 114(16): 7052.
- [6] Chen J J, Hung Y M, Liu D K, et al. J. Chem. Phys., 2001, 114(21): 9395.
- [7] Wolnikowski J, Atkinson J B, Supronowicz J, et al. Phys. Rew., 1982, A(25): 2622.
- [8] Theodosiou C E. Phys. Rew., 1984, A30(6): 2881.
- [9] Currellier J, Petitjean L, Mestdagh J M, et al. J. Chem. Phys., 1986, 84(3): 1451.
- [10] Chen M L, Lin W C, Luh W T. J. Chem. Phys., 1997, 106: 5972.
- [11] Hsiao Y C, Liu D K, Fung H S, et al. J. Chem. Phys., 2000, 113: 4613.

Temperature Dependence of Cross Sections for Energy Transfer Processes of $Rb(7S-5D)-H_2$, He

WANG Jun, WANG Min, DAI Kang, WANG Qian, SHEN Yi fan^{*} Department of Physics, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

Abstract Rb vapor, mixed with H_2 or He, was irradiated in a glass fluorescence cell with pulses of radiation from a YAG laser pumped OPO laser, populating 5D or 7S state by two photon absorption. The temperature dependence of the cross sections for 5D 7S transfer induced by collisions with He at oms and H_2 molecules was determined using methods of atomic fluorescence. The resulting fluorescence included a direct component emitted in the decay of the optically excited state and a sensitized component arising from the collisionally populated state. At the different densities, the authors have measured the relative time integrated intensities of the components and fitted a three state rate equation model to obtain the reactive and nonreactive cross sections for Rb(7S 5D) H_2 , He collisions. The cross sections of transfer for Rb(7S) + $H_2 \xrightarrow{\rightarrow} Rb(5D) + H_2$ decrease with increasing T. The cross sections for $5D \xrightarrow{\rightarrow} 7S$ increase with increasing T. At the different temperatures, the cross sections of transfer for (7S 5D) H_2 . In the case of H₂, the quenching rate coefficient corresponds to reaction and nonreactive energy transfer. In reaction of Rb(7S, 5D) + $H_2 \xrightarrow{\rightarrow} RbH + H$, the ratio between the reactive cross sections was found to be $\overline{\sigma}[Rb(7S) + H_2]/\overline{\sigma}(Rb(5D) + H_2] = 1.5$. The relative reactivity with H₂ was in an order of Rb(7S) > Rb(5D).

Keywords Laser spectroscopy; Collisional energy transfer; Fluorescence; Cross section; Rb; H2

(Received Nov. 2, 2008; accepted Feb. 6, 2009)

* Corresponding author

敬告读者 ——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpfx.com)"在线期刊"栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2006 年以 后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1日。

光谱学与光谱分析期刊社