

Experimental Evaluation of Vibrational Relaxation Energy Transfer in Rb-H₂(N₂) Mixture

Jiang Yue, Baihui Liu, Hongmei Fan, Kang Dai, Jing Liu*

School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi Sinkiang

Email: xdlij@xju.edu.cn

Received: Apr. 14th, 2015; accepted: Apr. 24th, 2015; published: Apr. 28th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Rb-H₂ mixture was irradiated with pulses of 420.4nm radiation from a DYE laser. The vibrational levels of RbH(X¹Σ⁺ v'' = 0 - 2) generated in the reaction of Rb(6P) and H₂. Highly vibrationally excited RbH(X¹Σ⁺ v'' = 17 - 20) were prepared using degenerate stimulated hyper-Raman pumping. An experimental study of vibrational relaxation energy transfer in RbH(X¹Σ⁺ v'' = 17 - 20)-H₂(N₂) collisions and their vibrational relaxation rate coefficients had been performed. A CW laser was used to probe the prepared vibrational state. The decay signal of laser induced time-resolved fluorescence from A¹Σ⁺(v') → X¹Σ⁺(v'') transition was monitored. Based on the Stern-Volmer equation, the total relaxation rate coefficient $k_{v''}(\text{H}_2)$ had been yielded. The total pressure of H₂-N₂ mixture was constant and the α(mole fraction N₂) changed. The values of $k_{v''}(\text{N}_2)$ were obtained in a similar method. The direct experimental evidence of multiquantum relaxation was prepared by time profiles of relative intensity of RbH v'' = 17, 20. The initial population for RbH (v'' = 17, 20) was relaxed to much lower vibrational levels ($\Delta v = -7$ and $\Delta v = -5$).

Keywords

Collisional Energy Transfer, Relaxation Rate Coefficient, Effective Life, Multiquantum Relaxation

Rb-H₂(N₂)系统中的振动碰撞能量弛豫

岳江, 刘百慧, 范鸿梅, 戴康, 刘静*

*通讯作者。

新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐

Email: xdlj@xju.edu.cn

收稿日期: 2015年4月14日; 录用日期: 2015年4月24日; 发布日期: 2015年4月28日

摘 要

激光激发Rb原子至高位振动态, 与H₂反应生成RbH ($X^1\Sigma^+$, $v'' = 0$)分子。利用简并受激超拉曼泵浦激发RbH ($X^1\Sigma^+$, $v'' = 17\sim 20$)高位振动态。实验研究高位振动态RbH分子与H₂(N₂)的碰撞弛豫传能过程。利用时间分辨荧光光谱得到RbH ($X^1\Sigma^+$, $v'' = 17\sim 20$)的弛豫率, 测量不同气压下各振动能级有效寿命, 由Stern-Volmer公式得到RbH分子 $v'' = 17\sim 20$ 与H₂的碰撞弛豫速率系数。充入不同配比的N₂和H₂混合气体, 由类似方法计算了RbH ($X^1\Sigma^+$, $v'' = 17\sim 20$)与N₂的碰撞弛豫速率系数。由LIF光强随探测延迟时间的演化关系给出了RbH与H₂碰撞 $v'' = 17 \rightarrow 10$ 和RbH与N₂碰撞 $v'' = 20 \rightarrow 15$ 的多量子弛豫实验证据。

关键词

碰撞能量转移, 弛豫速率系数, 有效寿命, 多量子弛豫

1. 引言

在谱线压致增宽、光学泵浦动力学、激光诱导化学反应等过程中[1] [2], 分子振转激发态的碰撞能量弛豫起到重要作用, 这一领域已成为气相分子动力学的热点课题之一。对具有大量振动能级的双原子分子, 完全量子态分辨的实验是可行的。实验证明, 在高位和低位振动激发态分子间的振动能量转移过程中, $\Delta v = 1$ 的单量子弛豫过程总是存在的。对低位振动态分子, 振动共振弛豫是偶然发生的; 对高位振动态分子, 能量共振条件明显更容易满足, 其弛豫过程可以通过相继的单量子过程或 $\Delta v > 1$ 的多量子弛豫实现。多量子弛豫的出现是高位振动态弛豫过程的一个显著特点, 由于发生多量子弛豫所用的时间比一个单量子过程所用的时间还要短, 故在实验中容易分辨。

虽然国内外作者对分子间振转碰撞能量转移已作了大量的实验[3]-[6]和理论[7] [8]研究, 但多量子弛豫(含振动和转动多量子弛豫)的机制仍不清楚。Wodtke 等[3]提出共振振动-振动, 振动-电子及碰撞复合物的产生等是多量子弛豫产生的可能原因。利用受激发射泵浦得到O₂ ($X^3\Sigma_g^-$, $v > 24$)态[4] [5], 在O₂ ($v > 24$) + O₂的碰撞中, 发现了 $\Delta v \sim 9$ 的多量子弛豫过程, 这一过程的时间比已知的相干振动能级的碰撞寿命更短, 因此排除了发生相继单量子弛豫过程的可能。在KH ($X^1\Sigma^+$, $v = 19, 20$) + N₂的系统中[6], 发现了 $\Delta v \sim 5$ 的多量子弛豫过程。但能量的近共振并不能保证 V-V 共振和多量子弛豫过程的发生, O₂ ($X^3\Sigma_g^-$, $v = 30$) + O₂ (0) \rightarrow O₂ ($X^3\Sigma_g^-$, $v = 18$) + O₂ ($v = 8$) 在能量上是近共振的, 但 V-V 共振没被观察到[5]。在KH ($X^1\Sigma^+$, $v'' = 14\sim 23$) + H₂系统中[6], KH $v = 23 \rightarrow v = 16$ 跃迁和 $v = 16 \rightarrow v = 12$ 跃迁与N₂(0) \rightarrow N₂(1)跃迁是近共振的, 但这2种多量子弛豫没有观察到。因此对某些满足能量近共振的跃迁, V-V 能量转移不能给出合理的解释, 哪些振动能级发生了多量子弛豫需要实验证据。

将碱金属Rb和H₂(N₂)放入样品池, 激光激发Rb原子至高位激发态后与氢气反应得到基态RbH ($v'' = 0\sim 2$)分子[9] [10]。利用简并受激超拉曼泵浦激发RbH ($X^1\Sigma^+$)态的高位振动态 $v'' = 17\sim 20$ 。探测激光分别激发RbH ($X^1\Sigma^+$)态 v'' 、 $v''-1$ 和 $v''-n$ ($n > 1$)各较低振动能级到RbH ($A^1\Sigma^+$)态, 探测相应的 $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 带激光感应荧光光谱(LIF), 得到各振动能级上布居数随延迟时间的演化曲线, 由此给出多量子弛豫过程发生的直接实验证据。通过RbH分子 $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 带激光感应荧光光谱(LIF)的测量, 计算相应的碰撞转移速率系数。

2. 实验方案

一台 N₂ 激光器(MNL200)泵浦的染料激光器(ATM200)激发 Rb 原子到 6P 激发态, 激发态 Rb(6P)原子与 H₂ 反应得到 RbH (X¹Σ⁺)分子。一台倍频 10 Hz Q-switched Nd: YAG 激光器泵浦 OPO 激光器(Rainbow/NIR-D/S)利用简并受激超拉曼泵浦激发 RbH (X¹Σ⁺)的高位振动态 v'' , 见图 1。处于 v'' 态的粒子经碰撞弛豫到 $v''-1, \dots, v''-n$ 等振动态, 一台连续 Ti 宝石激光器(COHERENT Inc. Verdi-G5)作为探测光分别激发 $v'', v''-1, \dots, v''-n$ 等能级至 A¹Σ⁺高位振转能级, 由 ICCD(Andor iStar)记录不同延迟时间的 A¹Σ⁺→X¹Σ⁺激光感应荧光(LIF)光强。

实验光路图如图 2 所示。反应池是一个五臂交叉热管炉, 在一个平面上的 3 个臂末端固定有蓝宝石窗片, 附近绕有水冷管, 以防止高温损坏密封圈或样品沉积污染窗片; 第四个臂连接真空系统和气体充入系统; 在与该平面垂直的第五臂处放入碱金属 Rb。反应池温度由一个插入反应区附近的热电偶监测, 充入气体压强可直接由压强计读出。

N₂ 激光泵浦染料激光(420.2 nm)激发 Rb 原子到 6P 态, 激发态 Rb(6P)原子与 H₂ 反应生成 RbH (X¹Σ⁺ $v'' = 0, 1, 2$)分子。YAG 泵浦 OPO 激光(770~835 nm)激发 RbH 分子从 X¹Σ⁺ ($v'' = 0$)态到 X¹Σ⁺ ($v'' = 17\sim 20$)态。N₂ 激光和 OPO 激光之间的时间延迟由一台延迟发生器(DG535)控制, 延迟时间约为 10 μs, 在这段时间内, RbH ($v'' = 1, 2$)分子可通过大量的碰撞弛豫跃迁回到 RbH ($v'' = 0$)基振动能级。连续 Ti 宝石激光器作为探测光进一步激发 RbHX¹Σ⁺ (v'')态到 A¹Σ⁺ (v')态。激光感应荧光光谱在合适的角度进入单色仪, 由 ICCD 记录荧光。

3. 实验结果与分析

样品池中反应区的温度约为 483 ± 3 K, 蒸汽压约为 100 mTorr。样品池中充入 H₂(N₂)之前预先被抽到 10^{-5} Torr 真空度。H₂ 既作为反应气体又作为碰撞气体充入样品池。

3.1. 碰撞弛豫速率系数的确定

在样品池中充入不同压强的 H₂, OPO 激光分别激发 RbH 分子 X¹Σ⁺态的 $v'' = 17\sim 20$, 探测激光将其激发到 A¹Σ⁺态, 记录 A-X 跃迁的时间分辨荧光光谱, 在 0~5 μs 内, 荧光光强近似满足单指数变化, 由时间分辨光谱的半对数描绘, 可以得到相应振动能级对应不同 H₂ 密度下的有效寿命 τ_{eff} 。

由 Stern-Volmer 公式

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_0} + k_v N \quad (1)$$

可以看出, 有效寿命 τ_{eff} 的倒数(即总弛豫率)与 H₂ 密度 N 成线性关系, 直线的斜率为不同振动能级 v'' 的碰撞转移速率系数 k_v , 而截距为自发辐射率。上式中 τ_0 为自然辐射寿命, 对于 RbH 分子基电子态的高位振动态, $1/\tau_0$ 可视为零(即假设没有泛频辐射) [11]。

图 3 为 H₂ 压强为 2.3 kPa 时, 激发 RbH 分子 X¹Σ⁺(18,6)→A¹Σ⁺(17,7), 记录 RbH A¹Σ⁺(17,7)→X¹Σ⁺(13,6) 跃迁时间分辨荧光光谱的半对数描绘。直线斜率为 $v'' = 18$ 能级的总弛豫率 $1.22 (\mu s)^{-1}$ 。不同 H₂ 压强下各振动能级($v'' = 17\sim 20$)的有效寿命均可由类似方法得到。

图 4 给出了 RbH 分子 X¹Σ⁺($v'' = 17\sim 20$)各振动态碰撞弛豫的 Stern-Volmer 点, 由斜率得到 RbH 分子各振动能级 v'' 与 H₂ 碰撞的弛豫速率系数 k_v , 见表 1。

由于 RbH 分子是由激发态 Rb(6P)原子与 H₂ 反应生成的, 故在对 RbH-N₂ 的碰撞转移过程进行讨论时, H₂ 总是存在的。为了分别得到 RbH 分子与 H₂ 和 N₂ 的碰撞弛豫速率系数, 可以在样品池内充入不同配比的混合气体(保持总压强不变), 总弛豫率可由下式得到:

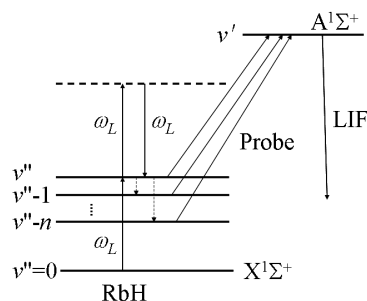


Figure 1. Energy diagram for degenerate stimulated hyper-Raman process and probe scheme

图 1. 简并受激超拉曼泵浦和检测方案能级图

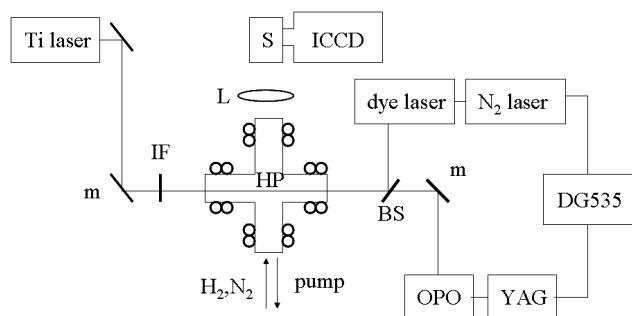


Figure 2. Experimental setup. OPO: optical parametric oscillator; BS: beam splitter; m: mirror; L: lens; IF: interference filter

图 2. 实验装置图。OPO 为光参量振荡器；BS 为裂束镜；m 为反射镜；L 为透镜；IF 为干涉滤光片

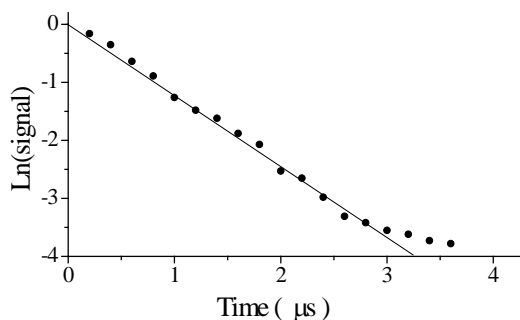


Figure 3. Semilogarithmic plot for time-resolved fluorescence of RbH in A¹Σ⁺(17,7) → X¹Σ⁺(13,6) transition

图 3. RbH A¹Σ⁺(17,7) → X¹Σ⁺(13,6) 跃迁的 LIF 强度半对数描绘

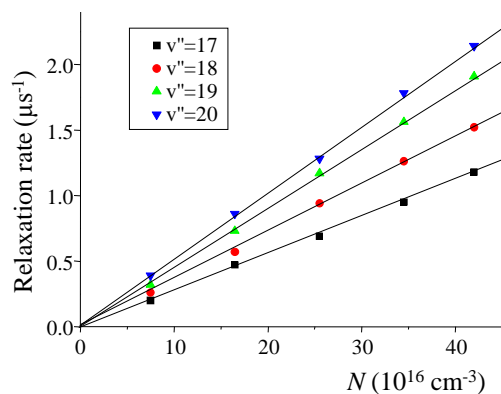


Figure 4. Stern-Volmer plots for collisional quenching of vibrational states $v'' = 17-20$ for RbH

图 4. RbHX¹Σ⁺($v'' = 17-20$)的 Stern-Volmer 描绘

Table 1. Collisional transfer rate coefficients for RbHX¹Σ⁺(v'' = 17 - 20) with H₂ or N₂ (in 10⁻¹² cm³·s⁻¹)
表 1. RbHX¹Σ⁺(v'' = 17~20)与 H₂ 和 N₂ 的碰撞弛豫速率系数(10⁻¹² cm³·s⁻¹)

v''	17	18	19	20
k _{v''} (H ₂)	2.8 ± 0.3	3.6 ± 0.3	4.5 ± 0.4	5.1 ± 0.4
k _{v''} (N ₂)	1.3 ± 0.1	1.8 ± 0.2	2.2 ± 0.2	2.8 ± 0.3

*表中的误差为实验标准差。

$$\tau^{-1} = k_{v''}(\text{H}_2)N_1 + k_{v''}(\text{N}_2)N_2 \quad (2)$$

其中, N_1 、 N_2 分别为 H₂ 和 N₂ 的密度。设 H₂ 和 N₂ 的总气压(即总密度 N_{tot})不变, 定义 N₂ 的气压占总气压的配比为 $\alpha = N_2/N_{tot}$, 化简(2)式得

$$(N_{tot}\tau)^{-1} = k_{v''}(\text{H}_2) + \alpha[k_{v''}(\text{N}_2) - k_{v''}(\text{H}_2)] \quad (3)$$

固定总气压为 3 kPa, 改变 N₂ 的配比 α , 求出相应的总弛豫率。图 5 为 RbHX¹Σ⁺(v'' = 17)的总弛豫率随配比 α 变化的关系曲线, 由截距得到 $k_{v''}(\text{H}_2)$, 而斜率为 $[k_{v''}(\text{N}_2) - k_{v''}(\text{H}_2)]$, 可求得 $k_{v''}(\text{N}_2)$ 。

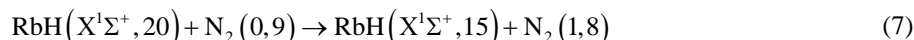
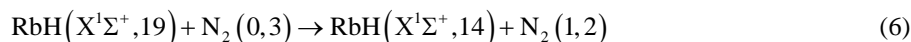
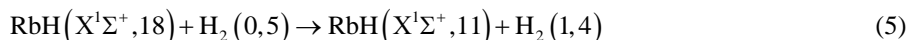
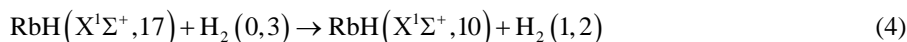
用类似的方法得到 RbHX¹Σ⁺(v'' = 18~20)与 N₂ 碰撞的弛豫速率系数, 见表 1。

振动激发态分子与气体分子碰撞, 对较低振动能级, 碰撞弛豫主要由单量子过程($\Delta v = 1$)产生的, 弛豫速率系数随着 v'' 增加而缓慢增加, 但对高位振动态, 由于 $\Delta v \geq 2$ 的多量子过程的发生, 碰撞弛豫速率系数可能会增加较快或出现极大值[11]。在本实验中, 由于涉及到的振动能级较少, 故无法明显观察到弛豫速率系数随 v'' 的增加变化情况。对 RbH 分子与 N₂ 的碰撞中, v'' = 20 的碰撞弛豫速率系数增加最快, 可能发生了 V-V 共振。

3.2. 单量子和多量子弛豫过程

双原子分子与气体分子的振动碰撞弛豫, 不管是高位振动态还是低位振动态, 单量子弛豫过程($\Delta v = 1$)总是存在的[12]。但是, 对高位振动态而言, 由于近共振 V-V、V-R 能量转移过程的存在, 可能发生多量子弛豫过程。

在 RbH-H₂(N₂)系统中, 有以下近共振振动-振动能量转移过程:



OPO 激发 RbH($X^1\Sigma^+$ v'' = 17)态后, 通过与 H₂ 的碰撞使 RbH 分子较低各振动能级上获得布居, RbH $X^1\Sigma^+$ v'' = 17, 16 和 10 振动能级上分子布居与探测延迟时间的关系可由 LIF 光谱数据确定。连续激光分别激发 RbH 分子 $X^1\Sigma^+(17, 3)$ 、 $(16, 4)$ 和 $(10, 2) \rightarrow A^1\Sigma^+(16, 4)$ 、 $(15, 5)$ 和 $(6, 3)$, 分别记录 A → X 跃迁的 LIF 光谱相对强度随延迟时间的变化, 实验结果见图 6。从图上可以直接观察到 RbH 分子 v'' = 10 能级上的布居数增加快于 v'' = 16, 这不可能是通过连续的单量子弛豫从 v'' = 17 逐步跃迁到 v'' = 10 态, 而是越过 v'' = 16 态直接通过多量子弛豫跃迁到 v'' = 10 态。这个实验结果是近共振过程(4)的直接证据。

在 RbH + N₂ 系统中, H₂ 和 N₂ 同时存在。OPO 激发 RbH($X^1\Sigma^+$ v'' = 20)态后, 连续激光分别激发 RbHX¹Σ⁺ v'' = 20 和 15 振动能级到较高的 A¹Σ⁺态, 记录 A → X 跃迁的 LIF 光谱相对强度随延迟时间的变化, 实验结果见图 7。在图中观察到了清晰的双峰分布, 第一个峰归因于快速多量子振动弛豫(MQ)过程; 而更宽的

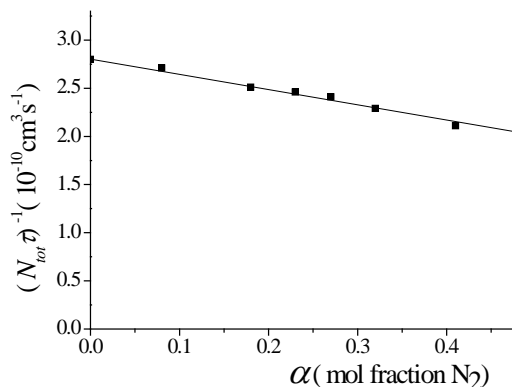


Figure 5. The curve of $(N_{tot})^{-1}$ with α (mole fraction N₂) for RbHX¹ $\Sigma^+(v'' = 17)$

图 5. RbHX¹ $\Sigma^+(v'' = 17)$ 的 $(N_{tot})^{-1}$ 随配比 α 的变化

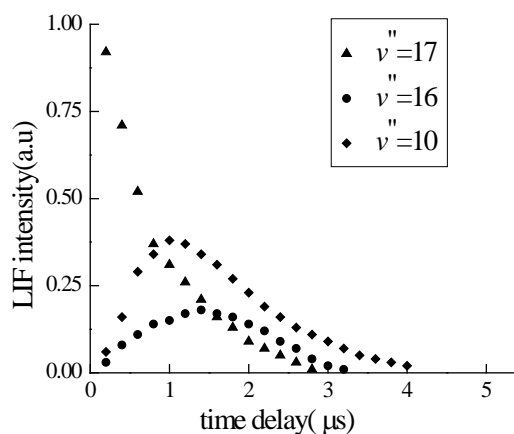


Figure 6. Time evolutions and relative intensities of the three states $v'' = 17, 16, 10$ by preparing $v'' = 17$ in RbH + H₂ ($p_{H_2} = 21$ Torr)

图 6. RbH + H₂ 系统中激发 RbH $v'' = 17$ 态后各振动能级相对光强的时间演化(H_2 压强为 21 Torr)

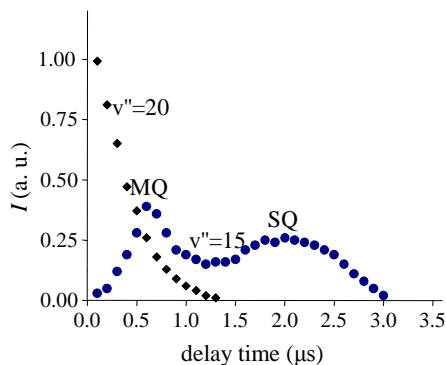


Figure 7. Time profiles of relative intensity in $v'' = 20$ and 15 after preparation of $v'' = 20$ for RbH ($N_{tot} = 3$ kPa, $\alpha = 0.23$)

图 7. RbH + N₂ 系统中激发 RbH $v'' = 20$ 态后 $v'' = 15$ 的相对光强随时间演化($N_{tot} = 3$ kPa, $\alpha = 0.23$)

第二个峰位于较长的时间延迟处，归因于连续的单量子弛豫(SSQ)过程[4]。这是近共振过程(7)的直接证据。对于过程(5)和(6)，虽然在能量上满足近共振，但是实验中并未直接观察到。即共振能量的存在不保证一定发生能量转移，多量子弛豫 V-V 共振转移只能由实验结果来确定。从实验结果上看，能量的近共振并不能完全解释多量子弛豫的发生，这需要我们对其发生机制进行进一步的讨论，并用实验结果验证。

4. 结论

本文利用简并受激超拉曼泵浦激发 RbH ($X^1\Sigma^+ v'' = 17\sim 20$) 高位振动态, 对它与双原子分子 H₂(N₂) 的碰撞弛豫传能进行了实验研究。利用时间分辨荧光光谱得到 RbH ($X^1\Sigma^+ v'' = 17\sim 20$) 的弛豫率, 由不同气压下测得的有效寿命代入 Stern-Volmer 公式, 分别得到 RbH 分子 $v'' = 17\sim 20$ 与 H₂ 的碰撞弛豫速率系数 $k_v(\text{H}_2) = 2.8 \pm 0.3$ 、 3.6 ± 0.3 、 4.5 ± 0.4 、 5.1 ± 0.4 ($10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)。充入不同配比的 N₂(H₂) 混合气体, 固定总压强为 3 kPa, 改变 N₂ 的配比 α , 由类似方法计算了 RbH ($X^1\Sigma^+ v'' = 17\sim 20$) 与 N₂ 的碰撞弛豫速率系数分别为 $k_v(\text{N}_2) = 1.3 \pm 0.1$ 、 1.8 ± 0.2 、 2.2 ± 0.2 、 2.8 ± 0.3 ($10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)。在 RbH + H₂ 系统中, 给出了 $v'' = 17 \rightarrow 10$ 的多量子弛豫($\Delta v \sim 7$) 实验证据; 在 RbH + N₂ 系统中, 给出了 $v'' = 20 \rightarrow 15$ 的多量子弛豫($\Delta v \sim 5$) 实验证据。

致 谢

本工作受到新疆大学本科生科研实践训练项目(XJU-SRT-14052)的资助, 同时感谢实验室老师和学院老师对本研究小组工作的支持。

参考文献 (References)

- [1] Gulidova, O.S., Asfin, R.E., Grigoriev, I.M. and Filippov, N.N. (2010) Air Pressure Broadening and Shifting of High-J Lines of (00011)←(00001) Band of ¹²C¹⁶O₂. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **111**, 2315-2320.
- [2] Kletecka, C.S., Campbell, N., Jones, C.R., Nicholson, J.W. and Rudolph, W. (2004) Cascade Lasing of Molecular HBr in the Four Micron Region Pumped by a Nd:YAG Laser. *IEEE Journal of Quantum Electron*, **40**, 1471-1477.
- [3] Silva, M., Jongma, R., Field, R.W. and Wodtke, A.M. (2001) The Dynamics of “Stretched Molecules”: Experimental Studies of Highly Vibrationally Excited Molecules with Stimulated Emission Pumping. *Annual Review of Physical Chemistry*, **52**, 811-852.
- [4] Jongma, R.T. and Wodtke, A.M. (1999) Fast Multiquantum Vibrational Relaxation of Highly Vibrationally Excited O₂. *The Journal of Chemical Physics*, **111**, Article ID: 10957.
- [5] Rogaski, C.A., Mack, J.A. and Wodtke, A.M. (1995) State-to-State Rate Constants for Relaxation of Highly Vibrationally Excited O₂ and Implications for Its Atmospheric Fate. *Faraday Discuss*, **100**, 229-251.
- [6] Wang, S.Y., Zhang, B., Zhu, D.H., Dai, K. and Shen Y.F. (2012) Energy-Dependence of Vibrational Relaxation between Highly Vibrationally Excited KH ($X^1\Sigma^+$, $v''=14-23$) and H₂, and N₂. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **96**, 517-525.
- [7] McCaffery, A.J. (2012) State and Species Selective Energy Flow in Gas Ensembles Containing Vibrationally Excited O₂. *The Journal of Chemical Physics*, **137**, Article ID: 134301.
- [8] McCaffery, A.J., Pritchard, M. and Turner, J.F.C. (2011) Quantum State-Resolved Energy Redistribution in Gas Ensembles Containing Highly Excited N₂. *The Journal of Chemical Physics*, **134**, Article ID: 044317.
- [9] Fi, L.H., Chen, J.J. and Lin, Y.Y. (1999) Reaction of Rb(⁵D, ⁷S) with H₂. *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 1300-1305.
- [10] Chen, M.L., Lin, W.C. and Luh, W.T. (1997) Electronic to Vibrational Energy Transfer between Rb(⁵P₁) and H₂. *The Journal of Chemical Physics*, **106**, 5972-5978.
- [11] Liu, J., Shen, X.Y., Shen, Y.F. and Dai, K. (2013) Resonant Energy Transfer between Highly Vibrationally Excited RbH(RbD) and H₂(D₂). *Chemical Physics*, **425**, 62-72.
- [12] Yang, X.M., Kim, E.H. and Wodtke, A.M. (1992) Vibrational Energy Transfer of Very Highly Vibrationally Excited NO. *Journal of Chemical Physics*, **96**, 5111-5123.