

激光激发-碰撞传能诱导的荧光的动力学

严海星

马兴孝

(中国科学院力学研究所) (中国科学技术大学近代化学系)

Dynamics of fluorescence induced by laser excitation and collisional energy transfer

Yan Haixing

(Institute of Mechanics, Academia Sinica, Beijing)

Ma Xingxiao

(Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

提要: 被多光子吸收所激发而处于高激发态的分子通过碰撞传能将原子激发至电子激发态,产生波长远较激励激光短的荧光。对这种激光激发-碰撞传能诱导的荧光的动力学进行了分析。

关键词: 微观动力学, $V-E$ 碰撞传能, 激光诱导原子荧光

一、引言

强激光场中分子的多光子吸收和解离已为人们所熟知^[1]。将吸收了多个光子(如 CO_2 激光)的多原子分子(如 C_2H_4)与原子气体(如 Na 或 Hg)混合,可观测到可见波段的荧光^[2]。研究表明,其物理机制是:经多光子激发而处于高激发态的分子,通过碰撞 $V-E$ 传能(V 、 E 分别表示振动和电子自由度的能量),将原子激发至电子激发态;处于电子激发态的原子再跃迁至基态,放出荧光(自发辐射)。

过去几十年间,已对处于电子激发态的原子受其它原子或分子的碰撞而猝灭的过程进行过广泛的实验和理论研究^[3~6]。

研究激光激发-碰撞传能诱导的荧光动力学,在科学上和实用上都有重要的意义。可用作研究 $V-E$ 及 $E-V$ 传能这些微观动力学的基本过程,还可用来研究多光子激发过程、监测高激发态分子的行为,有希望成为一种有效的研究手段。这种方法也可用于产生电子激发态的原子。

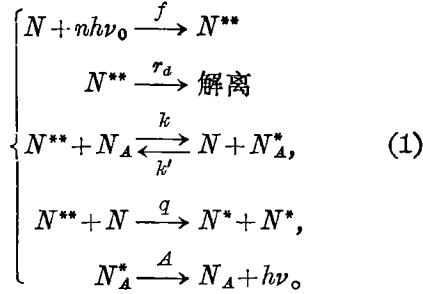
本文对这种荧光动力学进行了仔细的分析。在解动力学方程组的基础上,讨论了如何由荧光的实验测量得到传能速率系数和其它有用的信息。

二、动力学模型和方程组的解

可采用三能级模型来分析此动力学过程

收稿日期: 1987年11月10日。

(参见图1)。除了基态外,有两个激发态(它们可以分别代表一个能级组),一个为分子(用 N 表示)的高激发态,一个为原子(用 N_A 表示)的电子激发态,它们之间无需是共振或近共振的。上标 $**$ 和 $*$ 分别表示分子的高激发态和原子的电子激发态。在此能级组模型中,重要的微观过程为:



其中 f 为分子的多光子激发速率; r_d 为 N^{**} 的解离率; k 、 k' 分别为 $V-E$ 和 $E-V$ 碰撞传能速率; q 为 N^{**} 经碰撞猝灭的速率; A 为 N_A^* 的自发辐射速率。

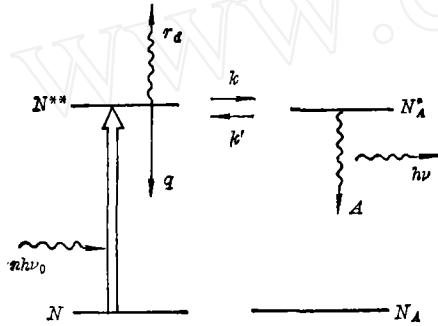


图1 激光激发-碰撞传能诱导的荧光的动力学体系

解离的碎片可能会进一步产生可见波段的光辐射,但由于其波长一般说来不会与特定的原子荧光波长一致,在实验中可以方便地通过滤色或分光将其滤去。另外,解离碎片也可能通过碰撞传能产生电子激发态的原子。但这要求解离后的碎片自身处于高激发态。而多光子激发和解离的实验研究表明,解离碎片中处于高激发态的只占极少数^[1]。这就是说,处于高激发态的分子中只有一小部分解离,而解离碎片中又只有很小一部份

处于高激发态,因此,由解离碎片的碰撞传能所产生的电子激发态原子比与由快速的 $V-E$ 传能所产生的少得多。因此未考虑它们的影响。更何况,在实验中可以采用一些有效措施来控制解离及解离碎片的可能影响。

关于 N^{**} 和 N_A^* 的动力学方程组为,

$$\left\{ \begin{array}{l} dN^{**}/dt = -(r_d + qN + kN_A)N^{**} \\ \quad + k'NN_A^* + fN, \\ dN_A^*/dt = kN_A N^{**} - (A + k'N)N_A^*. \end{array} \right. \quad (2)$$

由于处于激发态的分子和原子只占很小的份额,在式中用分子和原子的总数 N 、 N_A ,代替了其相应的处于基态的粒子数。方程组的初始条件为

$$N^{**}(0) = N_A^*(0) = 0. \quad (3)$$

引入无量纲参量

$$\left\{ \begin{array}{l} X^{**} = N^{**}/N, \\ X^* = N_A^*/N_A, \end{array} \right. \quad (4)$$

可使方程组和初始条件变为

$$\left\{ \begin{array}{l} dX^{**}/dt = -(r_d + qN + kN_A)X^{**} \\ \quad + k'N_A X^* + f, \\ dX^*/dt = kN X^{**} - (A + k'N)X^* \end{array} \right. \quad (5)$$

$$\text{和} \quad X^{**}(0) = X^*(0) = 0. \quad (6)$$

不难得出方程组的解析解

$$\left\{ \begin{array}{l} X^{**} = \frac{r_d + qN + kN_A}{r_2 - r_1} \int_0^t f(\tau) (e^{-r_1(t-\tau)} - e^{-r_2(t-\tau)}) d\tau \\ \quad + \frac{1}{r_2 - r_1} \int_0^t f(\tau) (\tau_2 e^{-r_1(t-\tau)} - \tau_1 e^{-r_2(t-\tau)}) d\tau, \\ X^* = \frac{kN}{r_2 - r_1} \int_0^t f(\tau) (e^{-r_1(t-\tau)} - e^{-r_2(t-\tau)}) d\tau. \end{array} \right. \quad (7)$$

其中 r_1 和 $r_2 (> r_1)$ 是两个特征根:

$$r_{1,2} = (H \pm \sqrt{H^2 - 4Y})/2. \quad (8)$$

这里

$$\left\{ \begin{array}{l} H = r_d + qN + kN_A + A + k'N, \\ Y = (r_d + qN)(A + k'N) + AkN_A. \end{array} \right. \quad (9)$$

式(2)、(5)中的激发函数 $f(t)$ 正比于激励激光脉冲的波形。如果激光脉冲的全宽 Δt 极短, 即 $1/\Delta t$ 远较体系中我们感兴趣的所有速率系数大时, 而我们又主要关心粒子数在 $t > \Delta t$ 时刻的行为, 此即瞬时激发情况。这时, 方程组的解(7)式将简化为

$$\begin{cases} X^{**} = \frac{I}{r_2 - r_1} (r_a + qN + kN_A) (e^{-r_2 t} - e^{-r_1 t}) \\ \quad + \frac{I}{r_2 - r_1} (r_2 e^{-r_2 t} - r_1 e^{-r_1 t}), \\ X^* = \frac{I}{r_2 - r_1} kN (e^{-r_2 t} - e^{-r_1 t}). \end{cases} \quad (10)$$

其中

$$I = \int_0^t f(\tau) d\tau = \int_0^{\Delta t} f(\tau) d\tau = \text{常数}. \quad (11)$$

(10)式描述的粒子数(或粒子分数)的时间变化行为如图2所示, 呈双指数曲线。发自某一特定能级的自发辐射的强度与处于该态的分子(或原子)的集居数成正比。而荧光的时间变化可从实验测得。从实验的观点看, 测量发自原子的电子激发态的荧光(如图2中的虚线)比较简便。由测量的荧光信号可定数 r_1 、 r_2 。它们包含着体系内微观传能速率出两个指数常系数的信息。

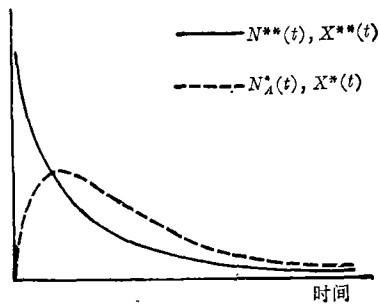


图2 瞬时激发后 N^* 、 N_A^* (或 X^{**} 、 X^*) 的时间变化行为

三、由测得的指数常数确定速率系数

为了由实验测得的指数常数导出微观的

传能过程速率系数, 必须在一定条件下简化 r_1 、 r_2 的表示式。这里选定的简化条件为: (1) $|A + k'N - r_a - qN|$ 与 $A + k'N + r_a + qN$ 的大小相差得不非常远, 即二者之一并不远大于另一个; (2) 它们均远大于 kN_A 。

这样的简化条件在实际上是不难满足的。 $r_a + qN$ 和 $A + k'N$ 均随体系内分子总数 N 的增加而线性增加, 而 kN_A 与体系内原子总数 N_A 成正比。通常, 在实际的实验条件下, 是将大量的分子与痕量的原子蒸气混合作为实验样品, 即 $N \gg N_A$ 。总可通过调整实验样品中 N_A 与 N 的相对含量使上述二简化条件成立。另外, q 和 k' 是不同的传能过程的速率, 一般说来不会精确相等, 所以通常不会出现 $|A + k'N - r_a - qN|$ 远较 $A + k'N + r_a + qN$ 小的情况。

在上述二条件下简化(8)、(9)式, 可得:

(1) 若 $A + k'N > r_a + qN + kN_A$ (情况 I):

$$\begin{cases} r_2 = A + k'N + \frac{k'N}{A + k'N - r_a - qN} kN_A, \\ r_1 = r_a + qN + \frac{A - r_a - qN}{A + k'N - r_a - qN} kN_A. \end{cases} \quad (12)$$

(2) 若 $A + k'N < r_a + qN + kN_A$ (情况 II):

$$\begin{cases} r_2 = r_a + qN + \frac{r_a + qN - A}{r_a + qN - A - k'N} kN_A, \\ r_1 = A + k'N - \frac{k'N}{r_a + qN - A - k'N} kN_A. \end{cases} \quad (13)$$

实验上, 在一定的 N 数(即分子组分的分压)下, 改变 N_A (即原子组分的分压), 测量得到 r_1 、 r_2 。从而得到 dr_1/dN_A 和 dr_2/dN_A 。可在式(12)、(13)的基础上, 分析四种可能的组合:

(1) $dr_2/dN_A > 0$, $dr_1/dN_A > 0$ 。此时为情况 I 且 $A > r_a + qN$ 。

(2) $dr_2/dN_A < 0$, $dr_1/dN_A < 0$ 。此时为情况 II 且 $A > r_a + qN$ 。

(3) $dr_2/dN_A > 0$, $dr_1/dN_A < 0$ 。此时为情况 I 且 $A < r_a + qN$, 或情况 II 且 $A <$

$r_a + qN$ 。这时, $\lim_{N_A \rightarrow 0} (dr_1/dN_A) = 0$ 意味着是情况 II; 而 $\lim_{N_A \rightarrow 0} (dr_1/dN_A)$ 为一非零的常数(此极限实际上即 k) 意味着情况 I。

(4) $dr_2/dN_A < 0$, $dr_1/dN_A > 0$ 。根据前面的分析, 这种情况是不可能的。换言之, 如果确实出现了这种情况, 就意味着所假设的动力学模型或简化条件有误。

而对于情况 I, 有

$$\begin{cases} \lim_{N_A \rightarrow 0} r_1 = r_a + qN, \\ \lim_{N_A \rightarrow 0} r_2 = A + k'N, \\ \lim_{N \rightarrow 0} (dr_1/dN_A) = k. \end{cases} \quad (14)$$

对于情况 II, 有,

$$\begin{cases} \lim_{N_A \rightarrow 0} r_1 = A + k'N, \\ \lim_{N_A \rightarrow 0} r_2 = r_a + qN, \\ \lim_{N \rightarrow 0} (dr_2/dN_A) = k. \end{cases} \quad (15)$$

进而, 在得到 $A + k'N$ 后, 由此值随 N 线性变化的斜率和截距可分别定出 k' 和 A 。类似地, 可定出 q 和 r_a 。

四、讨 论

在瞬时激发的条件下, 动力学方程组及初始条件变成

$$\begin{cases} dX^{**}/dt = -(r_a + qN + kN_A)X^{**} \\ \quad + k'N_A X^*, \\ dX^*/dt = kN X^{**} - (A + k'N)X^* \end{cases} \quad (16)$$

和

$$\begin{cases} X^{**}(0) = I, \\ X^*(0) = 0. \end{cases} \quad (17)$$

实际上, 可以利用 [7, 8] 所采用的方法, 直接由式 (16)、(17) 得到其解析解 (8) ~ (10)。

当实验中所采用的激励激光的脉宽不是

很短时, 在脉宽期间及随后的一段期间内, 荧光信号将显然偏离 (10) 式所描述的行为。这时必须在测得激励函数 $f(t)$ 的条件下采用 (7) 式来拟合实验测量的荧光信号。尽管如此, 对于远大于脉宽的时刻, 荧光信号的渐近行为仍可用 (10) 式描述。通常, 我们对较长时间后的荧光信号更感兴趣。

在动力学模型和方程组中 r_a 实际上是消耗 N^{**} 的所有“自发”过程的速率之和。如可将高激发态分子的自发辐射效应包括其中。同样, q 表示除去 $V-E$ 过程以外的所有通过两体碰撞使 N^{**} 猝灭的过程的总和。

由实验测量和动力学分析得到 $V-E$ 和 $E-V$ 过程的速率 k 和 k' 后, 在认定它们遵从细致平衡原理的前提下^[3], 可得到关于分子的高激发态与原子的电子激发态之间的能量亏损 ΔE 的知识, 并可与其它实验结果特别是分(原)子束实验结果相对照^[4~6]。当然, 这里所能确定的只是一个等效的或平均的 ΔE 值。

参 考 文 献

- 1 P. A. Schulz et al., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **30**, 379(1979)
- 2 徐帼英, 马兴孝, 应用激光, **2**(2), 1(1982); 徐帼英, 盛六四, 应用激光, **4**(1), 17(1984)
- 3 L. Krause, in *Adv. Chem. Phys. Vol. 28: The Excited State in Chemical Physics* (ed. J. Wm. McGowan, Interscience, New York, 1975), p. 267
- 4 I. V. Hertel, in *Adv. Chem. Phys., Vol. 45: The Excited State in Chemical Physics, Part 2* (ed. J. Wm. McGowan, Interscience, New York, 1981), p. 341
- 5 H. W. Breckenridge, H. Umemoto, in *Adv. Chem. Phys. Vol. 50: Dynamics of the Excited State* (ed. K. P. Lawley, Interscience, New York, 1982), p. 325
- 6 I. V. Hertel, *ibid.*, p. 475
- 7 J. T. Yardley, *Introduction to Molecular Energy Transfer* (Academic, New York, 1980)
- 8 严海星, 力学学报, (3), 319(1980)