

V-E 传能中原子荧光辐射 束缚的理论处理^{*}

王储记 王 坚 马兴孝[†]

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

(1996 年 7 月 12 日收到; 1997 年 10 月 27 日收到修改稿)

用 Holstein 型微分积分方程组描述一个含有辐射束缚的分子原子 V-E 传能体系的动力学过程. 给出了只用一个有限项就能描述体系中原子荧光完整时间行为的约化解. 进一步导出了荧光衰减速率作为传能速率常数和方程组中积分算符最大本征值的函数的解析表达. 这可十分方便地用于 V-E 传能实验中各种常数的确定. 文中的结果通过数值计算并进行了比较.

PACC: 3280P

1 引 言

分子原子自由基或分子间不同自由度的碰撞传能一直是人们感兴趣的基础研究课题. 近几十年来这方面的研究工作很多^[1,2]. 但对于振动态与电子态(V-E)间的碰撞传能研究却很少. 其原因不仅是因为在实验上将分子激发到可以进行 V-E 传能的高振动态是相当困难的, 而且理论上一个 V-E 传能体系由于常伴有原子荧光的共振辐射束缚, 它使问题的理论处理变得更加复杂甚至非常困难. 实验上研究 V-E 传能的方法很多^[3-5], 但它们的共同特征都是利用测量激发态原子的荧光辐射来获得传能截面和传能速率常数. 我们知道, 只要有原子荧光的共振辐射, 就可能存在辐射束缚. 辐射束缚对原子的荧光强度、荧光谱线线型及荧光曲线的时间特性都有很大影响^[6]. 习惯上, 人们在研究 V-E 传能或对激发态原子的猝灭时总是通过尽量降低系统原子密度即压力使系统的辐射束缚效应最小, 从而在处理时不计及^[7]. 但这样一来便削弱荧光强度, 增加了测量难度. 况且, 在大多数实际情形下系统的原子压力或光学厚度不是很低^[8], 辐射束缚常常比较明显. 例如, 在定态猝灭实验中原子荧光有效寿命比其自然寿命要长得多, 对此文献[9]已作了讨论. 迄今还未见关于 V-E 传能中原子荧光辐射束缚理论处理方面的报道. 本文旨在对 V-E 传能中原子荧光的辐射束缚问题提出一个理论处理方法. 并就一般的 V-E 传能实验条件进行数值计算.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

2 原子荧光的时间行为

2.1 动力学速率方程组及其约化解

我们研究分子原子或分子间的 V-E 传能, 或者通过激发原子实现能量从原子的电子激发态到分子的高振动的转移^[10]; 或者通过各种方法将分子激发到可以进行 V-E 传能的高振动态, 在它与处于基态原子进行相碰撞时实现能量从分子振动态到原子的电子态的转移^[11]. 无论选择哪种途径, 最终都是通过测量原子荧光来获得 $V \rightarrow E$ 以及它的逆过程 $E \rightarrow V$ 的传能参数. 我们可以用图 1 来描述分子原子间 V-E 传能的动力学过程.

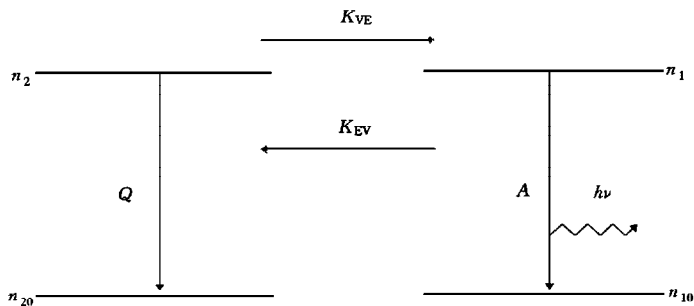


图 1 分子原子体系的 V-E 传能动力学模型图 下标 1 和 2 分别表示原子和分子

图 1 中, n_{10} , n_1 分别表示原子处于基态和电子激发态的粒子密度, n_{20} , n_2 分别表示分子处于基态和高振动态的粒子密度. Q 是分子在高振动态的猝灭速率, A 为爱因斯坦自发辐射系数. K_{VE} , K_{EV} 分别表示 $V \rightarrow E$ 和 $E \rightarrow V$ 的传能速率. 忽略分子在高振动态的离解常数 r_d 以及分子在高振动与其他高激发态间的跃迁. 对于上述系统可以用下面的速率方程组来描述其动力学过程:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = - (A + K_{EV} - AL) n_1 + K_{VE} n_2, \quad (1a)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = K_{EV} n_1 - (Q + K_{VE}) n_2, \quad (1b)$$

$$(n_1, n_2)_{t=0} = (0, n_{20}), \quad (1c)$$

其中(1c)式是初始条件, 即当 $t=0$ 时, $n_1=0$; $n_2=n_{20}$. 这意味着初始激发的是分子. K_{VE} , K_{EV} , Q 分别定义如下:

$$K_{VE} = k_{VE}[n_{10}], \quad K_{EV} = k_{EV}[n_{20}], \quad Q = q[n_{20}], \quad (2)$$

其中 q 是猝灭速率常数.

方程(1)中 L 是一个表示辐射束缚作用的积分算符, 它定义为

$$Lf(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (3a)$$

其中 $f(\mathbf{r})$ 为任给函数, $\mathbf{r}$ 为空间位置矢量; $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 表示在 $\mathbf{r}'$ 处在 1 态发射的光子在 $\mathbf{r}$

处被基态粒子自吸收的概率密度. 在气相下且介质是各相同时有^[10],

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\nu p(\nu) k(\nu) \exp[-k(\nu)|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]/(4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2), \quad (3b)$$

其中 $p(\nu)$ 是激发态原子归一化的发射线型, $k(\nu)$ 是基态到激发态跃迁的吸收系数.

从(1)式可以看出, 它是一个含有微分积分的速率方程组, 一般很难直接得到它的解. 将方程(1)写成如下矩阵形式:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(A + K_{EV}) + AL & K_{VE} \\ K_{EV} & -(Q + K_{VE}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} = [-\beta U + \beta P] \mathbf{n}, \quad (5)$$

其中

$$\beta = A + K_{EV}, \quad U = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{bmatrix}, \quad (6)$$

$$P = \begin{bmatrix} \frac{AL}{\beta} & \frac{K_{VE}}{\beta} \\ \frac{K_{EV}}{\beta} & 1 - \frac{Q + K_{VE}}{\beta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{A}L & \tilde{K}_{VE} \\ \tilde{K}_{EV} & 1 - \tilde{Q} - \tilde{K}_{VE} \end{bmatrix}. \quad (7)$$

(6)式中 I 为单位矩阵. 利用单位矩阵的性质, 有

$$\mathbf{n} = \exp(-\beta t) \exp(\beta t P) \mathbf{n}^{(0)}, \quad (8)$$

其中

$$\mathbf{n}^{(0)} = \begin{bmatrix} 0 \\ n_{20} \end{bmatrix}. \quad (9)$$

将(8)式中第二项进行 Taylor 展开

$$\mathbf{n} = e^{-\beta t} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\beta t)^s}{s!} \mathbf{n}^{(s)}, \quad (10)$$

其中

$$\mathbf{n}^{(s)} = P^s \mathbf{n}^{(0)}. \quad (11)$$

充分利用展开系数的渐近行为, 采取处理 Holstein 方程多重散射解的相同约化方法^[13], 我们可以把(10)式约化成只含有限项.

首先可以证明, 当 m 足够大时, m 代表光子散射的次数^[14], 我们有下面的渐近行为

$$\begin{aligned} \mathbf{n}^{(m+1)} &\Rightarrow \gamma_1 \mathbf{n}^{(m)} \\ \mathbf{n}^{(m+2)} &\Rightarrow \gamma_1^2 \mathbf{n}^{(m)} \\ &\dots\dots\dots \\ \mathbf{n}^{(m+(S-m))} &\Rightarrow \gamma_1^{S-m} \mathbf{n}^{(m)}, \end{aligned} \quad (12)$$

其中 γ_1 是矩阵算符 P 的最大本征值. 于是

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= e^{-\beta t} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\beta t)^s}{s!} \mathbf{n}^{(s)} = \sum_{s=0}^{m-1} \frac{(\beta t)^s}{s!} \mathbf{n}^{(s)} + \sum_{s=m}^{\infty} \frac{(\beta t)^s}{s!} \mathbf{n}^{(s)} \\ &= \sum_{s=0}^{m-1} \frac{(\beta t)^s}{s!} \mathbf{n}^{(s)} + \frac{\mathbf{n}^{(m)}}{\gamma_1^m} \left[\sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\gamma_1 \beta t)^s}{s!} \mathbf{n}^{(s)} - \sum_{s=0}^{m-1} \frac{(\gamma_1 \beta t)^s}{s!} \mathbf{n}^{(s)} \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

整理(13)式,有

$$n = e^{-\beta t} \sum_{s=0}^{m-1} \frac{(\beta t)^s}{s!} [n^{(s)} - \gamma_1^{s-m} n^{(m)}] + \frac{n^{(m)}}{\gamma_1^m} e^{-(1-\gamma_1)\beta t}. \quad (14)$$

(14)式正是描述激发态原子密度时间行为的约化解.不难看出(14)式可以通过数值积分^[9,13,14]或 Monte Carlo 模拟^[15,16]来展示原子荧光衰减曲线.

2.2 荧光衰减曲线

图 2 是通过数值计算获得的荧光曲线.图 2 的(a),(b)分别采用球和无限平板几何模

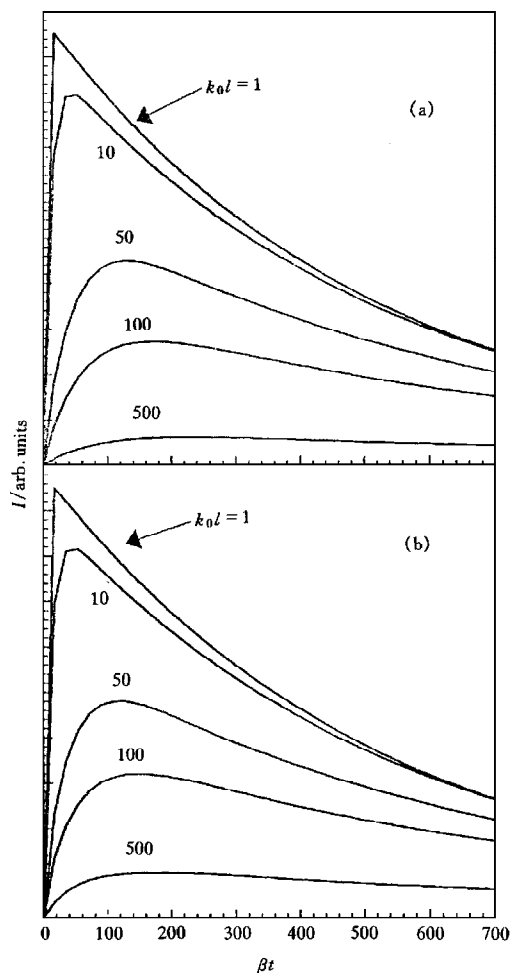


图 2 不同光学厚度 $k_0 l$ 下的原子荧光的时间行为 其中荧光强度与初始激发条件有关,(a),(b)分别对应于采用球和无限平板几何模型

型.参数 A , K_{EV} , K_{VE} , Q 分别取值为 10^7 , 10^5 , 10^4 , 10^4 S^{-1} .初始条件是 $t=0$, $n_1=0$, n_2 为常数, $k(\nu)$ 取 Doppler 线型.图 2(a)是用阶跃函数法^[17],用 Turbo C 计算.图 2(b)是用

三角函数法^[18], 用 FORTRAN 77 计算. 相对误差都小于 2%. 从图 2 可以看出, 在不同的光学厚度 $k_0 l$ (k_0 为中心吸收系数^[6], l 为无限平板的厚度或球体的半径) 下, 原子荧光的时间行为定性上是相同的, 但定量上是大不相同的.

3 原子荧光衰减行为的解析表达

3.1 衰减速率的解析表达

考虑(14)式, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 有它的渐近行为

$$n \sim e^{-(1-\gamma_1)\beta t}. \quad (15)$$

称(15)式为方程组(1)的渐近解. 下面我们将要找出矩阵算符 P 的最大本征值, 从而获得衰减速率的解析表达.

一般很难得到矩阵算符 P 的最大本征值 γ_1 和积分算符 L 的最大本征值 λ_1 间的直接关系. 由于方程组中只含单个线性积分算符, 利用这点, 我们可以得到 γ_1 和 λ_1 间的关系, 从而导出衰减速率解析表达.

若 ψ 是矩阵算符 P 的本征函数, γ 是它的最大本征值, 则

$$P\psi = \gamma\psi, \quad \psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix}. \quad (16)$$

用(7)式代替矩阵算符 P 并代入(16)式, 有

$$\tilde{A}L\psi_1 + \tilde{K}_{VE}\psi_2 = \gamma\psi_1, \quad (17a)$$

$$\tilde{K}_{EV}\psi_1 + (1 - \tilde{Q} - \tilde{K}_{VE})\psi_2 = \gamma\psi_2. \quad (17b)$$

由(17b)式, 有

$$\psi_2 = \frac{-\tilde{K}_{EV}}{1 - \tilde{Q} - \tilde{K}_{EV}}\psi_1, \quad (18)$$

把它代入(17a), 有

$$\tilde{A}L\psi_1 = \left(\frac{\tilde{K}_{EV}\tilde{K}_{VE}}{1 - \gamma - \tilde{Q} - \tilde{K}_{VE}} + \gamma \right) \psi_1. \quad (19)$$

(19)式表明: 如果 ψ 是矩阵算符 P 的本征函数, 那么 ψ_1 将是积分算符 L 的本征函数. 取

$$\psi_1 = \sum_{i=0}^{\infty} C_i \psi_i, \quad L\psi_i = \lambda_i \psi_i \quad i = 1, 2, \dots, \quad (20)$$

因此

$$\tilde{A}\lambda_i = \gamma + \frac{\tilde{K}_{EV}\tilde{K}_{VE}}{1 - \gamma - \tilde{Q} - \tilde{K}_{VE}}. \quad (21)$$

于是便有关于 γ 的特征根方程

$$\gamma^2 - (1 + \lambda_i \tilde{A} - \tilde{Q} - \tilde{K}_{VE}) \gamma + (1 - \tilde{Q} - \tilde{K}_{VE}) \lambda_i \tilde{A} - \tilde{K}_{EV} \tilde{K}_{VE} = 0. \quad (22)$$

解上述特征根方程, 有

$$\gamma_{\pm} = \frac{1}{2\beta} \left[(1 + \lambda_1) A - Q - K_{VE} + K_{EV} \pm \sqrt{((1 - \lambda_1) A + K_{EV} - Q - K_{VE})^2 + 4 K_{EV} K_{VE}} \right]. \quad (23)$$

因 $\gamma_+ > \gamma_-$, 且可以证明 $\gamma_{\pm}$ 是 λ_i 的单调增函数. 故当 λ_i 取最大值 λ_1 , γ_+ 即为最大值 γ_1 , 即积分算符 L 的最大本征值 λ_1 正好对应矩阵算符 P 的最大本征值 γ_1 . 所以

$$\gamma_1 = \frac{1}{2\beta} \left[(1 + \lambda_1) A - Q - K_{VE} + K_{EV} + \sqrt{((1 - \lambda_1) A + K_{EV} - Q - K_{VE})^2 + 4 K_{EV} K_{VE}} \right], \quad (24)$$

$$(1 - \gamma_1) \beta = \frac{1}{2} \left[(1 - \lambda_1) A + Q + K_{VE} + K_{EV} - \sqrt{((1 - \lambda_1) A + K_{EV} - Q - K_{VE})^2 + 4 K_{EV} K_{VE}} \right]. \quad (25)$$

(25) 式便是渐近解(15)式中衰减速率的解析表达.

图 3 是渐近解(15)式的计算结果与精确解(14)式结果的比较. 从图 3 中可以看到, 当 t 很大时, 如 $t > t_{\max}$ ($t_{\max}$ 对应于荧光强度最大时的时间), 两者的结果能很好地趋于一致. 这表明解析表达的渐近解能正确描述原子荧光在晚期的衰减行为. 图 3 中参数 A , K_{EV} , K_{VE} , Q 的取值及其他条件与图 2 相同, 但这里 $k_0 l = 500$. 图 3(a), (b) 分别对应于取球和无限平板几何模型.

3.2 衰减速率解析表达的进一步近似

令

$$r_2 = (1 - \gamma_1) \beta = \frac{1}{2} (H - \sqrt{Y^2 + 4Z}), \quad (26)$$

其中

$$\begin{aligned} H &= A_{\text{eff}} + K_{EV} + Q + K_{VE}, \\ Y &= A_{\text{eff}} + K_{EV} - Q - K_{VE}, \\ Z &= K_{EV} K_{VE}, \\ A_{\text{eff}} &= (1 - \lambda_1) A. \end{aligned} \quad (27)$$

当有条件

$$A_{\text{eff}} + K_{EV} \gg Q + K_{VE}, \quad (28)$$

便有

$$\begin{aligned} r_2 &\approx \frac{1}{2} \left\{ H - Y \left[1 + \frac{2Z}{Y^2} + O\left(\frac{Z^2}{Y^4}\right) \right] \right\} \\ &\approx Q + \frac{A_{\text{eff}}}{A_{\text{eff}} + K_{EV}} K_{VE} \end{aligned} \quad (29)$$

$$= Q + \frac{(1 - \lambda_1) A}{(1 - \lambda_1) A + K_{EV}} K_{VE}. \quad (30)$$

(30)式正是渐近解(15)式中衰减速率的解析表达的进一步近似.在实际情形中,只要通过计算表征辐射束缚作用的 λ_1 ,对于给定的条件就不难判断(30)式的适用性.(30)式的运用将在后面讨论.

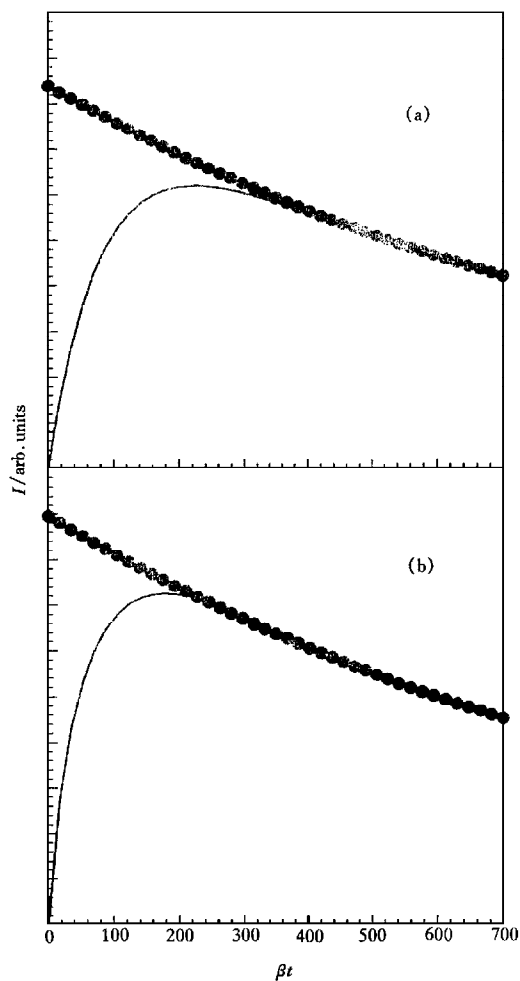


图3 渐近解与精确解的比较 点与曲线分别代表渐近解与精确解, $k_0 l = 500$, (a), (b)分别对应于采用球和无限平板几何模型

4 讨 论

4.1 辐射束缚对原子荧光衰减行为的影响

对于一个分子原子V-E传能体系,若不考虑辐射束缚作用,系统的速率方程组就变

成如下形式:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -(A + K_{EV}) n_1 + K_{VE} n_2, \quad (31a)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = K_{EV} n_1 - (Q + K_{VE}) n_2, \quad (31b)$$

$$(n_1, n_2)_{t=0} = (0, n_{20}), \quad (31c)$$

其中 K_{EV} , K_{VE} , Q 的定义见(2)式.

相比较而言, 得到方程组(31)的解是直接的. 当 $t \rightarrow \infty$ 时, (31)式有渐近解

$$n \sim e^{-r_2 t}, \quad (32)$$

其中

$$r_2 = \frac{1}{2} [H' - \sqrt{H'^2 - 4Y'}], \quad (33)$$

$$H' = A + K_{EV} + K_{VE} + Q, \quad (34)$$

$$Y' = (A + K_{EV})Q + AK_{VE}.$$

比较图 4(a) 和 (b), 很容易发现辐射束缚对原子荧光曲线的影响. 在图 4(a) 中, 光学厚度趋于零, 即辐射束缚作用可以忽略. 此时(32)式的数值结果与精确解很好地趋于一致. 但在图 4(b) 中, 当 $k_0 l = 500$ 时, 即辐射束缚效应明显, 不考虑辐射束缚作用的荧光曲线与考虑辐射束缚的精确解结果相差甚远. 这表明在 V-E 传能中辐射束缚对原子荧光的时间行为有很大影响, 事实上从图 2 中也能看到这点. 如 $t_{\max}(k_0 l = 500) \approx 10 t_{\max}(k_0 l = 1)$.

另一方面, 如同以上所述, 当有条件

$$A + K_{EV} \gg Q + K_{VE} \quad (35)$$

时, (33)式中衰减速率有进一步的近似表达式, 为

$$r_2 \approx Q + \frac{A}{A + K_{EV}} K_{VE}. \quad (36)$$

与(30)式比较, 当 $k_0 l$ 趋于零时, 相应地积分算符 L 的最大本征值可忽略, 即 $A_{\text{eff}} \approx A$, (36)与(30)式完全相同. 这表明(36)式仅仅是(30)式在 $k_0 l \approx 0$ 时的特例. 我们知道, 在一般的 V-E 传能实验条件下, $k_0 l$ 不为零, 如在 50—500 范围. 在这些条件下我们必须考虑辐射束缚作用对 V-E 传能中原子荧光时间行为的影响.

4.2 本文处理方法的应用

因为原子荧光强度正比于原子密度, 有

$$I = I_0 e^{-r_2 t}, \quad (37)$$

即

$$-\ln \frac{I}{I_0} = r_2 t. \quad (38)$$

$$r_2 \approx Q + \frac{A_{\text{eff}}}{A_{\text{eff}} + K_{EV}} K_{VE}$$

$$= Q + \frac{(1 - \lambda_1) A}{(1 - \lambda_1) A + K_{EV}} K_{VE}. \quad (39)$$

(39)式便是衰减速率 r_2 作为传能参数和积分算符最大本征值的函数解析表达. 衰减速率 r_2 可从荧光强度作为时间的函数的半对数图中得到. 对于给定的条件, 本征值 λ_1 可以通过数值计算得到. 因此(39)式可以很方便地用来确定 V-E 传能参数, 如 k_{VE} , k_{EV} , q , 对给定的温度又可得到传能截面 σ_{VE} .

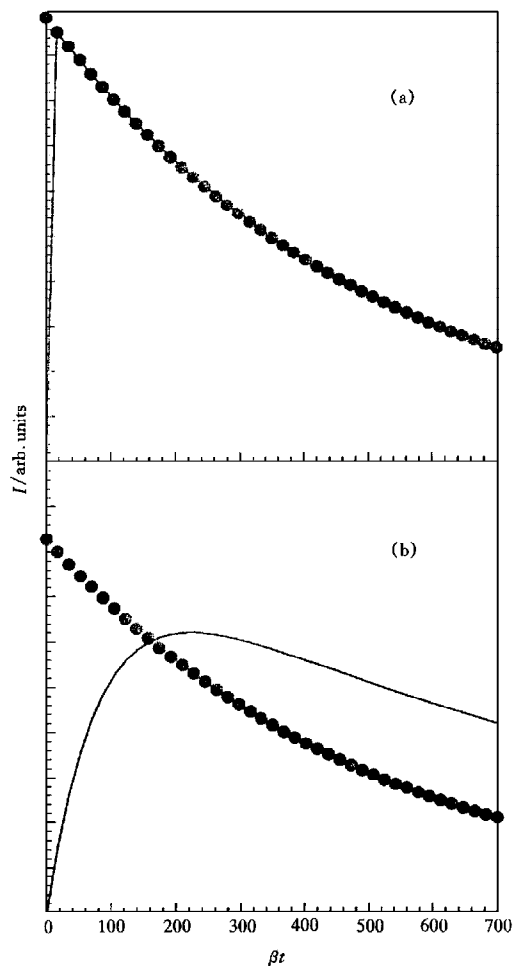


图4 不考虑辐射束缚的渐近解与考虑辐射束缚的精确解的比较 (a)为 $k_0 l = 1$, (b)为 $k_0 l = 500$. 计算都取球模型; 点和线分别代表渐近解与精确解

5 结 语

本文对分子原子 V-E 传能中原子荧光的辐射束缚问题提出了一种理论处理方法. 运用算子操作, 得到了描述含有辐射束缚的原子荧光完整时间行为的约化解. 充分利用系统

只含单个线性积分算符的特性, 导出了荧光衰减速率作为传能参数以及积分算符最大本征值的函数的解析表达. 通过数值计算展示了各种条件下的数值结果及它们间的相互比较. 结果表明我们的理论处理方法对含有辐射束缚的分子原子 V-E 传能研究是具有指导意义的.

- [1] G. W. Flynn, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**(1977), 261.
- [2] J. T. Yardley, *Introduction to Molecular Energy Transfer*(Academic Press, New York, 1980), p. 289.
- [3] J. G. Clouston, A. G. Gaydon, I. I. Glass, *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, **248**(1958), 429.
- [4] W. L. Starr, *J. Chem. Phys.*, **47**(1965), 73.
- [5] L. D. Scheaver, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 1051.
- [6] A. C. C. Mitchell, M. W. Zmansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*(Cambridge University Press, New York, 1934), p. 90.
- [7] B. L. Earl, R. R. Herm, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 4568.
- [8] G. P. Quigley, G. J. Wolga, *J. Chem. Phys.*, **62**(1975), 4560.
- [9] X. Ma, R. Lai, *Phys. Rev.*, **A49**(1994), 787.
- [10] M. R. Hawks, P. O. Johnson, G. P. Perram, *Chem. Phys.*, **195**(1995), 395.
- [11] Q. Li, S. Yu, C. Chen, X. Ma, *J. Chem. Phys.*, **101**(1994), 5700.
- [12] T. Holstein, *Phys. Rev.*, **72**(1947), 1212.
- [13] R. Lai, S. Liu, X. Ma, *Optics Commun.*, **99**(1993), 316.
- [14] R. Lai, S. Liu, X. Ma, *Z. Phys.*, **D27**(1993), 223.
- [15] W. L. Falecki, W. Hartmann, P. Wiorowski, *Z. Phys.*, **D14**(1989), 111.
- [16] R. Lai, C. Chen, X. Ma, *Phys. Rev.*, **A50**(1994), 3734.
- [17] A. F. Molisch, B. P. Oehry, G. Magerl, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**(1992), 377.
- [18] J. Wang, C. Wang, R. Lai, X. Ma, *Z. Phys.*, **D38**(1996), 113.

THEORETICAL TREATMENT OF RADIATION TRAPPING OF ATOMIC FLUORESCENCE IN V-E ENERGY TRANSFER

WANG CHU-JI WANG JIAN MA XING-XIAO

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 12 July 1996; revised manuscript received 27 October 1997)

ABSTRACT

A differential-integral equation system of Holstein type is used to describe the kinetic process in V-E energy transfer between molecules and atoms with radiation trapping. A reduced solution of a finite series has been presented, which allows to describe the whole temporal behavior of fluorescence. The further derivative is an analytical expression of the fluorescence decay rate as a function of rate constants and the maximum eigenvalue of the integral operator appearing in the rate equations. This will be especially useful and convenient for experimental determinations. Results are schematically illustrated and mutually compared by means of numerical calculations.

PACC: 3280P