

## 光化学反应中氩气对激发态锂原子猝灭速率研究\*

瞿定荣 范凤英† 宋增云

(清华大学工程物理系, 北京 100084)

(2013年8月29日收到; 2013年10月30日收到修改稿)

本文对光化学法分离中氩气对 $2P$ 激发态锂原子的碰撞猝灭速率进行研究. 在弱激光作用下, 通过对不同氩气压强下的锂原子蒸气吸收光谱和激发态锂原子的荧光发射光谱进行测量, 得到氩气对 $2P$ 激发态锂原子的猝灭速率常数为  $(12.29 \pm 0.92) \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . 实验结果表明: 在光化学锂同位素分离研究中, 氩气对锂原子 $2P$ 激发态的猝灭速率远小于 $2P$ 激发态锂原子的自发辐射速率, 碰撞猝灭效应对分离选择性的影响非常小, 可以忽略不计.

**关键词:** 激光同位素分离, 光化学法, 猝灭机理, 锂原子

**PACS:** 28.60.+s, 32.80.-t, 32.50.+d, 82.20.Rp

**DOI:** 10.7498/aps.63.032801

## 1 引言

在 Laser Isotope Separation(LIS)方法中, 激光与原子相互作用过程是核心问题. 该过程将牵涉到激光特性、原子自身性质以及激发态原子与分子的非弹性碰撞等诸多问题的研究<sup>[1-4]</sup>. 关于激发态原子与分子的非弹性碰撞问题, 早期在物理化学研究领域得到了广泛关注<sup>[5]</sup>. 通过该过程实验研究获得的分子对激发态原子的猝灭反应速率常数, 不仅在许多基础应用领域有重要应用, 而且在选择性激发的光化学反应同位素分离中也发挥着重要作用<sup>[6-8]</sup>.

在光化学法同位素分离中, 需要采用惰性载体气体携带原子蒸气在光化学反应腔中以原子蒸气流的形式流动, 以便有效地控制激光与原子的相互作用时间. 因此, 在该分离过程中选择性激发的同位素原子退激发回到基态一般有两种途径: 一种是通过激发态原子的自发辐射跃迁过程, 这与原子激发态性质有关; 另外一种是通过激发态原子与气体分子间的碰撞猝灭过程, 当激发态原子与惰性气体分子发生碰撞时, 其激发态能量将以一定概率转化为原子和分子的平动能, 进而以一定速率退激发回

到基态<sup>[9]</sup>. 在该分离方法中, 惰性气体分子对激发态原子的碰撞猝灭效应对提高同位素分离选择性、获得高丰度的目标同位素是非常不利的. 因此, 建立理论分析和实验测量方法, 对惰性气体分子与激发态原子之间的碰撞猝灭机理进行研究, 对光化学法同位素分离有重要意义.

本研究工作以经典的速率方程理论为基础, 在弱激发光作用下, 将锂原子蒸气的吸收光谱测量与激发态锂原子的荧光发射光谱测量相结合, 通过改变惰性载体气体氩气压强, 得到氩气对 $2P$ 激发态锂原子的猝灭速率常数为  $(12.29 \pm 0.92) \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . 该常数远远小于锂原子 $2P$ 激发态的自发辐射速率常数. 因此, 在光化学法锂同位素分离中, 氩气与 $2P$ 激发态锂原子的碰撞猝灭效应对同位素分离选择性的影响是非常小的.

## 2 基本原理

二能级原子的跃迁过程如图 1 所示, 可以写出如下的速率方程组<sup>[10,11]</sup>:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -WN_1(t) + WN_2(t)$$

\* 系基础研究基金(批准号: 110042307)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fanfy@mail.tsinghua.edu.cn

$$+ (A + Q)N_2(t), \quad (1)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = WN_1(t) - WN_2(t) - (A + Q)N_2(t), \quad (2)$$

其中  $N_1$  是基态原子的数量,  $N_2$  是激发态原子的数量.  $W$  是原子受激吸收跃迁速率, 原子受激发射跃迁速率与其相同.  $A$  是原子自发辐射速率,  $Q$  是激发态原子的碰撞猝灭速率. 碰撞猝灭速率  $Q$  可以表示为

$$Q = \frac{Pk_Q}{kT}, \quad (3)$$

其中  $P$  是惰性气体的分压强,  $k_Q$  是温度为  $T$  时激发态原子与惰性气体分子的碰撞猝灭速率常数;  $k$  是波尔兹曼常数,  $T$  是环境温度.

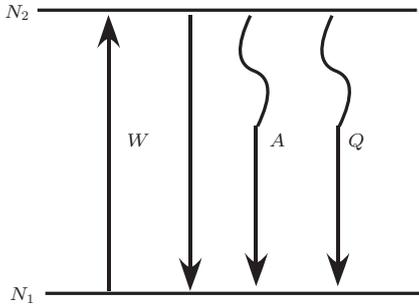


图1 原子二能级系统跃迁示意图 ( $W$ : 原子受激吸收和受激发射跃迁速率,  $A$ : 原子自发辐射速率,  $Q$ : 碰撞猝灭速率)

方程 (1) 和 (2) 的初始条件为

$$N_1(0) = N, \quad N_2(0) = 0, \quad (4)$$

则方程的解为

$$N_1(t) = \frac{N(W + A + Q)}{2W + A + Q} + \frac{NW}{2W + A + Q} \times e^{-(2W+A+Q)t}, \quad (5)$$

$$N_2(t) = \frac{WN}{2W + A + Q} (1 - e^{-(2W+A+Q)t}). \quad (6)$$

当  $t \rightarrow \infty$ , 各个能级上原子数布居趋于稳定, 有

$$N_1(\infty) = \frac{N(W + A + Q)}{2W + A + Q}, \quad (7)$$

$$N_2(\infty) = \frac{WN}{2W + A + Q}. \quad (8)$$

当一束微弱的激光通过密度均匀分布的气体介质 ( $x$  方向), 光程为  $L_1$ , 激光不仅会被气体介质吸收, 并且在激光传输路径上还会有微弱的荧光产生, 测量原理如图 2 所示. 垂直激光传输方向上 B 处为荧光强度测量位置, D 处为吸收光强度测量位

置. 激光入射路径 (横向) 到荧光测量位置 B 处的距离为  $L_2$ , 在垂直激光传输方向上荧光在均匀气体介质中所穿行的距离为  $L_3$ . 结合 (8) 式, 到达 B 处的荧光强度  $dI_{f(x)}$  可以写作

$$dI_{f(x)} = C e^{-\sigma(\nu)n(x)L_{f(x)}} \frac{AW(x, \nu_0)n(x)S}{2W(x, \nu_0) + A + Q} dx, \quad (9)$$

其中,  $C$  是与实验测量装置有关的常数,  $\sigma$  是频率为  $\nu$  (发射荧光频率) 处的原子吸收截面,  $n(x)$  是激光作用区体积元内原子蒸气密度,  $S$  是激光光束的横截面积,  $L_{f(x)}$  是  $dx$  处产生的荧光到达 B 处在均匀气体介质中所穿行的距离. 当  $L_2 \gg L_1$  时, 对于激光传输路径上各点,  $L_{f(x)}$  近似等于常数  $L_3$ .

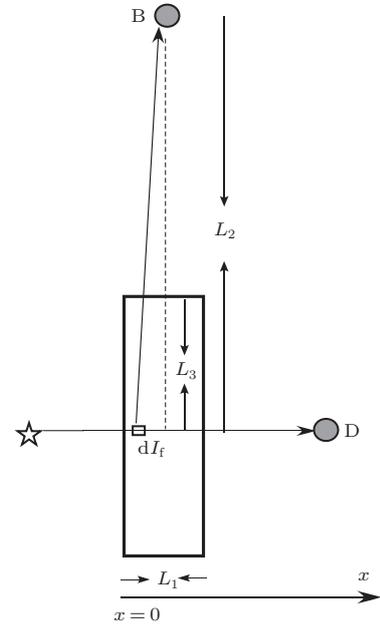


图2 测量原理示意图

在激光激发条件下, 当测量光很弱时, 原子的跃迁速率  $W$  与原子的自发辐射速率  $A$  以及碰撞猝灭速率  $Q$  有如下近似关系 [12]:

$$2W \ll A + Q. \quad (10)$$

方程 (9) 进一步可以简化为

$$dI_{f(x)} = C e^{-\sigma(\nu)n(x)L_3} \frac{AW(x, \nu_0)n(x)S}{A + Q} dx. \quad (11)$$

在频率为  $\nu_0$  的激光激发条件下, 原子的跃迁速率  $W(x, \nu_0)$  为 [13]

$$W(x, \nu_0) = \frac{I_\rho(x)\sigma(\nu_0)}{h\nu_0}, \quad (12)$$

其中  $I_\rho(x)$  是激发光在激光传输路径上的光功率密度,  $h$  是普朗克常数.

激光在均匀气体介质中的吸收遵循 Beer-Lambert 吸收定律, 则  $I_\rho(x)$  可以写作

$$I_\rho(x) = I_\rho(0) e^{-\sigma(\nu_0)n(x)x}, \quad (13)$$

其中  $I_\rho(0)$  是  $x = 0$  时的激光功率密度,  $x$  是激光在均匀气体介质中传输的距离.

将 (12), (13) 式代入到 (11) 式中, 则激光通过均匀气体介质在激光传输路径上所产生的荧光到达 D 处的总强度  $I_f$  为

$$\begin{aligned} I_f &= \int_0^{L_1} C e^{-\sigma(\nu)n(x)L_3} \frac{An(x)S}{A+Q} \frac{\sigma(\nu_0)}{h\nu_0} \\ &\quad \times I_\rho(0) e^{-\sigma(\nu_0)n(x)x} dx \\ &= C e^{-\sigma(\nu)nL_3} \frac{AS}{h\nu_0(A+Q)} \\ &\quad \times I_\rho(0) \left(1 - e^{-\sigma(\nu_0)nL_1}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

在均匀气体介质吸收路径上所产生的荧光将穿过长约  $L_3$  均匀气体介质, 荧光强度会进一步减小. 当激光频率为二能级原子的共振频率  $\nu_0$  时, 发射荧光的频率基本上集中在频率  $\nu_0$  处, (14) 式中的  $\sigma(\nu) \approx \sigma(\nu_0)$ .

当频率为  $\nu_0$  的激光穿过长为  $L_1$  均匀气体介质后, 其功率密度  $I_\rho(L_1)$  可以写作

$$I_\rho(L_1) = I_\rho(0) e^{-\sigma(\nu_0)nL_1}. \quad (15)$$

由 (3), (14), (15) 式, (14) 式可以写作

$$Y = aX + b, \quad (16)$$

其中

$$\begin{aligned} Y &= \frac{1}{I_f} [I_\rho(0) - I_\rho(L_1)] \left[ \frac{I_\rho(0)}{I_\rho(L_1)} \right]^{-\frac{L_3}{L_1}}, \\ X &= P, \quad a = k_Q \frac{1}{kT} \frac{h\nu_0}{CAS}, \quad b = \frac{h\nu_0}{CS}. \end{aligned}$$

由 (16) 式可知, 实验中通过改变惰性气体的分压强  $P$  ( $X$  值), 由在 B 处测量得到的荧光信号强度  $I_f$ , 在 D 处测量得到的吸收信号强度  $I_\rho(0)$  和  $I_\rho(L_1)$  以及已知的实验参数  $L_1$  和  $L_3$ , 可以给出变量  $Y$  值, 进而可以作出  $Y-X$  线性关系, 通过线性拟合实验数据可以获得的截距  $b$  值和斜率  $a$  值, 再由已知的实验参数 (环境温度  $T$ ) 以及激发态原子的自发辐射速率  $A$ , 可以进一步得到激发态原子与惰性气体分子的碰撞猝灭速率常数  $k_Q$ .

### 3 实验装置

图 3 给出了实验测量装置示意图. 实验中采用了中心波长固定的可调谐外腔半导体激光光

源 (美国 NewFocus 公司, TLB-6908-OI), 激光器的中心发射波长为 670.79 nm, 线宽小于 300 kHz, 无跳模范围约为 120 GHz, 激光输出最大功率约 20 mW<sup>[14]</sup>. 激光器的输出功率和波长是由激光控制器通过控制激光器的注入电流和压电驱动器的电压来实现的. 压电驱动器电压变化可通过外部信号发生器控制. 实验中采用三角波信号, 扫描频率为 10 Hz, 扫描电压为  $\pm 1.5$  V. 实验测量反应腔由不锈钢材料制成, 锂蒸发室直径为 7 cm, 长约 10 cm. 气体输运管道直径为 3.5 cm, 长约 30 cm. 锂蒸发室垂直于气体输运管道. 为了准确限制气体吸收路径长度, 在管道内放置 3 个长为 4 cm, 直径为 3.4 cm 的圆柱体石英玻璃棒, 如图 3 所示,  $L_1 = 1.7$  cm,  $L_3 = 1.7$  cm,  $L_2 = 25$  cm. 实验过程中采用金属加热丝的方式产生锂原子蒸气, K 型热电偶与 PID 温度控制器实现蒸发室加热温度的控制和测量. 实验所用惰性气体氩气的纯度为 99.99%. 激光器发射激光经过光衰减片后衰减为功率很弱的激光, 功率约为几个  $\mu$ W. 经过 5 mm 厚的石英玻璃窗入射到锂原子蒸气区域, 经气体介质吸收后的透射光由光电二极管 (QY-S116EM-R) 探测, 光敏面积为  $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ . 激光吸收路径上所产生的荧光经过单色仪 (WDG15-Z 型号) 滤掉杂散光后, 进入光电倍增管接收器 (CR114 型号) 测量. 光电二极管和光电倍增管输出信号由数字示波器 (LeCroy WaveRunner, 64Xi) 记录和储存. 实验反应腔与真空泵之间通过阀门连接, 腔内气压由电容式真空计测量, 实验中采用了 2 种量程的真空计, 量程分别是 1000 Pa 和  $4.0 \times 10^4$  Pa.

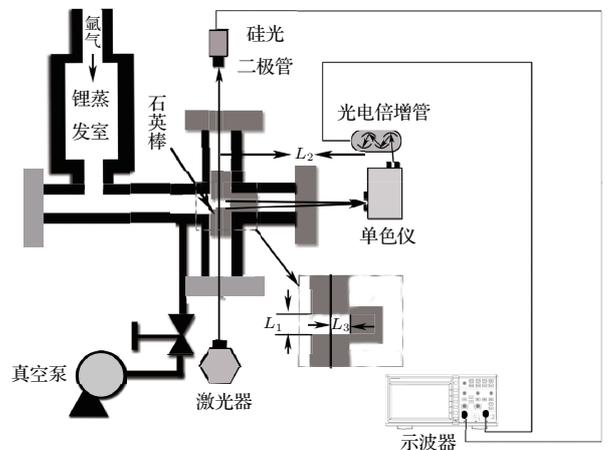


图 3 实验测量装置示意图

### 4 实验结果与分析

实验过程中, 在激光频率扫描过程中激光器功率会有一定起伏变化. 实验前, 将测量反应腔多次抽真空, 测量记录吸收光强随扫描频率变化数据  $I_{\rho}(0)$ . 之后在反应腔中通入一定压强的氩气, 将蒸发室中锂金属的温度加热到 480 °C, 气体输运管道温度维持在大约 530 °C, 进一步测量记录吸收信号强度  $I_{\rho}(L_1)$  和荧光信号强度  $I_f$ . 改变通入反应腔体的惰性气体氩气压强, 重复上述步骤, 测量记录不同氩气压强下锂蒸气的吸收信号强度和荧光发射信号强度.

图 4 给出了不同氩气压强下锂蒸气吸收信号强度随激光扫描频率的变化关系. 实验过程中共改变了 15 组氩气压强, 分别是: 0 Pa(无锂蒸气), 542 Pa, 1005 Pa, 1478 Pa, 2140 Pa, 2540 Pa, 3062 Pa, 3539 Pa, 3997 Pa, 5102 Pa, 6050 Pa, 7012 Pa, 8074 Pa, 9242 Pa, 10320 Pa 时的实验数据. 图中的 3 个吸收峰分别对应  ${}^6\text{Li}$  的  $2s^2S_{1/2} \rightarrow 2p^2P_{1/2}$  跃迁 ( ${}^6\text{Li } D_1$ ),  ${}^6\text{Li}$  的  $2s^2S_{1/2} \rightarrow 2p^2P_{3/2}$  和  ${}^7\text{Li}$  的  $2s^2S_{1/2} \rightarrow 2p^2P_{1/2}$  跃迁 ( ${}^6\text{Li } D_2 + {}^7\text{Li } D_1$ ) 以及  ${}^7\text{Li}$  的  $2s^2S_{1/2} \rightarrow 2p^2P_{3/2}$  跃迁 ( ${}^7\text{Li } D_2$ )<sup>[14]</sup>. 在目前实验测量条件下, 由于多普勒展宽效应的影响, 无法分辨  ${}^6\text{Li } D_2 + {}^7\text{Li } D_1$  的吸收峰, 而  ${}^6\text{Li } D_1$  的吸收峰相对较小, 因此实验中选取了  ${}^7\text{Li } D_2$  吸收峰进行猝灭反应速率常数的测量研究.

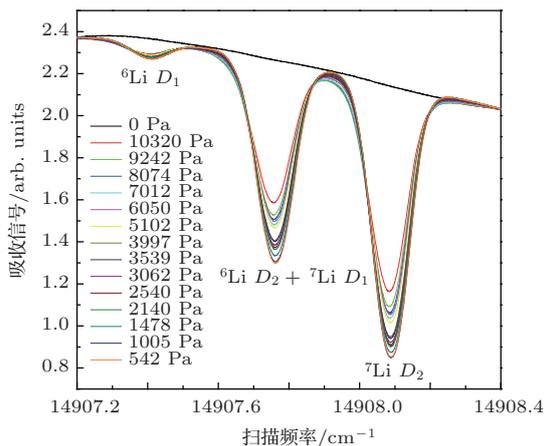


图 4 不同氩气压强下锂原子的吸收光谱

图 5 给出了不同氩气压强下荧光发射信号强度随激光扫描频率的变化关系, 实验测量条件与上述相同. 图中 3 个荧光信号峰分别对应  ${}^6\text{Li } D_1$ ,  ${}^6\text{Li } D_2 + {}^7\text{Li } D_1$  和  ${}^7\text{Li } D_2$ . 同理实验数据分析中选

取了  ${}^7\text{Li } D_2$  荧光峰进行猝灭反应速率常数的测量研究.

通过分析实验测量得到的  ${}^7\text{Li } D_2$  的吸收峰和荧光峰数据, 由相应峰值可以得到不同氩气压强下的荧光信号强度  $I_f(\nu_0)$ 、和吸收信号强度  $I_{\rho}(0)$  和  $I_{\rho}(L_1)$ . 进一步由 (16) 式, 可以作出不同氩气压强 ( $X$ ) 下  $Y$  值的变化关系, 如图 6 所示.  $2P$  能级的锂原子的自发辐射速率  $A$  为  $3.70 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  (From NIST). 实验测量过程中  $X$  的测量误差主要来源于真空计的测量误差, 约为 100 Pa.  $Y$  的测量误差主要来源于光电二极管和光电倍增管等探测器的噪声等. 使用最小二乘法对实验数据进行线性拟合, 可以得到  $a = (1.80 \pm 0.08) \times 10^{-5}$ ,  $b = 0.60 \pm 0.01$ . 由此可进一步得到氩气对  $2P$  激发态锂原子的猝灭速率常数  $k_Q$  为  $(12.71 \pm 0.75) \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

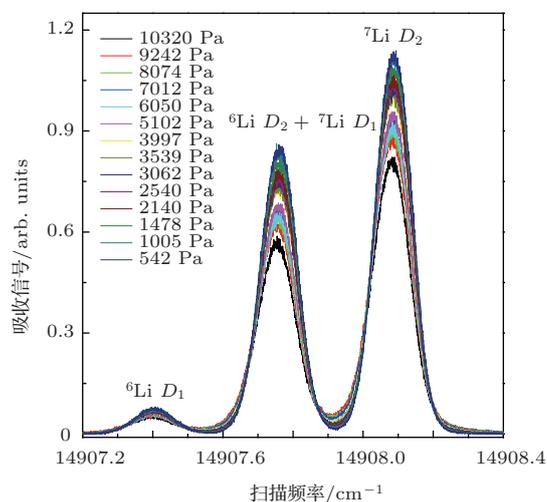


图 5 不同氩气压强下锂原子的荧光光谱

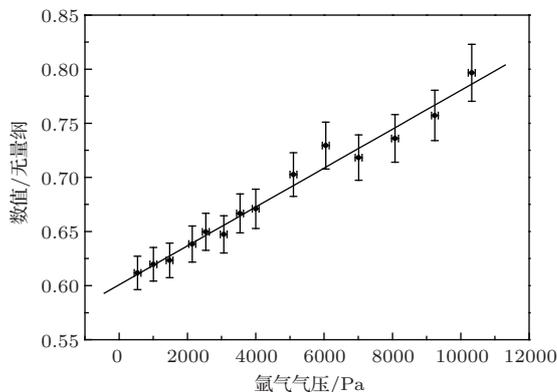


图 6 实验测量数据最小二乘法线性拟合 (0—11000 Pa)

在实验过程中, 随着惰性气体氩气压强的增大, 会在某种程度上抑制锂原子的蒸发, 因此会导

致待分析的吸收光谱信号和荧光发射光谱信号减小, 测量信号信噪比变差将会引起猝灭速率常数  $k_Q$  值测量误差的进一步增大. 因此在获得猝灭速率常数的过程中, 选取惰性气体氩气压强较小的范围来获取猝灭速率常数应该是合适的. 图 7 给出了氩气压强在 0—4000 Pa 范围内的线性拟合结果, 通过实验结果分析, 可以得到  $a = (1.74 \pm 0.12) \times 10^{-5}$ ,  $b = 0.60 \pm 0.01$ , 氩气对  $2P$  激发态锂原子的猝灭速率常数  $k_Q$  为  $(12.29 \pm 0.92) \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

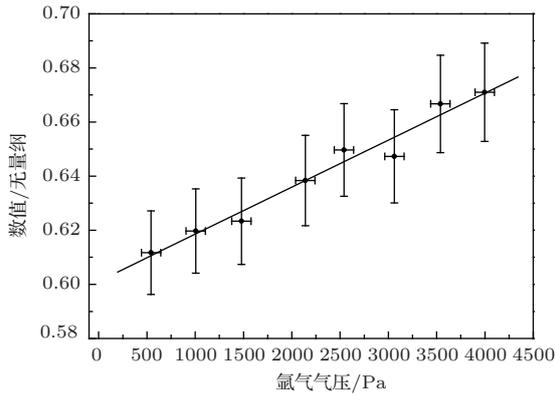


图 7 实验测量数据最小二乘法线性拟合 (0—4000 Pa)

## 5 结 论

对于光化学反应同位素分离来讲, 激发态原子与惰性载体气体之间的碰撞猝灭速率的确定有着非常重要的意义. 如果碰撞猝灭速率过大, 与自发辐射速率相当时, 它会对同位素的分离选择性带来显著影响. 本文对光化学反应中氩气对  $2P$  激发态锂原子的猝灭反应速率常数进行了测量研究. 在弱激光作用下, 分别通过对不同惰性气体氩气压强下锂原子的吸收信号和荧光信号进行同时测量, 通过对  ${}^7\text{Li } D_2$  的吸收峰和荧光峰进行分析, 给出氩气对  $2P$  激发态锂原子的猝灭速率常数为  $(12.29 \pm 0.92) \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . 在实际的光化学反应分离实验中, 惰性载体气体氩气的压强大约在千帕数量级<sup>[7]</sup>. 由以上测量结果可知, 当氩气压强在 0—1000 Pa 范围内时, 猝灭速率  $Q$  最大不超过  $(1.11 \pm 0.08) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , 因此猝灭反应速率  $Q$  远远

小于  $2P$  激发态锂原子的自发辐射速率  $A$ . 本文研究结果表明, 与  $2P$  激发态锂原子的自发辐射机理相比, 碰撞猝灭效应对分离选择性的影响非常小, 可以忽略不计.

## 参考文献

- [1] Fan F Y, Wang L J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 093203 (in Chinese)[范凤英, 王立军 2011 物理学报 **60** 093203]
- [2] Zhao L M, Wang L J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1227 (in Chinese)[赵鹭明, 王立军 2002 物理学报 **51** 1227]
- [3] Wang L J, Yu H Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4151 (in Chinese)[王立军, 余慧莹 2004 物理学报 **53** 4151]
- [4] Bokhan P A, Fateev N V, Kim V A, Zakrevsky Dm E 2010 *Chemical Physics* **372** 6
- [5] Okabe H 1978 *Photochemistry of Small Molecules* (Wiley) pp224–226
- [6] Vyazovetskii Yu V, Senchenkov A P 1998 *Tech. Phys.* **43** 60
- [7] Bokhan P A, Buchanov V V, Fateev N V, Kalugin M M, Kazaryan M A, Prokhorov A M, Zakrevskii D E 2006 *Laser Isotope Separation in Atomic Vapor* (Wiley-VCH) pp39–59
- [8] Bokhan P A, Zakrevskii D E, Fateev N V 2002 *JETP Letters* **75** 170
- [9] McGOWAN J Wm 1981 *The Excited State in Chemical Physics* (New York: John Wiley) pp343–344
- [10] Tang K H, Wang L J 2011 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **28** 2 (in Chinese) [唐柯鸿, 王立军 2011 原子与分子物理学报 **28** 2]
- [11] Demtroder W (Translated by Yan G Y, Shen S X, Xia H R) 1989 *Laser Spectroscopy: basic concepts and instrumentation* (Beijing: Science Press) pp29–40 (in Chinese) [戴姆特瑞德 W. 著, 严光耀, 沈珊雄, 夏慧荣译 1989 激光光谱学: 基本概念和仪器手段 (北京: 科学出版社) 第 29—40 页]
- [12] Deng B 2004 *Principles, Techniques and Applications of Atomic Absorption Spectrometry* (Beijing: Tsinghua University Press) pp45–47 (in Chinese) [邓勃 2004 原子吸收光谱分析的原理, 技术和应用 (北京: 清华大学出版社) 第 45—47 页]
- [13] Lu Y X 2005 *Laser physics* (Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications Press) pp52–56 (in Chinese) [卢亚雄 2005 激光物理 (北京: 北京邮电大学出版社) 第 52—56 页]
- [14] Fan F Y, Wang L J, Li Q L 2012 *Atomic Energy Science and Technology* **46** 35 (in Chinese)[范凤英, 王立军, 李钦蕾 2012 原子能科学技术 **46** 35]

# Quenching rate of laser-excited lithium atoms with argon molecules in photochemical reaction\*

Qu Ding-Rong Fan Feng-Ying<sup>†</sup> Song Zeng-Yun

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

( Received 29 August 2013; revised manuscript received 30 October 2013 )

## Abstract

In this paper, collisional quenching rate for Li( $2P$ ) atoms with argon molecules is studied in photochemical isotope separations. In the weak laser irradiation, the absorption spectra and fluorescence emission spectra of lithium atom vapor is measured by changing the argon pressure. The quenching rate constant of  $(12.29 \pm 0.92) \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  for Li( $2P$ ) atoms quenched with argon molecules have been determined. This value is much smaller than the spontaneous emission rate of Li( $2P$ ) atoms. The experimental result shows that in photochemical lithium isotope separation collisional quenching effect on the separation selectivity is very small and can be neglected.

**Keywords:** laser isotope separation, photochemical reaction, quenching mechanism, lithium atoms

**PACS:** 28.60.+s, 32.80.-t, 32.50.+d, 82.20.Rp

**DOI:** [10.7498/aps.63.032801](https://doi.org/10.7498/aps.63.032801)

---

\* Project supported by the Department of Scientific Research Funds, Tsinghua University, China (Grant No. 110042307).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [fanfy@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:fanfy@mail.tsinghua.edu.cn)