

粒子热运动对寿命测量的影响

M. P. Auzin'sh*

北京大学物理系

对原子或分子受脉冲激光激发后感生荧光的动态测量是对气态介质弛豫过程进行研究的最直接和精密的方法^[1]。但是,在这种情况下记录到的讯号中不仅包含有原子或分子的辐射衰减和碰撞弛豫的讯息,而且还受到粒子热运动的影响。出现了原子或分子态的飞过弛豫(Fly-through relaxation)。这一非碰撞弛豫的本质是:粒子热运动的结果,被激发的粒子离开实验中收集荧光的空间区域,而处于基态的粒子进入了此区域,于是在我们收集荧光的区域内被激发原子或分子数目的减少,不仅是辐射衰减和碰撞弛豫的结果,而且有飞过弛豫的效应。

飞过弛豫现象的一般情形已由 A. M. Dumont 进行过讨论^[2]。但是,飞过弛豫对观察讯号的具体影响既依赖于激发光束的空间结构,也与记录系统收集荧光的区域的形状有关。

在感生荧光的近代光谱研究中,人们经常采用激光光源。因此,在这种十分重要的情形中去考察飞过弛豫对记录讯号的动态特性的影响,似乎是合适的。

对弛豫过程的描述采用极化矩(Polarization moments) PM 的理论框架^[3]似乎是最适当的。在这一数学处理中,从激发态产生的荧光的动态变化 $I(t)$, 通过下列方程,由激发态的 PM- f_q 来确定^[4] (K 表示张量的秩,而 Q 是它的分量)。

$$\dot{I}(t) \sim (-1)^{J'+J''} \sum_K (2K+1) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & K \\ J' & J' & J'' \end{matrix} \right\} \sum_Q (-1)^Q f_Q^K(t) \phi_{-Q}^K(\vec{e}) \quad (1)$$

这儿 J' , J'' 是与记录到的荧光相应的跃迁的激发态和基态的角动量。 $\left\{ \begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix} \right\}$ 是 $6j$ 符号,而 ϕ_{-Q}^K 是一张量,由 Dyakonov^[4] 引入,并决定于实验中观察荧光的给定的偏振方向 \vec{e} 。

由 $6j$ 符号相应性质,只有秩 $K \leq 2$ 的 PM- f_q 对记录讯号有影响。

现在让我们假定激光束沿 Z 轴传播,并在垂直于激光束的平面内具有高斯功率分布 $\rho(x, y)$, 即激光工作于 TEM₀₀ 模。

$$\rho(x, y) = \rho_0 \frac{1}{\pi \sigma^2} \exp[-(x^2 + y^2)/\sigma^2] \quad (2)$$

这儿 σ 是激光的半径,而 ρ_0 是激光束中心的功率密度。假定激光感生的荧光是沿 Y 轴,由入口狭缝平行于 Z 轴的单色仪来记录,并且记录系统是从沿 X 轴由 $-\frac{l}{2}$ 到 $+\frac{l}{2}$ 的荧光区域中获得讯号,这儿 l 决定于单色仪狭缝的宽度和会聚透镜的焦距等参数。

如果在 $t=0$ 时刻作用在原子或分子系统上的激光脉冲的宽度相对于弛豫时间短的多,则作用后激发态的 PM 将具有下列特殊分布:

*永久地址: Dept. of Physics and Mathematics Latvian State University, Boulevard Rainis 19, Riga Latvian SSR, USSR.

$$f_Q^K(t=0) = {}_0f_Q^K \frac{1}{\sigma^2\pi} \exp[-(x^2 + y^2)/\sigma^2]. \quad (3)$$

现在让我们假定粒子的平均自由程比激光束的直径长。这正相应于我们为确定粒子辐射寿命时通常工作的粒子密度的范围。让我们考察沿X轴有确定速度分量 (v_x) 的粒子群。这一与其坐标系 (X_1, Y_1, Z_1) 相连系的粒子群的PM将以特征速率 Γ_K 衰减,

$$f_Q^K(t) = {}_0f_Q^K \frac{1}{\sigma^2\pi} \exp[-(x_1^2 + y_1^2)/\sigma^2 - \Gamma_K t]. \quad (4)$$

如果我们在实验室坐标中将这一方程重新列出, 则得到

$$f_Q^K(t) = {}_0f_Q^K \frac{1}{\sigma^2\pi} \exp\{-[(x - u\bar{v}t)^2 + y^2]/\sigma^2 - \Gamma_K t\} \quad (5)$$

这儿 $u = v_x/\bar{v}$, \bar{v} 是粒子热运动的最可几速率。

为计算讯号 $I(t)$, 需要对PM - $f_Q^K(t)$ 进行平均。这一平均是在荧光被收集的空间区域和粒子在X轴上速度分量上进行的。在我们的情形中, 只有X轴速度分量可以使粒子从观察区域中飞出去。PM的平均值 $\bar{f}_Q^K(t)$ 是

$$\bar{f}_Q^K(t) = \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-1/2}^{1/2} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy f_Q^K(t) \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} \quad (6)$$

在方程 (6) 中假定了速率遵守 Maxwell 分布函数。作为这一平均的结果, 我们得到:

$$\bar{f}_Q^K(t) = {}_0f_Q^K \exp(-\Gamma_K t) \operatorname{erf}\left(\frac{l}{2\sqrt{\sigma^2 + \bar{v}^2 t^2}}\right) \quad (7)$$

现在, 当我们将与时间有关的PM的平均值 $\bar{f}_Q^K(t)$ 代入方程 (1), 就可找到讯号的时间依赖关系。一般情形下, 这一讯号具有下列时间依赖关系:

$$\dot{I}(t) = (C_0 e^{-\Gamma_0 t} + C_1 e^{-\Gamma_1 t} + C_2 e^{-\Gamma_2 t}) \operatorname{erf}\left(\frac{l}{2\sqrt{\sigma^2 + \bar{v}^2 t^2}}\right) \quad (8)$$

这儿 C_0 、 C_1 和 C_2 依赖于激发光和荧光的偏振和被研究的原子或分子中存在的量子跃迁的类型。

让我们考虑一个例子, 即被沿X轴线偏振的激光激发的分子的Q支跃迁 ($J'' = J'$) 的情形。对于分子来说, 具有 $J'' \gg 1$ 的态是十分典型的。在这种情形下, 激光在激发态感生下列PM值,

$${}_0f_0^0 = \frac{1}{3}G, \quad {}_0f_0^2 = -\frac{1}{15}G, \quad {}_0f_2^2 = {}_0f_{-2}^2 = \frac{\sqrt{6}}{30}G \quad (9)$$

这儿 G 是激发光脉冲作用期间光子吸收几率。在此具体情形下的对沿X轴偏振的荧光讯号具有形式:

$$\dot{I}(t) \sim (5e^{-\Gamma_0 t} + 4e^{-\Gamma_2 t}) \operatorname{erf}\left(\frac{l}{2\sqrt{\sigma^2 + \bar{v}^2 t^2}}\right) \quad (10)$$

这儿 Γ_0 和 Γ_2 分别是集居数 (Population) 和排列 (alignment) 的弛豫几率。

对于许多双原子分子, 即使存在碰撞, 实验观察到 $\Gamma_0 = \Gamma_2 = \Gamma$, 如[6, 7]报导的。这就简化了 (10) 式, 并导致

$$\dot{I}(t) \sim e^{-\Gamma t} \operatorname{erf}\left(\frac{l}{2\sqrt{\sigma^2 + \bar{v}^2 t^2}}\right) \quad (11)$$

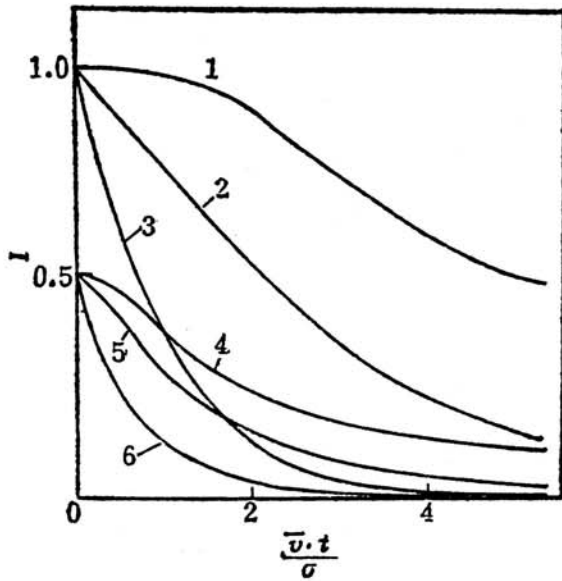


图 1 由(11)式计算得到的荧光的动态变化:

- 1— $\Gamma=0$, $l/\sigma=5$; 2— $\Gamma=0.25\bar{v}/\sigma$, $l/\sigma=5$; 3— $\Gamma=\bar{v}/\sigma$, $l/\sigma=5$;
4— $\Gamma=0$, $l/\sigma=1$; 5— $\Gamma=0.25\bar{v}/\sigma$, $l/\sigma=1$; 6— $\Gamma=\bar{v}/\sigma$, $l/\sigma=1$.

参 考 文 献

- [1] Demas J.N. Excited state lifetime measurements, New York, Academic Press 1983, P.273.
[2] A.M.Dumont, JQSRT., V.8, 1551(1968).
[3] A.Omont, Progr.Quant.El.V.5, 69(1977).
[4] M.I.Dyakov, Sov.Phys.-JETP., V.20, 1484(1965).
[5] M.P. Auzin'sh, M.Ya.Jamanis, R.S.Ferber Sov.Phys.-JETP, V.63, 688(1986).
[6] M.P. Auzin'sh, R.S.Ferber, I.Ya.Pirags J.Phys.B, V.16, 2759(1983).
[7] M.P. Auzin'sh, R.S.Ferber, Ya.A.Harja, I.Ya.Pirags, Chem.Phys.Lett., V.124, 116(1986).

INFLUENCE OF THERMAL MOTION OF PARTICLES ON LIFE-TIME MEASUREMENTS

M.P. Auzin'sh

Dept. of Physics and Mathematics, Latvian State University
Boulevard Rainis 19, Riga, Latvian SSR, USSR

In the framework of polarization moments the influence of thermal motion of particles on kinetics of relaxation signals is considered. The analytical formula for relaxation signal in case of laser excitation and detection of fluorescence through the monochromator is obtained. For this case the estimation is presented which permits to decide when it is necessary to take into account the influence of thermal motion of particles on the lifetime measurements.

图 1 描述了在某些参数值下荧光讯号的时间依赖关系。可以看到, 当从一大体积 (即 l 很大) 收集荧光或者分子运动速度十分缓慢 (即 \bar{v} 很小), 即当函数 $\left(\frac{l}{2\sqrt{\sigma^2 + \bar{v}^2 t^2}}\right)$ 在时间刻度 $t \sim \Gamma^{-1}$ 上变化缓慢时, 飞过弛豫的影响可以忽略。下列不等式满足时, 正属于这种情形:

$$\frac{\alpha}{\beta^{3/2}} e^{-\alpha^2/4\beta} \ll 1 \quad (12)$$

这儿假定下列关系式成立: $\alpha = l\Gamma/\bar{v}$, $\beta = 1 + (\sigma\Gamma/\bar{v})^2$ 。如果不等式 (12) 不满足, 则在寿命测量实验的结果分析中需要考虑飞过弛豫的影响。举例说, 对于原子或分子, 最典型的最可几速率 $\bar{v} \sim 100 + 1000 \text{ m/s}$, 如果我们假定激光束半径 $\sigma = 1.5 \text{ mm}$, 并且 $l = 0.1 \text{ mm}$, 则测量的寿命 $\Gamma^{-1} \geq 10^{-8} \text{ s}$ 时需要考虑飞过弛豫。