

# 在单次碰撞条件下, 用激光诱导荧光与化学发光

## 技术研究 $Ba(^1S), Ba(^3D) + CH_nCl_{4-n} (n = 0, 1, 2),$

### $C_2H_{6-n}Cl_n (n = 2, 3, 4)$ 反应

何国钟 曾完康 任吉伦 佟丽娜 王珏 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

所用的交叉分子束实验装置在前文已介绍过。 $Ba(^1S)$  束从用电加热至 1000K 左右的石墨炉扩散而出。 $Ba(^3D)$  则利用直流放电激励  $Ba(^1S)$  而得。亚稳态  $Ba$  原子在总  $Ba$  原子中经测定为约 10%。操作时, 反应室气压维持在  $6 \times 10^{-4}$  Torr。

用一台脉冲  $N_2$  激光器 (QJD-5B, 北京光电所) 泵浦一台染料激光器 (PD-79, 上海激光所)。香豆素-7 染料覆盖所需波长范围 5150—5300 Å, 用一光电倍增管 (E. M. I.-9789 B) 接受激光诱导荧光, 然后信号进入 Boxcar (EG&G, 162, 165)。

在离反应区 20cm 处收集化学发光信号。透镜把化学发光区成像在双光栅单色仪 (Zeiss GDM-1000) 的入口狭缝上。光电倍增管 (E. M. I.-9789 B 或 C31034) 位于单色仪的出口狭缝。光电倍增管输出信号进入锁相放大器 (ORTHOLOC SC-9505), 其输出信号记录在长图记录仪上。

(A)  $Ba(^1S, ^3D) + CCl_4$  与  $Ba(^1S) + CCl_4$  反应的激光诱导荧光实验。

谱带归属为  $BaCl(C^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma^+)$  子系中  $\Delta V = -1$  带系。 $Ba(^1S, ^3D) + CCl_4$  反应的激光诱导荧光强度比  $Ba(^1S) + CCl_4$  反应的激光诱导荧光强度约小 10%。相当于  $Ba(^3D)$  在  $Ba$  束中的浓度。这表明,  $Ba(^3D) + CCl_4$  反应不生成  $BaCl(X^2\Sigma^+)$ 。

(B)  $Ba(^1S) + CCl_4$  反应与  $Ba(^1S, ^3D) + CCl_4$  反应的化学发光光谱。

比较四个谱带的光谱面积, 从而近似定出相对化学发光强度。对  $Ba(^3D) + CCl_4$  反应, 得到如下结果:

	$BaCl_2 + CCl_2(\tilde{A} - \tilde{X})$ (3790—6170 Å)	比值 20
$Ba(^3D) + CCl_4$	$BaCl(A^2\Pi - X^2\Sigma^+) + CCl_3$ (8696—9470 Å)	} 312
	$BaCl(B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+) + CCl_3$ (7813—9259 Å)	
	$BaCl(C^2\Pi - X^2\Sigma^+) + CCl_3$ (4900—5300 Å)	
	$Ba(^1S) + CCl_4 \rightarrow BaCl_2 + CCl_2(\tilde{A} - \tilde{X})$ (3790—6170 Å)	0.2

(C)  $Ba(^1S), Ba(^3D) + CCl_4, CHCl_3, CH_2Cl_2$  反应的相对化学发光强度。

当  $CCl_4, CHCl_3, CH_2Cl_2$  分别与  $Ba(^1S)$  反应时都不生成  $BaCl(A, B, C)$ 。但与  $Ba(^3D)$  反应时却能生成。其相对化学发光强度如下表所示。

反 应 物	产 物	
	BaCl(A <sup>2</sup> Π - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> ) 与 BaCl(B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> )	BaCl(C <sup>2</sup> Π - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> )
CCl <sub>4</sub>	312	1**
Ba( <sup>3</sup> D) + CHCl <sub>3</sub>	106	1.2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22	2

(D) Ba(<sup>1</sup>S), Ba(<sup>3</sup>D) + C<sub>2</sub>H<sub>6-n</sub>Cl<sub>n</sub> (n=2, 3, 4) 反应的相对化学发光强度。结果如下表所示。

反 应 物	产 物	
	BaCl(C <sup>2</sup> Π - X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> )	BaCl <sub>2</sub> *
Ba( <sup>1</sup> S) +	(1, 1)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0
	(1, 2)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0.02
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0.3
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1
Ba( <sup>3</sup> D) +	(1, 1)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	3.5
	(1, 2)C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0.9
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.4

\*\* 计算发光强度相对此值时，以此为 1

\* 计算发光强度相对此值时，以此为 1

比较四个谱带的光谱面积，从而近似定出相对化学发光强度。对 Ba(<sup>3</sup>D) + CCl<sub>4</sub> 反应，Ba(<sup>3</sup>D) + CCl<sub>4</sub> 反应与 Ba(<sup>3</sup>D) + CCl<sub>4</sub> 反应中的速度。这表示，Ba(<sup>3</sup>D) + CCl<sub>4</sub> 反应不生成 BaCl(X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)。

比值  
20

312

1\*\*

0.2

Ba(<sup>3</sup>S) + CCl<sub>4</sub> → BaCl<sub>2</sub> + CCl<sub>4</sub>( $\tilde{A}-\tilde{X}$ ) (3790-6170 Å)  
 BaCl(A<sup>2</sup>Π - X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) + CCl<sub>4</sub> (8990-9470 Å)  
 BaCl(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> - X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) + CCl<sub>4</sub> (7819-9259 Å)  
 BaCl(C<sup>2</sup>Π - X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) + CCl<sub>4</sub> (4900-5300 Å)

(C) Ba(<sup>1</sup>S), Ba(<sup>3</sup>D) + CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 反应的相对化学发光强度。  
 当 CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 分别与 Ba(<sup>3</sup>S) 反应时都不生成 BaCl(A, B, C), 但 Ba(<sup>3</sup>D) 反应时却能生成。其相对化学发光强度如下表所示。