

利用激光泵浦测量传能反应 $\text{Xe}({}^3P_{0,2}) + \text{N}_2$ 的绝对截面

徐大东¹ 李学初¹ Ch. Ottinger² A. F. Vilesov² T. Winkler²

¹ 中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室 大连 116023

² Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Bunsenstr. 10, D-37073 Göttingen)

摘要 在束-气池构型下用脉冲激光泵浦技术测量了亚稳态 $\text{Xe}({}^3P_0)$ 和 $\text{Xe}({}^3P_2)$ 与 N_2 传能生成 $\text{N}_2(B, v)$ 的绝对截面。并讨论了该方法在研究亚稳态原子传能及反应中的适用性。

关键词 激光泵浦, 亚稳态, 电子传能, 绝对截面

1 引言

对电子传能反应



的研究在流动体系^[1~3]和分子束条件下^[4~7]已有许多报道, 因为该反应具有一些很重要的特点, 如高度的产物振动态选择性, $\text{N}_2(B, v = 11)$ 能级精细结构($\Omega = 0$)布居的奇异性等。最近, Ottinger 等人^[8]同时使用¹⁵N₂ 和¹⁴N₂ 研究了反应(1)和(2), 发现了很强的同位素效应。对反应(1)和(2)的理论研究也有一些报道^[9~11], 建立了反应体系的半经验势能曲线^[10,11]。几乎所有的实验结果(包括同位素效应)都可用该势能曲线模型加以满意的解释^[8]。

在测量一些分子内及分子间传能反应截面中激光泵浦已被证明是一种很有用的方法^[7,12]。文献[12]利用一宽带脉冲染料激光($\Delta\lambda \approx 0.5 \sim 1 \text{ nm}$)结合荧光 TOF, 测得了分子内传能 $\text{N}_2(A, v'' \rightarrow B, v')$ 过程的振动态-态绝对截面。Bohle 等^[7]用 CW 激光泵浦 $\text{Xe}({}^3P_0)$ 态获得了在 50 meV 碰撞能下反应(1)和(2)的绝对截面。但由于他们使用了粒子倍增器(Open Particle Multiplier, OM)来检测 Xe^+ , 而此 OM 对 3P_0 和 3P_2 态的相对响应存在很大误差($\pm 50\%$), 可能给实验结果带来较大误差^[7,8]。本文报道用窄带脉冲激光($\Delta\lambda \approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$)泵浦倒空 $\text{Xe}({}^3P_2)$ 态, 同时布居 $\text{Xe}({}^3P_0)$ 态测量反应(1)和(2)的绝对截面的方法。

2 实验方法

实验装置如图 1 所示。与文献[12]类似, 但这里激光和分子束垂直相交, 而在[12]中为同轴反向。由 H₂ 气载带的 Xe 束(600 Pa Xe + 3000 Pa H₂)通过直流放电($\approx 45 \text{ V}, 2 \text{ A}$)产生

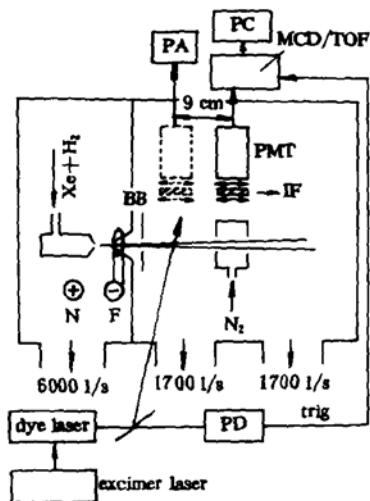


图 1 装置示意图

PA: 微电流计; PC: 微机; MCD/TOF: 多道探测器/飞渡时间; PMT: 光电倍增管; IF: 干涉滤光片; BB: 束障; N: 喷嘴; F: 灯丝; PD: 光二极管。图中给出了测光系统的两个位置: 实线, 测量 N₂(B → A) 发光; 虚线, 测量 Xe⁺ 的激光诱导荧光

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

PA: picoammeter; PC: personal computer; MCD/TOF: multichannel detector/time of flight; PMT: photomultiplier tube; IF: interference filter; BB: beam baffle; N: nozzle; F: filament; PD: photodiode. Two alternative positions of the light detection assemble are shown: solid lines, for N₂(B → A) emission detection; dashed lines, for Xe⁺ LiF detection

Xe(³P₀, 9.447 eV) 和 Xe(³P₂, 8.315 eV) 亚稳态。这里喷嘴(孔径 1 mm, 铜质)作为阳极, 灯丝作为阴极(17 V, 20 A)。N₂ 池放在激光-分子束交叉点下游 9 cm 处以便测量 N₂(B) 态发光强度变化 Δ。N₂ 气压力由两支针阀控制, 并维持在 0.45 Pa 不变(由电容压力计测量, Baratron Model 127)。使用气池的优点是可以保持反应室本底压力很低(5 × 10⁻³ Pa), 同时信号的强度足够大。一个带有长方形孔(2 × 1 (mm))的限束片(BB)放在激光-分子束交叉点上游 3 cm 处, 以保证分子束能被激光束(直径 3 mm)完全覆盖。气池的入口和出口直径均为 8 mm, 以保证分子束被激光泵浦的那部分体积元(≈1 × 2 × 3 mm³)能完全自由地穿过气池。

图 2 给出了 Xe⁺ 的光学泵浦方式。由准分子激光器泵浦的脉冲染料激光器(带宽约为 0.2 cm⁻¹)开始时在 450.1 nm 附近扫描, 相应于 Xe ³P₂ → 6p'[1/2] 跃迁, 用 Boxcar(SR250) 测出该跃迁的激光激发谱。然后将波长固定在跃迁的峰值处不变。6p' → ³P₀ 跃迁的荧光(λ = 764.2 nm)由一干涉滤光片(见表 1)选出, 这时 PMT 直接放在交叉点上方。从图 2 中可以看出在束中 Xe(³P₂) 被激光泵浦减少的同时, Xe(³P₀) 的浓度将有所提高。上态 6p' 的寿命为 37 ns, 相应的 Einstein 自发辐射系数 A(6p') 为 27 × 10⁶ s⁻¹。而 A(6p' → ³P₂) = 0.8 × 10⁶ s⁻¹, A(6p' → ³P₀) = 11 × 10⁶ s⁻¹。已经知道, 用直流放电方法产生的亚稳态 Xe⁺ 束中, ³P₀ 和 ³P₂ 的比例远远低于用电子束激发得到的分布(1:5)^[7,8]。因此可以预期, 在用激光泵浦时(图 2), 由反应(1)发出的荧光强度将有较大幅度的提高, 因为束中 ³P₀ 的浓度原本就低, 而且 6p' → ³P₀ 的 A 相当大。

激光诱导荧光以及反应(1)和(2)的发光由一冷冻的光电倍增管接收(RCA C31034-A)。在测量 I_{LiF} 时, 从 PMT 出来的电信号由一微电流计(Keithley Model 417 Picoammeter)测出(模拟测量)。对于反应(1)和(2)的产物发光, PMT 的电信号首先输入鉴别器和光子计数器(SSR 1120)

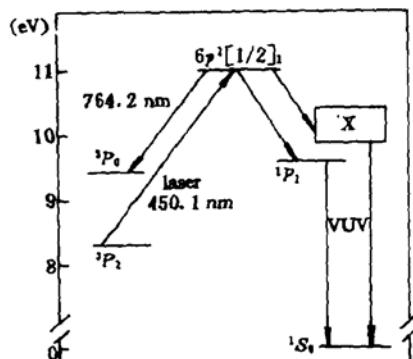


图 2 Xe(³P₂) 的激光泵浦方案。泵浦激光波长为 450.1 nm, 探测的荧光波长为 764.2 nm

Fig. 2 Laser pump scheme of Xe(³P₂). The pump line is 450.1 nm, and the fluorescence detection is performed at 764.2 nm

表 1 实验使用的干涉滤光片(Schott)参数

Table 1 Parameters of the interference filters (Schott) used in the experiment

filter No.	transition selected	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
F ₁	Xe $6p' [1/2]_1 \rightarrow {}^3P_0$	769. 3	15. 5
F ₂	N ₂ (B, 5 → A, 3)	735. 9	3. 8
F ₃	N ₂ (B, 11; 10 → A, 7; 6)	584. 0	20. 3

(光子计数测量),然后送入一快速(≥ 5 ns/channel)多通道 TOF 记录仪(CMTE 7885)。激光脉冲提供时间零点,并触发多通道记录仪。 $\text{Xe}6p' \rightarrow {}^3P_0$ 的 I_{LIF} 不能用光子计数+TOF 方法测量,因为激发跃迁 ${}^3P_2 \rightarrow 6p'$ 的效率很高,荧光跃迁的效率也很高,这样很容易使光子计数器饱和(线性计数极限 10^6 Hz)。因此必须使用两种方法分别测量 I_{LIF} 和 ΔI 。通过实验证明,在我们的实验条件下,测量 I_{LIF} 时光电倍增管仍工作在线性区域。

I_{LIF} 和 ΔI 是用两种方法测出的,为了使两者能够直接比较,必须找出它们之间的比例系数。该系数由如下方法测出。一只封在黑盒子里的 Ar 灯用作稳定光源,在盒子上扎上不同数量的小孔,我们就可以控制漏出光的多少。这些光分别用微电流计和光子计数+TOF 测量。图 3 表示了它们的关系。三角形是测量值,直线是这些点的拟合。直线斜率 $a = 767$ counts/nA 即为两种测量方法之间的比例系数。有了这个比例系数,实验过程就颇为简单了。首先,PMT 直接放在激光-分子束交点正上方,用微电流计测量 $\text{Xe} {}^3P_2$ 的激光诱导荧光 I_{LIF} 。在激光频率为 20 Hz 时,从电流计上可以读出稳定的电流 6. 2 nA,且电流强度和激光脉冲频率成正比。由此可算出每个脉冲产生的电流为 0. 31 nA。然后打开反应室,将 PMT 向下游移动 9 cm,置于气体池的上方,并更换滤光片,用光子计数+TOF 测量 N₂(B, v) 的时间分辨发光信号。从发光的 TOF 谱上就可求出由于激光泵浦而引起的发光强度变化 ΔI 。在不同地方测量 I_{LIF} 和 ΔI 的原因主要是为了避免激光散射光的影响,另一好处是可以同时得到分子束的速度分布。

实验中使用的三块干涉滤光片列于表 1 中。我们使用单色仪+CCD^[13]仔细地测量了它们的透过函数。标准钨带灯作为宽带光源,在灯前加上滤光片和不加滤光片分别测出该灯发射谱,再将两者相除即可得到滤光片的透过曲线。对反应(1),滤光片收集了 N₂(B) 态 $v = 10$ 和 11 两能级 $\Delta v = 4$ 序的发光,对反应(2) 收集的是 B,5 → A,3 跃迁的发光。

3 结果和讨论

图 4(A) 和(B) 分别表示了反应(1) 和(2) 产物发光的 TOF 谱。 $t = 0$ 代表激光和分子束相

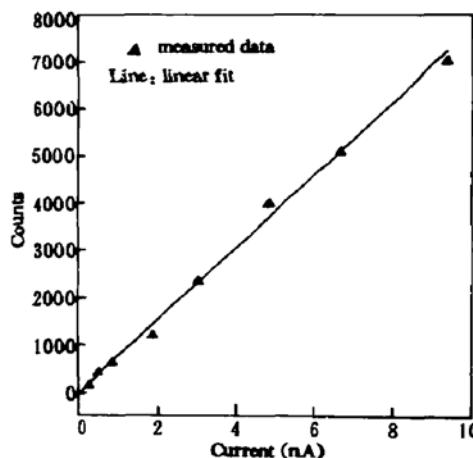


图 3 两种测量方法(模拟和光子计数)之间的关系。直线为测量点(三角形)的拟合,直线斜率为 767 counts/nA。这个数为强度转换系数(见正文)

Fig. 3 The intensity relationship between the two methods (analog and photon counter) of detection (see the text). The line is a linear fit ($y = ax$) of the measured data (triangles) with the slope $a = 767$ counts/nA. This value is the scaling factor

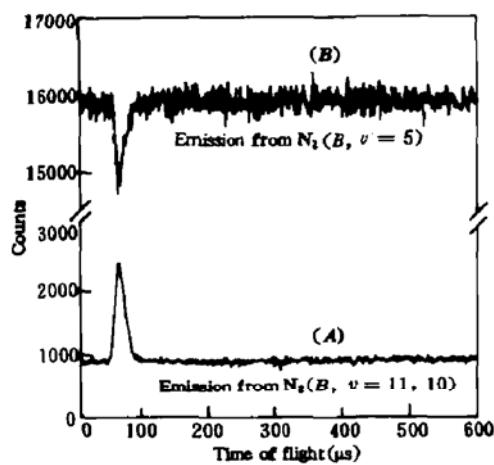


图 4 $N_2(B \rightarrow A)$ 发光的时间分辨测量。 (A) 为反应(1)的发光,由 15000 个激光脉冲累加得到; (B) 为反应(2)的发光,由 12000 个激光脉冲累加得到。每个通道的宽度为 640 ns

Fig. 4 Time-resolved measurements of the $N_2(B \rightarrow A)$ emissions. (A) for emission from reaction (1); (B) for emission from reaction (2). Photon counts from 15000 (A) and 12000 (B) laser shots were accumulated. Channel width is 640 ns

交时刻。激光脉冲频率为 20 Hz, 累积时间分别为 750 s (A) 和 600 s (B)。从图中可以清楚地看出, 在 $t < 50 \mu\text{s}$ 和 $t > 100 \mu\text{s}$ 区域, 信号保持不变, 这时测到的是 $N_2(B)$ 态的稳定的连续发光。而在 $50 \mu\text{s} < t < 100 \mu\text{s}$ 区间, 信号出现上升和下降, 这显然是由激光泵浦引起的。对图 4 (B) $N_2(B, v = 5)$ 发光, 由于束中 $\text{Xe}^*(^3P_2)$ 被激光泵浦掉一部分, 因此在本底信号上产生了一个凹陷。对图 4 (A) $N_2(B, v = 11, 10)$ 发光, 由于束中 $\text{Xe}^*(^3P_0)$ 的密度增加了(通过 $6p' \rightarrow ^3P_0$ 辐射布居), 因此在本底信号上叠加了一个凸峰。从此图还可算出 Xe^* 束的速度分布, 它可以表示为一 Floating-Maxwellian 分布: $g(v) = v^2 \exp[-(v - u)^2/a^2]$, 这里 $u = 1147 \text{ m/s}$, $a = 317 \text{ m/s}$, 对应的 Xe^* 平动能为 1.03 eV。取气池中 N_2 温度为 300 K, 可以算出质心系中的相对碰撞平动能为 $E_{cm} = 212 \text{ meV}$ 。

3.1 实验结果

求截面的原理和文献[12]基本相同。传能反应(1)和(2)产物 $N_2(B)$ 的发光强度可以表示为

$$I = cv_{rel}\sigma[N_2][\text{Xe}^*] \quad (3)$$

这里 c 是与收光几何因子和探测效率有关的常数, v_{rel} 为 Xe^* 和 N_2 碰撞的相对速度, $[N_2]$ 和 $[\text{Xe}^*]$ 分别是反应池中 N_2 和束中 Xe^* 的数密度, σ 是我们要求的绝对截面。由于激光泵浦而引起的单位时间内 $N_2(B)$ 态发光强度的变化为

$$\Delta I / \Delta t = cv_{rel}\sigma[N_2]\Delta J[\text{Xe}^*] \quad (4)$$

这里 $\Delta J[\text{Xe}^*]$ 为束中亚稳态 $\text{Xe}^*(^3P_{0,2})$ 密度的变化量。激光诱导荧光强度 I_{LIF} 也正比于这个量, 因此截面 σ 可表示为

$$\sigma = K \cdot \Delta I / I_{LIF} \cdot 1 / \Delta t \quad (5)$$

比例常数 K 仅包含可测出的或已知的实验参数, 见下面的式(6)。 Δt 为激光和分子束的作用时间, 它可以理解为分子束穿过激光束所用时间, 等于 $d/v_{x*} = 2.61 \mu\text{s}$, d 为激光束直径(3 mm), v_{x*} 为 Xe^* 束的实验室最可几速度(1147 m/s)。注意, Δt 不是指激光的脉宽($\sim 20 \text{ ns}$)。 ΔI 是这样得到的: 从图 4 中读出 45~115 μs 区间的总计数减去 120~190 μs 区间的总计数, 再除以相应的激光脉冲数就可得到 ΔI (单位 counts)。对图 4 (A) 脉冲数为 15000, $\Delta I = 2.93$; 对图 4 (B) 两者分别为 12000 和 2.59。为了与 I_{LIF} 相比, 再使用从图 3 得到的比例系数 $a = 767 \text{ counts/nA}$, 将 ΔI 的单位变为 nA。以 $N_2(B, v = 11, 10)$ 为例, 将式(5)写成完整的形式

$$\sigma_{v=11+10} = [\Delta I / (\Delta t \cdot I_{LIF})] \cdot [(\sum A_{11,v} / A_{11,7} + \sum A_{10,v} / A_{10,6}) / (A(6P') \rightarrow A(6P' \rightarrow ^3P_0))] \cdot [(F_1 \cdot S_1(\lambda) d\lambda) / (F_3 \cdot S_3(\lambda) d\lambda)] \cdot [\eta_1(\lambda) / \eta_3(\lambda)] \cdot [1 / ([N_2] \cdot v_{rel})] \quad (6)$$

式中第二至第四项为光谱修正因子: 第二项考虑到实验中使用的滤光片只接收了跃迁的一部

分荧光,其中求和项遍及从 $N_2(B, v = 11, 10)$ 跃迁到 $N_2(A)$ 态所有可能的振动态 v'' ,这样才能得到产物 $N_2(B, v)$ 跃迁的总荧光强度;第三项中的 F 是所用滤光片(见表 1)的透过函数,以百分数表示, $S_i(\lambda)$ 为相应光谱跃迁的包络线,对 $Xe(6p' \rightarrow ^3P_0)$ 为单线,对 $N_2(B \rightarrow A)$ 跃迁由光谱拟合计算得到,且使得 $\int S_i(\lambda) d\lambda = 1$;第四项中 $\eta_i(\lambda)$ 为在跃迁中心波长处光电倍增管的量子效率。最后一项将速率转换为截面。将各项的值代入(6)式,得到 $\sigma_{v=11+10} = 4.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 。同样,对于产物 $N_2(B, v = 5)$,应用(6)式可以得到 $\sigma_{v=5} = 5.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 。如果改变分子束中 Xe 和 H_2 的比例,还可获得传能截面对碰撞平动能的依赖关系。用本文所述方法得到的截面和已有的数据^[7,8]很接近,说明本实验的方法和原理是可靠的。

下面给出求束中 $[^3P_0]/[^3P_2]$ 的方法。

$$\text{从图 4(A)} \quad \Delta[^3P_0]/[^3P_0] = \Delta I/I = 0.493 \quad (7)$$

$$\text{从图 4(B)} \quad \Delta[^3P_2]/[^3P_2] = \Delta I/I = 0.026 \quad (8)$$

这里 ΔI 仍为 $45\sim115 \mu\text{s}$ 区间的总计数与 $120\sim190 \mu\text{s}$ 区间的总计数(即 I)的差值。其次,从 $Xe 6p' [1/2]$ 态的寿命以及到 3P_0 和 3P_2 的 Einstein 辐射系数可知

$$\Delta[^3P_0]/\Delta[^3P_2] = 11/(27 - 0.8) = 0.42 \quad (9)$$

由(7)~(9)式可得束中 $[^3P_0]/[^3P_2] = 1:45$ 。如果将放电区的气体视为处于热平衡状态,则该比例所对应的温度约为 6000 K。

3.2 实验方法的适用性

本文及文献[12]所描述的方法可以应用于分子内电子激发态间态-态传能截面^[12]以及分子间电子态传能截面的测量。另外,这种方法还可用来测量某些类型反应的截面。从原理上说,只要激光的泵浦可以引起束中反应物密度变化,这个变化可以直接观测到(例如通过 LIF),且反应或传能产物处于激发态,它的发光可以测到,用这种方法来测量截面就比较方便。

在研究分子内电子态间传能时,由于激发态反应物的态分布一般较宽,通常需要使用宽带的激光作为泵浦源^[12],一次激发一个振动能级中大部分的转动能级,这样才能得到足够强的信号,最终也只能得到振动态分辨的截面。研究分子与分子间的传能,如 $CO(a, v) + NO(X) \rightarrow CO(X) + NO(A/B, v')$,也需要用宽带激光来泵浦 $CO(a, v)$ 某一振动能级。如果采用其它方法使亚稳态反应物分子主要布居在最低的几个转动能级上,那么用窄带激光泵浦就有希望获得转动能态分辨的传能截面。例如使用高压电晕放电先在喷管中产生亚稳态,再经绝热膨胀形成强超声分子束(背压在 100 kPa 左右),即可将反应物转动态冷却下来。

如果测量亚稳态惰性气体原子(Rg^+)与分子的传能及反应截面,只需要一般的窄带激光(带宽 $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$)就行了。在分子束中惰性气体亚稳态通常是成对出现的,对 He 为 2^1S 和 2^3S ,对其余的气体为 3P_0 和 3P_2 。众所周知,亚稳态惰性气体原子的传能在传能研究中占有很大的比重,这方面的实验结果也有大量报道,但能得到态-态截面的却不多。另外, Rg^+ 和卤素、双卤素分子以及卤代烃的反应通常可以生成处于不同电子激发态的准分子^[14],实验中得到了不同电子态的分支比。反应的速率常数只有在某些特定情况下才能用参比法得到,在大部分情况下是找不到标准反应来作参考的。本文的方法非常适用于测量上述这些有惰性气体亚稳态 Rg^+ 参与的传能和反应过程的绝对截面。另外,亚稳态的碱土金属原子(如 Ca^3P , Ba^3D 等)与卤素、卤代烃^[15]及卤代芳烃的化学发光反应截面也可用这种方法测量。

致谢 作者之一的徐大东特别感谢中国科学院和德国马普学会交流协议提供的奖学金。C. Berg 帮助一起测量了图 3。

参 考 文 献

- 1 D. H. Stedman, D. W. Setser. Chemical applications of metastable argon atoms. III. Production of krypton and xenon metastable atoms. *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**: 3957
- 2 C. J. Tracy, R. C. Brindle, H. J. Oskar. Properties of metastable xenon atoms in afterglows produced in xenon and xenon-nitrogen mixtures. *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**: 4321
- 3 N. Sadeghi, D. W. Setser. Primary $N_2(B)$ vibrational distributions from excitation-transfer reactions between Kr (3P_2) or Xe (3P_2) atoms with N_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**: 44
- 4 J. BelBruno, J. Krenos. Formation of $N_2(B^3\Pi_u)$ in collisions between metastable Xe ($6s\ ^3P_{0,2}$) and $N_2(X^1\Sigma^+)$. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **74**: 430
- 5 T. Krumpelmann, Ch. Ottinger. Vibrational selective electronic energy transfer from metastable Xe atoms to N_2 and CO molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **140**: 142
- 6 T. Krumpelmann, Ch. Ottinger. Spin-orbit state selectivity in $Xe^+ + N_2$, CO electronic energy transfer. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 5245
- 7 W. Bohle, H. Geisen, T. Krumpelmann et al.. Absolute cross sections for the near-resonant electronic energy transfer reactions between metastable Xe atoms and N_2 molecules. *Chem. Phys.*, 1989, **133**: 313
- 8 Ch. Ottinger, A. F. Vilesov, D. D. Xu. High-resolution study of the luminescent electronic energy transfer reaction of $Xe(^3P_{0,2})$ with $^{14}N_2$ and $^{15}N_2$. *Chem. Phys.*, 1995, **192**: 49
- 9 L.-Y. C. Chiu, Y.-N. Chiu, T. Krumpelmann et al.. Selective population of the fine structure levels of $N_2(B, ^3\Pi_{1,0})$ in the excitation transfer between Xe (3P_J) and $N_2(X^1\Sigma^+)$. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **151**: 220
- 10 V. Aquilanti, R. Candori, F. Pirani et al.. On the interaction potentials for the electronic energy transfer reactions $Xe(^3P_{0,2}) + N_2(X) \rightarrow Xe(^1S_0) + N_2(B^3\Pi_u)$. *Chem. Phys.*, 1990, **142**: 47
- 11 V. Aquilanti, R. Candori, F. Pirani et al.. On the dynamics of the vibrationally selective electronic energy transfer from metastable xenon atoms to nitrogen molecules. *Chem. Phys.*, 1994, **187**: 171
- 12 R. Bachmann, X. Li, Ch. Ottinger et al.. Vibrational state-to-state collision-induced intramolecular energy transfer $N_2(A^3\Sigma^+, v'' \rightarrow B^3\Pi_u, v')$. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 8606
- 13 R. Bachmann, Ch. Ottinger, A. F. Vilesov. A new band system of nitrogen; observation of the $N_2(G^3\Delta, \rightarrow W^3\Delta_u)$. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 3262
- 14 N. Sadeghi, M. Cheaib, D. W. Setser. Comparison of the Ar (3P_2) and Ar (3P_0) reactions with chlorine and fluorine contained molecules: Propensity for ion-core conservation. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**: 219
- 15 韩克利, 何国钟, 楼南泉. 分子束技术研究 Ba 与 $CHCl_3, CCl_4$ 的反应. 化学学报, 1992, **50**: 521

Absolute Cross Sections for the Energy Transfer Reactions of $Xe(^3P_{0,2}) + N_2(X)$ Measured with Pulsed Laser Pumping

Xu Dadong Li Xuechu

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics,
 Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Ch. Ottinger A. F. Vilesov T. Winkler

(Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Bunsenstr. 10, D-37073 Göttingen, Germany)

Abstract In a beam-gas cell arrangement the absolute cross sections for the reactions of metastable $Xe(^3P_0)$ and $Xe(^3P_2)$ atoms with N_2 were measured by means of a pulsed laser pumping technique. The applicability of this experimental method in energy transfer and chemical reactions involving metastable atoms is briefly discussed.

Key words laser pumping, metastable state, electronic energy transfer, absolute cross section