

# CaOH 自由基 $A-X(100)-(000)$ 跃迁的激光 激发荧光光谱研究及其转动温度测量\*

朱 清 时

(中国科学院大连化学物理研究所)

李明光 张 一 王崇业

(中国科学院青海盐湖研究所)

## 提 要

本文报道了 CaOH 自由基  $A-X(100)-(000)$  跃迁的激光激发荧光光谱研究结果。对约 100 条转动谱线进行了归属,并用最小二乘方拟合得出  $A^2\Pi_{1/2}(100)$  态的  $B'=0.337097(10)$ ,  $D'=0.377(5)\times 10^{-6}$ ,  $P=-0.04039(2)\text{cm}^{-1}$ 。由这些转动谱线的相对强度还推导出 CaOH 自由基  $X^2\Sigma$  态的转动温度  $T_R=308\text{K}$ 。

研究分子的较高电子和振动态是分子物理和分子光谱学的重要问题之一。激光光谱技术为这些研究提供了强有力的工具。文献[1]用氩气运载流动金属蒸汽系统和激光激发荧光光谱技术研究了 CaOH 自由基的  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+(000)-(000)$  跃迁,给出了 CaOH 自由基基态  $X^2\Sigma^+(000)$  和电子激发态  $A^2\Pi(000)$  的分子常数。本文报道了对这个自由基  $A^2\Pi_{1/2}-X^2\Sigma^+(100)-(000)$  跃迁的研究结果,给出了  $A^2\Pi_{1/2}(100)$  态的分子常数和 CaOH 自由基在这种流动反应系统中的转动温度。

## 一、实验方法

我们建造了一个与文献[1]中相似的惰性气体运载流动金属蒸汽系统。坩埚中的金属钙被电阻丝加热,其蒸汽由氩气携带从上方的小孔冲出,绝热膨胀后降温,然后与水蒸气相遇,反应生成 CaOH 自由基并发出化学荧光。通过监测化学荧光可得知 CaOH 的浓度和纯度。用一台 SP380A 环型染料激光器作激发光源,进行激光激发荧光光谱观测。分辨率受多普勒加宽限制,约  $0.02\text{cm}^{-1}$ 。用同时测得的  $I_2$  激光激发荧光光谱作标准,按标准图谱<sup>[2]</sup>估算出跃迁频率的绝对值。所有数据在一台 LSI-11/23 计算机上进行最小二乘方拟合。

## 二、光谱和分子常数

CaOH  $A^2\Pi_{1/2}(100)-X^2\Sigma^+(000)$  跃迁包含 6 个转动支,其跃迁强度比可算出是  $P_1(J)$ :

收稿日期: 1984 年 5 月 21 日; 收到修改稿日期: 1985 年 3 月 19 日

\* 本文曾在 1983 年广州国际激光会议上报告。

$Q_1(J):R_1(J):P_{12}(J):Q_{12}(J):R_{12}(J)=1:2:1:1:2:1$ 。其中  $P_1(J)$  和  $Q_{12}(J-1)$ ,  $R_{12}(J)$  和  $Q_1(J+1)$  重迭, 我们的实验装置的分辨率尚不能分辨开上述重迭。我们观测了  $Q_1$ ,  $P_1$  和  $R_1$  三个转动支的共约 100 个跃迁(见表 1), 其光谱如图 1 所示。使用 P-R 分离方法<sup>[3]</sup> 推算出其量子数  $J$  值, 给出它们的归属。

表 1 CaOH A-X(100)-(000) 跃迁的转动线

Table 1 Rotational lines of CaOH A-X(100)-(000) transition

$J$	$Q_1(J)$		$P_1(J)$		$R_1(J)$	
	$V_{obs.}$	$V_{o-c}$	$V_{obs.}$	$V_{o-c}$	$V_{obs.}$	$V_{o-c}$
1.5	16586.69	0.00				
2.5	87.02	0.00				
3.5	87.36	-0.01				
4.5	87.70	-0.01	16584.85	0.00		
5.5	88.03	0.00	84.57	-0.01		
6.5	88.38	0.00	84.29	-0.01		
7.5	88.73	0.01	84.01	0.00		
8.5	89.08	0.02	83.74	0.00		
9.5	89.46	0.01	83.47	0.01		
10.5	89.84	0.00	83.21	0.01	16598.09	0.01
11.5	90.22	0.00	82.96	0.00	99.19	0.02
12.5	90.61	0.00	82.72	0.00	16600.30	0.03
13.5	90.99	0.01	82.49	-0.01	01.39	0.01
14.5	91.40	0.00	82.25	-0.01	02.51	0.02
15.5	91.81	-0.01	82.02	-0.01	03.63	0.03
16.5	92.23	-0.02	81.80	-0.01	04.74	0.01
17.5	92.63	-0.01	81.59	-0.02	05.88	0.03
18.5	93.05	-0.01	81.36	0.00	06.98	-0.01
19.5	93.47	0.00	81.15	0.00	08.14	0.01
20.5	93.91	-0.01	80.94	0.01	09.30	0.03
21.5	94.35	-0.01	80.74	0.01	10.43	0.01
22.5	94.80	-0.01	80.55	0.01	11.56	-0.02
23.5	95.24	0.00	80.38	0.00	12.73	-0.01
24.5	95.69	0.01	80.20	0.00	13.89	-0.01
25.5	96.15	0.01	80.02	0.01	15.07	0.00
26.5	96.62	0.01	79.85	0.01	16.22	-0.03
27.5	97.10	0.01	79.69	0.01	17.42	-0.01
28.5	97.59	0.00	79.55	-0.01	18.62	0.00
29.5	98.08	0.00	79.38	0.01	19.80	-0.01
30.5	98.57	0.00	79.26	-0.01	20.99	-0.01
31.5	99.07	0.00	79.10	0.01	22.18	-0.02
32.5	99.59	-0.01	78.98	-0.01	23.39	-0.02
33.5			78.84	0.01	24.62	0.00
34.5			78.73	-0.01	25.89	0.05
35.5			78.61	0.00	27.05	-0.01
36.5			78.52	-0.02	28.25	-0.03
37.5			78.39	0.00	29.50	-0.01
38.5			78.29	0.00	30.74	0.00
39.5			78.19	0.01	31.99	0.01
40.5					33.23	0.00

在洪德情形(a)时,  $^2\Pi_{1/2}$  态的能级公式是:

$$F_{1c} = T_v - A_{v/2} + B'_v(1/2)J(J+1) - D'_v(1/2)J^2(J+1)^2 - (P_{v/2})(J+1/2),$$

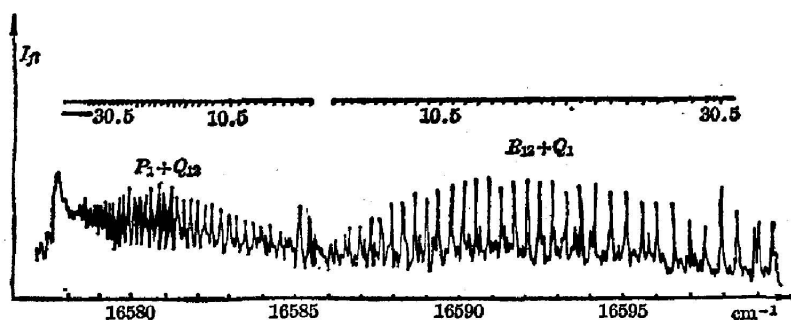
$$F_{1d}(J) = T_v - A_{v/2} + B'_v(1/2)J(J+1) - D'_v(1/2)J^2(J+1)^2 + (P_{v/2})\left(J + \frac{1}{2}\right),$$

$$F_{2c} = F_{2d} = T_v + A_{v/2} + B'_v(3/2)J(J+1) - D'_v(3/2)J^2(J+1)^2,$$

在洪德情形(b)时, 态的能级公式是:

$$F_1(N) = B''_v N(N+1) - D''_v N^2(N+1)^2 + (\gamma_{v/2})N,$$

$$F_2(N) = B''_v N(N+1) - D''_v N^2(N+1)^2 - (\gamma_{v/2})(N+1),$$

图1 CaOH 自由基  $A-X(100)-(000)$  跃迁的激光激发荧光光谱Fig. 1 Laser excitation fluorescence spectra of  $A-X(100)-(000)$  transition of CaOH radicals

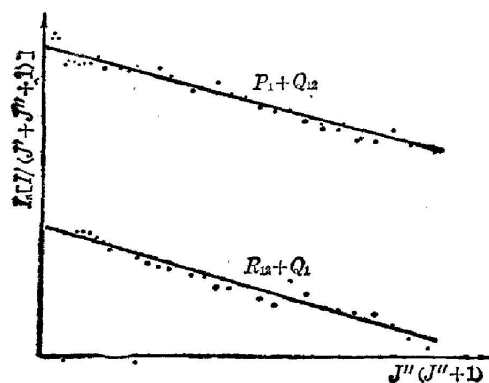
使用这些公式和一个非线性最小二乘方拟合程序,对观测到的这约 100 条线进行拟合,得出  $A^2\Pi_{1/2}(100)$  态的  $B' = 0.337097(10)$ ,  $D' = 0.377(5) \times 10^{-6}$  和  $P' = -0.04039(2) \text{ cm}^{-1}$ 。与文献[1]中得出的  $A^2\Pi_{1/2}(000)$  态的  $B' = 0.339796(8) \text{ cm}^{-1}$  比较,  $B'$  值减小约 0.8%,说明分子的转动惯量在 (100) 态上增加 0.8%。这是在对称伸缩振动中分子的平衡距离  $r_e$  伸长的结果。

### 三、CaOH 自由基的转动温度

火焰中 CaOH( $X^2\Sigma$ ) 的转动温度  $T_R$  可由  $A^2\Pi-X^2\Sigma$  跃迁某一转动支各条线的相对强度求出。在激光激发荧光光谱中,每条谱线的强度等于相应的吸收强度:

$$I = \frac{C_{\text{abs}} \nu}{Q_r} (J' + J'' + 1) e^{-[G + B'' J''(J''+1) \frac{Kc}{kT}]}$$

式中  $C_{\text{abs}}$  是一比例常数,  $Q_r$  是配分函数,  $J'$  和  $J''$  分别是上下态中的转动能级值,  $B''$  是下态的转动常数,  $G$  在  $X^2\Sigma$  态中仅为振动能级值。由此可得:

图2 CaOH 自由基  $A-X$  跃迁的转动线相对强度与量子数的关系Fig. 2 Relative intensities of the rotational lines of CaOH  $A-X$  transition as a function of the number of quanta

$$\ln[I/(J'+J''+1)] = C - B''J''(J''+1) \frac{hc}{kT}$$

这里  $C$  是所有常数项的总体, 包括  $e^{-G}$ 。

图 2 是  $P_{12}+Q_{12}$  和  $R_{12}+Q_{12}$  两个转动支的  $\ln[I/(J'+J''+1)] - B''J''(J''+1)$  关系图。其斜率分别给出  $\text{CaOH}(X^2\Sigma)$  的转动温度 313 K 和 303 K, 十分接近。因此估计  $\text{CaOH}(X^2\Sigma)$  的转动温度约为 308 K。它与由谱线的多普勒宽度估计的数值十分接近, 说明它的转动温度和平动温度基本相同。

火焰中反应自由基温度的测量对于反应动力学和工程技术都有重要的意义。利用这种激光激发荧光光谱技术可以对燃烧过程进行无扰动、高灵敏度的和空间-时间分辨测量, 无疑具有极大的优越性。

### 参 考 文 献

- [1] R. C. Hilborn, *et al.*; *J. Molec. Spectrosc.*, 1983, **97**, No. 1 (Jan), 73.  
 [2] S. Gerstenkorn, P. Luc; *Atlas de Spectra la Molecule de l'loge*, (Laboratoire Aime-Cotton, CNRS II 9140 Orsay, France).  
 [3] R. W. Field *et al.*; *J. Molec. Spectrosc.*, 1975, **57**, No. 1 (Jul), 107.

## Laser excitation fluorescence spectroscopy of $A-X(100)-(000)$ transitions of $\text{CaOH}$ radicals and measurement of their rotational temperature

ZHU QINGSHI

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

LI MINGGANG ZHANG YI AND WANG CHONYE

(Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica)

(Received 21 May 1984; revised 19 March 1985)

### Abstract

The laser excitation fluorescence spectra of  $\text{CaOH } A-X(100)-(000)$  transitions were investigated. The assignments were made, and the molecular constants of  $A^2\Pi_{1/2}(100)$  state were derived by least-squares fitting to be  $B' = 0.337097(10)$ ,  $D' = 0.377(5) \times 10^{-6}$ , and  $P = -0.04039(2)\text{cm}^{-1}$ . The rotational temperature of  $\text{CaOH}$  was also derived from the relative intensities of the rotational lines to be  $T_R = 308\text{ K}$ .