

# 用二极管激光探测法研究分子的动力学过程

蔡继业 汪晨熙 刘颂豪

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

Jin O'Neill George Flynn

(美国哥伦比亚大学辐射实验室)

## 提 要

本文介绍用二极管激光探测法研究分子的光解、碰撞、化学反应及能量转移等动力学过程。以高速原子和分子的碰撞过程为例进行了介绍。

二极管激光探测法的分辨率比传统的红外荧光法提高一万倍,速率提高十倍,且灵敏度也较高。即使在有许多分子和众多量子态存在的情况下,该方法也能抓住待测分子或待测态,得到清楚的结果。目前可在 $3\sim 30\ \mu\text{m}$ 的范围内适用。

关键词: 二极管激光探测法; 振动量子; 速率常数。

## 一、引 言

从1982年逐步发展并形成了一种二极管激光探测法。该方法能用来研究分子的光解、碰撞过程和化学反应等。目前已进行了快速原子( $\text{H}^*$ ,  $\text{D}^*$ 和 $\text{Hg}^*$ 等)与 $\text{CO}_2$ 分子的碰撞过程<sup>[1, 2, 3, 8]</sup>, 丙酮酸( $\text{CH}_3\text{COCOOH}$ )的光解<sup>[6]</sup>, 分子内和分子间的 $V-V$ 能量转移<sup>[7]</sup>等研究。

激光诱导红外荧光探测技术(LIF), 是研究分子的动力学过程的一种很有用的方法, 但分辨率较低(约 $30\ \text{cm}^{-1}$ ), 且无法探测自发发射系数小的振动态, 在红外光谱区, 这个问题很严重。CARS光谱探测法, 是较少约束的, 可是灵敏度较低。此外, 这两种方法都不能提供一个给定激发态在激发脉冲后能级粒子数的完全的时间演变过程。

下面以快速原子( $\text{H}^*$ ,  $\text{D}^*$ )与分子( $\text{CO}_2$ )的碰撞过程为例来介绍二极管激光探测法。

## 二、实 验

实验装置如图1所示。实验分成二极管激光波长定标及瞬态信号接收两个部分。用锁相放大器系统进行波长定标, 如图2所示。定标后, 用准分子激光(193 nm)光解 $\text{H}_2\text{S}$ 或 $\text{D}_2\text{S}$ , 产生平动热的氢原子 $\text{H}^*$ 或氘原子 $\text{D}^*$ 。 $\text{D}^*$ (或 $\text{H}^*$ )与 $\text{CO}_2$ 碰撞, 将 $\text{CO}_2$ 激发到高能级。用可调谐的二极管激光器检测 $\text{CO}_2$ 分子在与快速原子碰撞后的时间分辨的吸收信号。

二极管激光器可以通过以下吸收跃迁探测 $\text{CO}_2$ 的任一振动能级

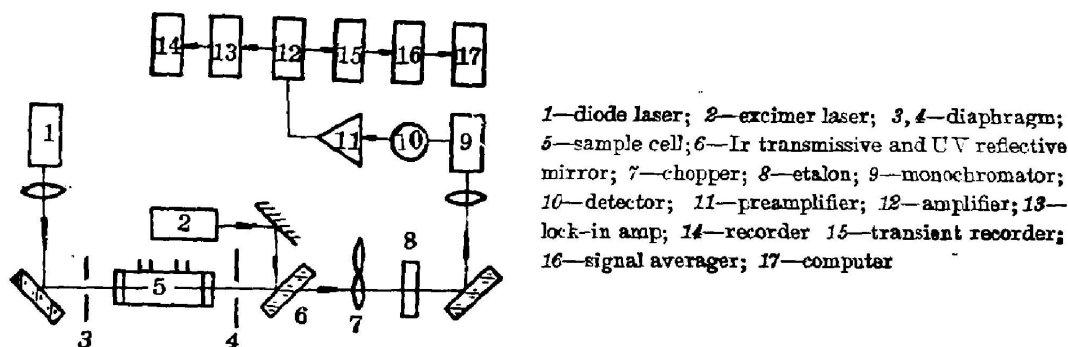


Fig. 1 Experimental apparatus

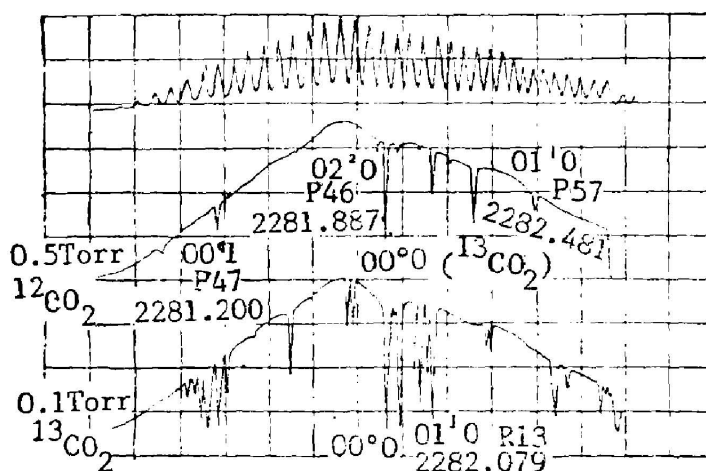
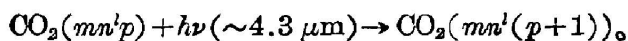
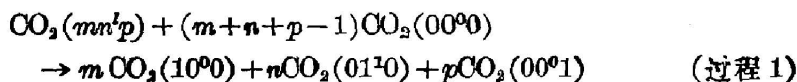


Fig. 2 Wavelength calibration. The length of sample cell is 2 m. The top trace shows diode laser power transmitted through a germanium etalon. The middle trace shows diode laser absorption when the sample cell is filled with 0.5 Torr  $^{12}\text{CO}_2$ . The bottom trace shows diode laser absorption when the sample cell is filled with 0.1 Torr  $^{13}\text{CO}_2$ .



这里,  $m, n, l, p$  是  $\text{CO}_2$  的量子数,  $\nu$  是二极管激光器的辐射频率。可以看出, 所有的跃迁都含有  $00^0 0 \rightarrow 00^0 1$  跃迁, 而  $\text{CO}_2$  反对称振动的红外吸收系数很强, 波长都在  $4.3 \mu\text{m}$  附近  $100 \text{ cm}^{-1}$  的范围内。即使象对称振动, 弯曲振动这些吸收系数非常小的振动能级, 也能用此方法很容易地探测到。

组合激发态 ( $mn'l p$ ) 将通过一系列的碰撞分解为基频振动能级



产生一稳定态振动能量分布:  $m$  量子  $10^0 0$ ,  $n$  量子  $01^1 0$ ,  $p$  量子  $00^0 1$ 。这些能级的粒子数可直接通过二极管激光器测量跃迁  $01^1 0 \rightarrow 01^1 1$ ,  $10^0 0 \leftarrow 10^0 1$  和  $00^0 1 \rightarrow 00^0 2$  得到。

用二极管激光器探测  $\text{CO}_2$  某振动能级的过程如下: 先将激光经样品池, 探测器, 瞬态

记录仪、信号积分器,测量透过纯  $\text{CO}_2$  气体不同压强时的激光强度。由吸收定律

$$I_{BL} = I_0 e^{-\alpha L P}$$

可得到  $I_{BL}$  与  $P$  之间的线性关系(表 1)。

Table 1 Absorption calibration for the  $01^1_1, P(29)$  transition

$\text{CO}_2$ Pressure (Torr)	Diode intensity ( $\times 10^{-2}$ Volt)	$\ln I_{BL}$	$\text{CO}_2$ Pressure (Torr)	Diode intensity ( $\times 10^{-2}$ Volt)	$\ln I_{BL}$
0.000	251	5.5255	0.250	155	5.0434
0.050	247	5.5094	0.500	98	4.5850
0.100	239	5.4765	0.750	67	4.2047
0.125	220	5.2936	1.000	55	4.0073

1. The length of the cell  $L=6$  cm;
2. A least square fit of the data gives;

$$\ln I_{BL} = 5.55 - 1.68 P.$$

$$\ln I_{BL} = 5.55 - 1.68 P. \quad (1)$$

这里,  $I_{BL}$  是探测器测得的二极管激光强度;  $I_0$  是  $\text{CO}_2$  压强的零时的激光强度;  $\alpha$  为  $\text{CO}_2$  的该能级吸收系数;  $L$  为样品池长度;  $P$  为  $\text{CO}_2$  压强。

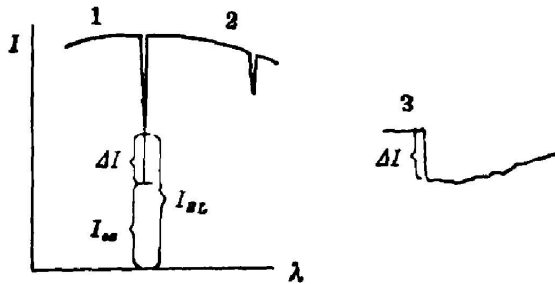


Fig. 3 The intensity relation of  $L_{BL}$ ,  $I_{ex}$  and  $I$   
1—absorption peak; 2—diode laser intensity; 3—time resolved signal after excitation by excimer laser pulse

$\text{CO}_2$  被  $\text{D}^*$  或  $\text{H}^*$  原子碰撞后,由于激发态粒子增多,  $\text{CO}_2$  对激光的吸收增强。设这时探测器测得激光的强度为  $I_{ex}$ , 根据公式(2)求得  $\text{CO}_2$  气体该振动激发态的“等效压强”  $P_{ex}$ :

$$\ln I_{ex} = 5.55 - 1.68 P_{ex},$$

其中  $I_{ex} = I_{BL} - \Delta I$ ,  $\Delta I$  是瞬态吸收信号的振幅如图 3 所示。

由  $P_{ex}$  可求得该能级被激发的粒子数  $N_{ex}$ ;

$$N_{ex} = g P_{ex} \cdot N_{mol} \cdot \nabla \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (2)$$

式中  $g$  是该能级简并度;  $\nabla$  是激光通过样品池的体积 ( $\text{cm}^3$ );  $E_i$  为该能级的能量,  $N_{mol}$  是该能级平衡状态下单位体积单位压强下的分子数。该能级在激发后“压强”的变化量  $\Delta P$  和相应的粒子数增加量  $\Delta N$  为

$$\Delta P = P_{ex} - P_0 = -\frac{1}{2L} \ln \left( 1 - \frac{\Delta I}{I_{BL}} \right), \quad (3)$$

$$\Delta N = g (P_{ex} - P_0) N_{mol} \cdot V \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (4)$$

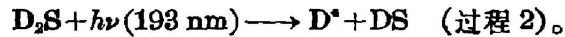
这里  $P_0$  是  $\text{CO}_2$  未激发时的压力。

通过时间分辨的激光诱导荧光实验,可确定热  $\text{D}^*$  原子与其它粒子碰撞的衰减速率  $\tau$ 。这时样品池与探测器垂直方向放置,荧光通过样品池侧面窗口发射,经过  $4 \sim 5 \mu\text{m}$  的滤光片,用响应时间为  $0.1 \mu\text{s}$  的 AuGe 探测器探测。

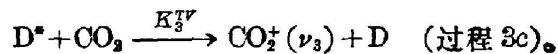
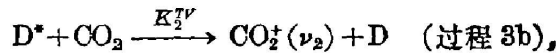
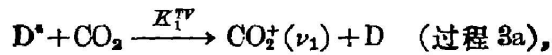
以上实验所用的样品纯度  $\text{H}_2\text{S}$  (99.5%),  $\text{CO}_2$  (99.995%),  $^{13}\text{CO}_2$  (99%),  $\text{D}_2\text{S}$  (99.5%)。

### 三、动力学过程

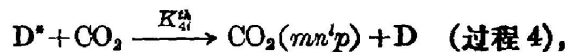
下述的动力学过程用来描述  $T-V$  能量转移过程。准分子激光光解  $D_2S$  的过程是



热  $D^*$  原子与  $CO_2$  分子碰撞, 通过  $T-V/R$  能量转移过程激发  $CO_2$  分子各个振动模式  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ :



总的说来,  $D^*$  为下列过程淬灭:



这里  $K_1^{TV}, K_2^{TV}, K_3^{TV}$  为激发  $CO_2$  的  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  振动模的速率常数;  $K_4^{QA}$  和  $K_5^{QA}$  是将  $D^*$  冷却到激发  $CO_2$  的阈值以下的速率常数。  $K_4^{QA}$  包括过程 3a~3c, 如果这些过程将  $D^*$  冷却到阈值以下的话。  $N_{\nu_i}$  表示  $CO_2$  的任何具有至少一个  $\nu_i$  的振动激发的量子, 这里  $i$  等于 1, 2, 3。  $D_2S^*$  表示振动, 转动, 平动激发的  $D_2S$ 。

以  $[D^*]_0$  表示初始条件, 即  $[D^*]$  刚产生时的浓度, 则  $[D^*]$  与时间  $t$  的关系是:

$$[D^*] = [D^*]_0 e^{-\gamma_i t}, \quad (5)$$

$$[N_{\nu_i}] = \frac{K_i^{TV} [CO_2] [D^*]_0}{\gamma_i} (1 - e^{-\gamma_i t}). \quad (6)$$

这里方括号表示该种物质的数量;

$\gamma_i = K_4^{QA} [CO_2] + K_5^{QA} [D_2S]$  表示  $D^*$  对于  $CO_2$  第  $i$  个振动模式冷却的速率;  $K_i^{TV}$  是产生  $CO_2$  的  $\nu_i$  量子的平均速率常数。

以  $CO_2$  的  $\nu_3$  振动模为例。当时间  $t \gg \gamma_3^{-1}$  的条件下,  $N_{\nu_3}$  可简化为

$$K_3^{TV} [CO_2] = \gamma_3 [N_{\nu_3}] / [D^*]_0, \quad (7)$$

$$\frac{[D^*]_0}{[N_{\nu_3}]} = \frac{K_4^{QA}}{K_3^{TV}} + \frac{K_5^{QA} [D_2S]}{K_3^{TV} [CO_2]}. \quad (8)$$

在公式(8)、(9)中, 准分子激光产生的  $[D^*]_0$  可由公式求出:

$$[D^*]_0 = \frac{E_{sp}}{E_{ph}} (1 - e^{-\alpha_{D_2S} P_{D_2S} L}), \quad (9)$$

式中  $E_{sp}$  为进入样品池的准分子激光单脉冲能量,  $E_{ph}$  为每个光子的能量, 这里为  $1.0293 \times 10^{-18}$  mJ。已知  $D_2S$  对 193 nm 激光的吸收系数  $\alpha_{D_2S} = 0.211 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ , 则由  $D_2S$  的分压力  $P_{D_2S}$ , 样品池长  $L$ , 即可算得  $[D^*]_0$  的数值。  $[N_{\nu_i}]$  可从时间分辨的瞬时吸收信号得到,  $CO_2$  的压力是已知的;  $\gamma_3$  由荧光实验测得, 为荧光的上升时间速率。因此由(8)式可算得  $K_3^{TV}$ 。在(9)式中, 如改变  $D_2S$  与  $CO_2$  的分子浓度比  $\frac{[D_2S]}{[CO_2]}$ , 可得到  $\frac{[D^*]_0}{[N_{\nu_i}]}$  与  $\frac{[D_2S]}{[CO_2]}$  的线

性关系,从而可得到  $K_{43}^{l_h}$  与  $K_{53}^{l_h}$  的数据。

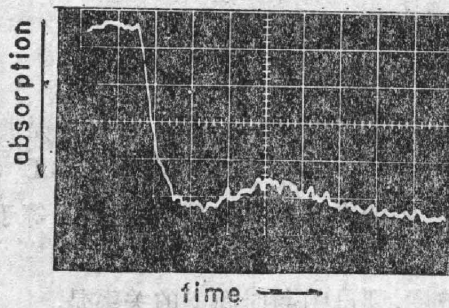
上述计算方法,可用来处理  $\nu_1$  和  $\nu_2$ 、 $\nu_3$  各振动模式的实验数据,得到定量的实验结果。

### 四、实验结果

对于振动激发的  $\text{CO}_2$ , 观察了其时间分辨的吸收光谱。以下面几个能级的信号为例作定性和定量的分析:



图 4(a)、(b) 是能级  $01^10$  P(29) 的信号, (a) 是在  $1\text{D}_2\text{S}:4\text{CO}_2$  的混合比下测得, (b) 是在  $20\text{D}_2\text{S}:1\text{CO}_2$  条件下测得。激光探测某个待测跃迁的上、下能级粒子数之差  $N_{mn^1p} - N_{mn^1(p+1)}$ , 决定该能级的绝对粒子数可用下式表示<sup>[4]</sup>:



(a)	
(b)	(c)
(d)	(e)

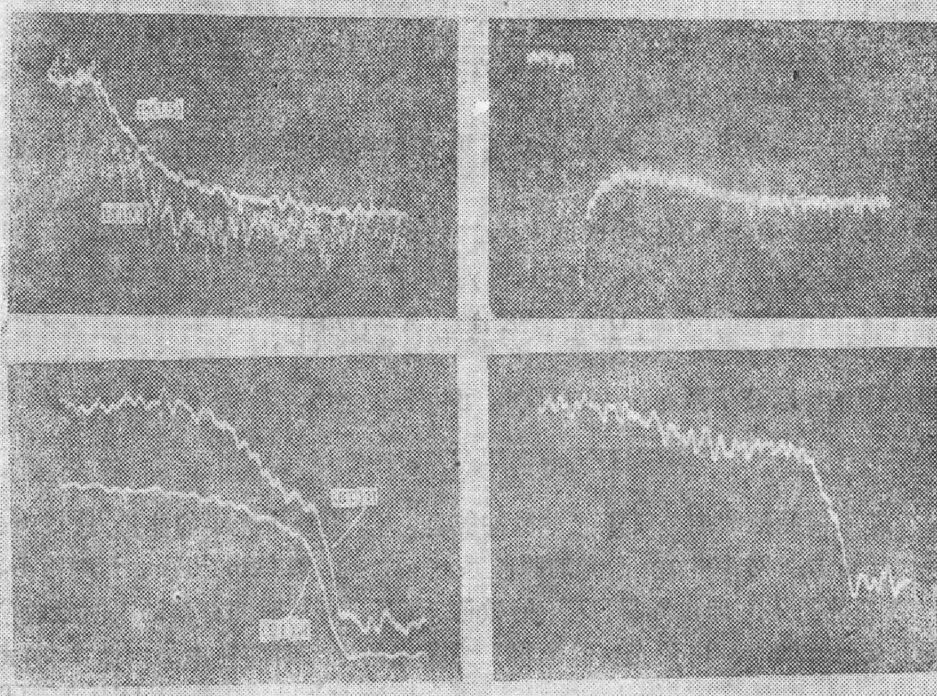


Fig. 4 Time-resolved absorption spectra

$$N_{mn'p} = \sum_{p'=p}^{\infty} (N_{mn'p'} - N_{mn'(p+1)})_0 \quad (10)$$

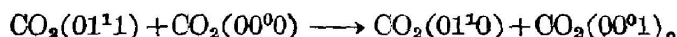
在本实验条件下,由于振动平衡过程(1),较高能级的粒子数比较低能级的粒子数小得多,所以观察到的吸收信号基本由较低能级粒子数决定。

从图 4(a)上可看到,信号的上升时间有两个指数,反映了两种过程。第一个过程是由  $D^*$  与  $CO_2$  碰撞后直接将  $CO_2$  激发至  $01^10$  能级,这个过程很快,探测器无法响应。第二个过程比较慢,这是由于  $D_2S$  光解产生的  $DS^+$ , 它与  $CO_2$  碰撞,并将  $CO_2$  激发,这点可以由改变  $D_2S$  与  $CO_2$  的混合比得到证明。当  $D_2S$  的比例逐步加大时,信号中第二个过程的振幅逐步加大。图 4(b)中,我们可以看到,在  $20D_2S:1CO_2$  的情形下,第二个过程的振幅已占有整个振幅的大部分。这就是过程



所以在实验中,为减少这个过程的影响,将气体比例中  $D_2S$  的部分减少。信号后面的部分是  $V-T$  转移过程,  $01^10$  能级的粒子逐步回到基态。

$00^01$  能级的信号则显示了不同的特点。因图 4(c)、(d)中,上面的信号是  $00^01$  能级,下面的信号是  $01^11$  能级。通过不同气压条件下的测试。 $00^01$  能级快的上升时间部分是随着压力的下降而变慢的,而  $01^11$  能级的快的上升时间部分不随压力而变化。这是由于  $01^11$  能级的粒子数直接来自  $D^*$  对  $CO_2$  的碰撞激发。而  $00^01P(15)$  能级的粒子数主要来自共振能量转移过程诸如:



从图 4(c)、(d)中,可以看出,在  $0.5$  Torr 压力下,  $00^01$  的上升时间与  $01^11$  的上升时间都是很快的,而在  $0.075$  Torr 情形下,  $01^11$  的上升时间仍然很快,超出探测器的响应时间 ( $0.5\mu s$ ),而  $00^01$  能级的上升时间则明显的减慢了。

图 4(e) 是  $03^30 R(18)$  的信号,它有一个快的上升时间,这是由于  $D^*$  与  $CO_2$  碰撞,直接将  $CO_2$  激发,接着的下降部分有两个过程,快的下降部分是由于过程



所致。慢的下降部分是由于在  $CO_2$  弯曲振动模内稳定态弛豫过程<sup>[5]</sup>所致。

各个振动能级粒子数的定量测量,可通过测量各能级的时间分辨吸收信号的振幅获得。根据公式(2)~(10)进行计算所得  $00^01P(15)$  能级的振动量子计算结果列于表 2 中,按同样的方法进行其他能级的计算。

Table 2 Vibrational quantum counting results  $CO_2(00^01)P(15)$

Mixture( $D_2S:CO_2$ )	Total Pressure(Torr)	$\frac{N_{00^01}}{[D^*]_0}$	$K_3^0 P$ ( $ms^{-1}Torr^{-1}$ )	$\sigma\sigma_3^0(\text{\AA}^2)$
1:30	0.5	$0.14 \pm 0.04$	$2.4 \times 10^3$	0.51
1:20	0.5	$0.12 \pm 0.04$	$2.4 \times 10^3$	0.53
1:4	0.5	$0.06 \pm 0.02$	$2.9 \times 10^3$	0.62
10:1	0.6	$0.003 \pm 0.001$	$4.1 \times 10^3$	0.88
20:1	0.6	$0.001 \pm 0.001$	$4.2 \times 10^3$	0.92

1. The length of the cell  $L=43$  cm;

2. This table was obtained from the amplitudes of transient signals, the values of  $D_0^*$  were measure in the same conditions and the calculation was made by using formulas (2)~(10).

为了得到  $D^*$  的衰减速率  $\gamma_3$ , 也测量了时间分辨的荧光, 此荧光包括所有  $4.3\mu\text{m}$  左右的跃迁, 如  $01^11 \rightarrow 01^10$ ,  $10^01 \rightarrow 10^00$ ,  $00^01 \rightarrow 00^00$  等等, 这些实验都是在  $20\text{mTorr}$  至  $200\text{mTorr}$  的压力范围内进行的。在更高的压力时, 由于其速率太快, 超出了探测器 (AuGe) 的上升时间 ( $0.1\mu\text{s}$ )。为减少  $DS^+$  的影响, 将气压比变为  $1D_2S:30CO_2$ , 在此气压比下, 可测得  $[N_{\nu_3}]/[D^*]_0 = 0.134$ 。将荧光信号的上升时间用最小二乘方拟合后, 可得到  $D^*$  的衰减速率  $\gamma_3 = (1.75 \pm 0.23) \times 10^4 (\text{ms} \cdot \text{Torr})^{-1}$ 。再改变  $D_2S:CO_2$  的气压比为  $1:2, 1:4, 1:8, 1:20$  即得到表 2 所示的  $[N_{\nu_3}]/[D^*]_0$  值, 然后由公式 (8) 将不同的  $[N_{\nu_3}]/[D^*]_0$  和  $[D_2S]/[CO_2]$  的值代入, 可得到

$$\begin{aligned} [D^*]_0/[N_{\nu_3}] &= (K_{43}^{1A}/K_{43}^{TV}) + (K_{53}^{1A}[D_2S]/K_{53}^{TV}[CO_2]) \\ &= (4.9 \pm 2.5) + (47.3 \pm 12.3)([D_2S]/[CO_2]) \end{aligned}$$

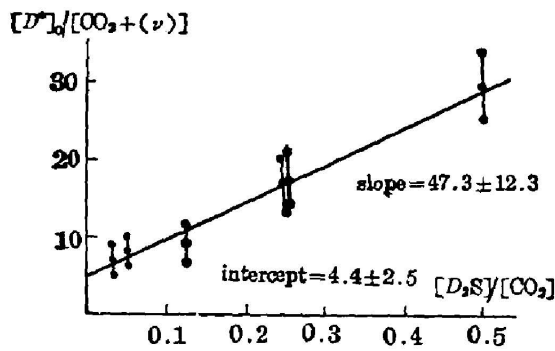


Fig. 5 Experimental values of  $[D^*]_0/N_{\nu_3}$  vs. the mole fraction of  $[D_2S]/[CO_2]$

见图 5 所示。

由此可算得  $CO_2(\nu_3)00^01$  能级的平均激发速率常数

$$\begin{aligned} K_{43}^{TV} &= \frac{\gamma_3}{[CO_2]} \cdot \frac{[N_{\nu_3}]}{[D^*]_0} \\ &= (2.35 \pm 0.91) \times 10^3 (\text{ms} \cdot \text{Torr})^{-1} \\ K_{43}^{1A} &= 1.44 \times 10^4 (\text{ms} \cdot \text{Torr})^{-1} \\ K_{53}^{1A} &= 1.38 \times 10^5 (\text{ms} \cdot \text{Torr})^{-1} \end{aligned}$$

在本实验条件下,  $D^*$ 、 $H^*$  与  $CO_2$  分子的  $\nu_3$  模,  $T-V$  转移的反应截面  $\pi\sigma_3^2$  与平均速度、粒子数、速率常数的关系为:

$$K_{43}^{TV} = \pi\sigma_3^2 \bar{u} N, \quad (11)$$

$(\text{ms} \cdot \text{Torr})^{-1}$  在这个公式里  $\bar{u}$  是  $D^*$  的平均平动速度,  $\bar{u} = 1.44 \times 10^6 (\text{cm/s})$  单位体积单位压力的分子数  $N = 3.2 \times 10^{16} (\text{cm}^3 \cdot \text{Torr})^{-1}$  可以算得  $\pi\sigma_3^2 = 0.51 \text{ \AA}^2$ 。

在不同混合比  $CO_2:D_2S$  为  $30:1, 20:1$  和  $2:1$  下,  $\pi\sigma^2$  从  $0.51 \text{ \AA}^2$  增加至  $0.92 \text{ \AA}^2$ 。

用同样的方法对  $CO_2$  的  $\nu_2$  弯曲振动模进行计算,  $D^*$  原子在  $\nu_2$  模产生的振动量子是  $\nu_3$  模的 8 倍。所以  $K_{43}^{TV}$  和反应截面也是  $\nu_3$  模的 8 倍。在用  $H^*$  与  $CO_2$  碰撞时,  $\nu_2$  模是  $\nu_3$  模的 3.5 倍。这是由于  $T-V$  激发时, 跃迁几率依赖于质量所致<sup>[3]</sup>。 $CO_2$  及  $D_2S$  的气体动力学碰撞截面约为  $\pi\sigma^2 = 30 \text{ \AA}^2$ 。在  $D^*$  原子的平均速率为  $\bar{u} = 1.44 \times 10^6 \text{ cm/s}$  时, 对  $CO_2$  的  $\nu_3$  模的  $T-V$  激发的几率约为  $10^{-2}$ , 而对  $\nu_2$  模约为  $8 \times 10^{-2}$ 。由气体动力学碰撞速率  $Z = \pi\sigma^2 \bar{u} N = 13.8 \times 10^4 (\text{ms} \cdot \text{Torr})^{-1}$ , 可得到:

1.  $\frac{Z}{K_{53}^{1A}} = \frac{13.8 \times 10^4}{13.8 \times 10^4} = 1$ , 即每次  $D^*$  与  $D_2S$  碰撞都能将  $D^*$  冷却到激发  $CO_2(\nu_3)$  的阈值以下。

2.  $\frac{Z}{K_{43}^{1A}} = \frac{13.8 \times 10^4}{1.44 \times 10^4} \approx 10$ , 即 10 次  $D^*$  与  $CO_2$  分子碰撞可将  $D^*$  冷却到激发  $CO_2(\nu_3)$  的阈值以下。

3.  $\frac{Z}{K_{43}^{TV}} = \frac{13.8 \times 10^4}{2.4 \times 10^3} \approx 58$ , 即 58 次  $D^*$  与  $CO_2$  分子的气体动力学碰撞可产生一个

CO<sub>2</sub>(ν<sub>3</sub>)量子。

为了决定 01<sup>1</sup>1 组合振动态对 01<sup>1</sup>0 → 01<sup>1</sup>1 吸收信号的贡献, 也对 01<sup>1</sup>1 → 01<sup>1</sup>2 R(19) 跃迁进行了测量。测量在 0.05 至 2.0 Torr 的范围进行。在 1D<sub>2</sub>S:4CO<sub>2</sub> 混合比下实验得到  $\frac{N_{01^11}}{[D^*]} = 2.5 \times 10^{-3}$ 。这和 01<sup>1</sup>0 振动态在同样混合比下的值  $\frac{N_{01^10}}{[D^*]} = 0.48$  相比, 要小得多。因此, 01<sup>1</sup>1 态对 01<sup>1</sup>0 → 01<sup>1</sup>1 信号的贡献可忽略不计。因此, 本实验由较低能级的粒子数所作的振动量子计算是在实验的误差范围内的。

### 参 考 文 献

- [1] J. O. Chu *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, No. 4 (Feb), 2990~2997.
- [2] J. O. Chu *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, No. 12 (Dec), 5533~5546.
- [3] J. A. O'Neill *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, No. 1 (Jan), 50~58.
- [4] C. Dang, *et al.*; *Appl. Phys.*, 1982, **B27**, No. 3 (Mar), 145~151.
- [5] G. W. Flynn; *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, No. 11 (Nov), 334~341.
- [6] J. A. O'Neill and G. W. Flynn; *Laser Focus*, 1985, **21**, No. 6 (Jun), 136~142.
- [7] 蔡继业等;《量子电子学》, 1986, **3**, No. 2 (Jun), 127~132.
- [8] J. A. O'Neill *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, No. 7 (Oct), 4195~4197.

## Diode laser probing of dynamic processes of molecules

CAI JIYE, WANG CHENXI AND LIU SONGHAO

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

JIM O'NEILL GEORGE FLYNN

(Columbia Radiation Laboratory, Columbia University, U.S.A.)

(Received 7 November 1986; revised 25 May 1987)

### Abstract

This article presents an investigation on inelastic translation-vibration/rotation (*T-V/R*) energy exchange processes between hot atoms and CO<sub>2</sub> molecules in order to introduce a new technique—infrared diode laser probing which can be used to study molecular kinetic processes including photodissociations, collisions and chemical reactions.

This technique provides about 10,000 fold improvement in resolution over the previous technique (infrared fluorescence) used in kinetic studies. In addition, it has about a factor of 10 improvement in speed and sensitivity over the fluorescence method. It provides an almost unambiguous probe for a given molecule, or a specific state of a molecule in the presence of many other molecules or molecules distributed in hundreds of different quantum states.

**Key words:** diode laser probe method; vibrational quantum; rate constant.