$^{12}\text{CO}(A^1\Pi)$ 与 $^{13}\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ 电子传能 的多光子电离光谱研究

柯晋宝* 沙国河 张晓原 白吉玲 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

用双色共振多光子电离光谱 (REMPI) 方法, 在 77K 温度下对 $^{12}\text{CO}(A^1\Pi)$ 与 $^{13}\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ 之间的碰撞传能过程进行了研究。发现二者之间的电子能量转移很快, 并测量了其不同振动通道的速率, 得到 $^{12}\text{CO}(A^1\Pi)V=1, 2, 3$ 与 $^{13}\text{CO}(X^1\Sigma^+)V=0$ 之间的电子传能总截面分别为 $114 \pm 42, 22 \pm 4, 17 \pm 6 \text{ \AA}^2$, 还测量了产物的 A 分裂 Π^+ 和 Π^- 的布居比, 发现 Π^+ 布居总是多于 Π^- , 从激基复合物生成的观点对传能机理和 A 双重态布居的倾向性进行了讨论。

激发态分子电子能量的碰撞转移是近年来分子物理和激发态化学研究的一个重要方面, 它在许多光化学过程中作为一个中间步骤而起着重要的作用。

对 CO 的光谱及能级结构^[1]前人早已做过详细的研究, 但对于 CO 电子激发态的动力学行为研究不多。近十余年来发展极快的共振多光子电离光谱, 具有很高的灵敏度和光谱分辨率, 使我们不仅可以对电子传能过程的研究达到转动分辨, 而且能够辨别 A 双重性等精细结构。

Vikis^[2]用 Kr 共振灯将 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ 激发到 $A^1\Pi$ 的 $V=13$, 研究了在各种气体分子存在下的荧光猝灭速率, 但他们观测的只是 $\text{CO}(A)$ 的总猝灭速率, 而未能提供能量转移通道的信息。文献[3—6]报导了用双色共振多光子电离方法研究 $\text{CO}(A^1\Pi)$ 的转动弛豫, 测定了其转动弛豫截面。沙国河等^[7, 8]首次测定了 $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$ 和 $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ 间的碰撞电子能量转移的各个振动通道。实验表明决定传能的振动分支比的控制因素是过程的能量失配度, 而且还发现了 $\text{N}_2(a) - \text{N}_2(X)$ 之间快速的自传能过程。由于 CO 和 N_2 是等电子分子, 并具有相似的能级结构, 我们推测在 $\text{CO}(A^1\Pi)$ 与其基态分子 $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ 间也有很大的传能截面。本文用同位素标记方法研究了

E-E 传能过程, 测定了不同振动通道的传能截面, 发现 $^{13}\text{CO}(A^1\Pi)$ 分子的布居总有 $\Pi^+ > \Pi^-$ 的规律, 根据实验结果, 我们提出传能是通过中间生成激基复合物进行的。

实 验

1. 实验方法 图1表示了实验的基本原理。第一束激光通过双光子($2h\nu_1$)激发将 ^{12}CO 从基态系补到 $A^1\Pi$ 态的某一单一振转能级 $^{12}\text{CO}(A^1\Pi, V, J)$ (母态), 母分子与 $^{13}\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ 碰撞将电子激发能转移到 ^{13}CO (子态, 右箭头所示), 同时也有部分母分子发生了转动弛豫(左箭头所示)。第二束激光则将母分子和子分子共振激发到 B 态, 进而再吸收一个 ν_1 光子电离, 通过 $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ 的光谱可得到 $^{12}\text{CO}(A^1\Pi)$ 及 $^{13}\text{CO}(A^1\Pi)$ 分子的能级布居信息, 从而计算出相应的电子传能和转动弛豫截面。

实验装置已作过详细描述^[6]。用一台XeCl准分子激光器(Lambda Physik EMG200)同时泵浦两台染料激光器(Lambda Physik FL2002)。一台染料激光器输出的激光经过KDP晶体倍频, 输出的波长在270—300nm范围内可调, 脉冲能量为0.5—1mJ, 用作泵浦源, 激发 $\text{CO}(A^1\Pi - X^1\Sigma^+)$ 双光子跃迁。第二台染料激光器输出的波长在440—540nm范围内, 能量为0.1—0.5mJ, 用作探测光, 扫描 $\text{CO } B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ 跃迁的不同振动带。电离产生的离子用加有40—100V偏压的电极收集, 经微电流放大器放大, 再送入Boxcar平均放大, 信号最后用X-Y记录仪记录。

实验用的气体样品是由92% ^{13}CO 及8% ^{12}CO 组成。 ^{13}CO 是由上海化工研究院生产的 $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ 制得的。首先在高浓度 CaCl_2 溶液中将 $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ 转变为 $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$, 然后用过量的Zn粉与之混合, 加热至740—800°C就可生成 ^{13}CO 。这个方法非常适于实验室中制备少量 ^{13}CO 。

实验是在液氮温度下进行的, 这样有两个优点: (1)低温使微量大分子杂质冷凝, 从而大大降低了本底电离信号。(2)低温使 CO 基态分子布居在低 J 值的转动能级上, 使光谱简化。电离池是用不锈钢材料做成, 采用三套层结构, 外套层部分抽至高真空起保温作用, 在池子的中间部分放入液氮, 内层电离区就浸泡在液氮之中, 使气体的温度保持在77K。内层石英窗口用钢丝垫圈以保持低温下的真空密封。

2. 传能截面的计算 对于某一个振-转通道, 在一个激光脉冲时间内通过E-E传能生成的 $^{13}\text{CO}(A, V', J')$ 的数密度 $N_{^{13}\text{CO}^*(A, V', J')}$ 可用下式表示

$$N_{^{13}\text{CO}^*(A, V', J')} = P_{JJ'} \cdot N_{^{12}\text{CO}^*(A, V, J)} \cdot Z \cdot \tau_{\text{eff}}$$

上式中 $N_{^{12}\text{CO}^*(A, V, J)}$ 是母激发态分子的数密度, $P_{JJ'}$ 为对某一个振-转通道的碰撞传能几率, Z 为对在实验条件下一个分子的碰撞频率, τ_{eff} 定义为有效传能时间, 这个时间由两个因素所限定: 一是 $\text{CO}^*(A)$ 激发态的寿命, 它决定于辐射寿命 τ_R 和碰撞猝灭寿命 τ_C 。二是激光器的脉冲宽度 τ_L , 因为激光脉冲结束后由传能产生的任何 $^{13}\text{CO}^*(A)$ 皆不能被电离, 所以对实验的电离信号无贡献(在实验过程中, 两束激光具有同样的脉宽且同时到达电离池)。作为一级近似, τ_{eff} 可用下式求得

图1 碰撞诱导的 $^{12}\text{CO}(A)$ 的转动传能(左)和 $^{12}\text{CO}(A) \rightarrow ^{13}\text{CO}(A)$ (右)电子-振-转传能示意图

Fig.1 The diagram showing the collision induced rotational transfer of $^{12}\text{CO}(A)$ (left) and $^{12}\text{CO}(A) \rightarrow ^{13}\text{CO}(A)$ rovibronic energy transfer (right) processes

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_C} + \frac{1}{\tau_L}$$

严格说来, 由于在一个脉冲内激光强度和母激发态分子数密度都是时间的函数, 应该用卷积积分进行计算。但我们的数值计算表明, 用此简单公式计算的结果与精确卷积计算误差小于 10%^[4]。

CO(A) 的辐射寿命约为 10 ns (对 $V=1, 2, 3$ 各振动能级分别为 10.4, 9.4 和 9.0 ns), 实验中气体样品压力低于 10 Torr, 碰撞猝灭速率相对于 CO(A) 的自发辐射速率可忽略。激光器的脉宽 (FWHM) 为 10 ns。从上式计算 $\tau_{\text{eff}} \approx 5 \text{ ns}$, $Z \cdot \tau_{\text{eff}}$ 为一个脉冲时间内一个母激发态分子的平均碰撞次数。经计算在 $T=77 \text{ K}$, $p \leq 15 \text{ Torr}$ 时, $Z \cdot \tau_{\text{eff}} \leq 1$, 因此我们的实验是满足近单次碰撞条件的。

我们知道, 在双共振跃迁中, 光谱跃迁强度随两束激光的偏振性、跃迁支 (P, Q, R 等) 以及 J 值等变化。为使实验得到的电离信号只决定于激发态粒子的布居数而不受光谱跃迁强度的影响, 我们使第二束激光的强度足以使 CO(A) $\rightarrow$ CO(B) 的单光子跃迁饱和, 这样 B 和 A 能级布居具有以下简单关系:

$$N_B/N_A = g_B/g_A$$

$$g_B = 2J_B + 1 \quad g_A = 2J_A + 1 \quad J_B, J_A \text{ 分别为 } B \text{ 态和 } A \text{ 态转动能级的统计权重。}$$

从 B 态的电离是到达电离连续区的非共振过程, 在无自电离态的情况下, 波长的少量变化 ($\sim 1 \text{ nm}$) 不会导致电离截面的明显变化, 因此电离光谱中各转动线的峰高 $S(J)$ 正比于 B 态的转动布居, 即: $S(J) \propto N_B$ 。结合以上各式, 传能几率可表示为

$$P_{JJ'} = \frac{S_{J'}}{S_J} \cdot \frac{g_A^{J'}}{g_A^J} \cdot \frac{g_B^J}{g_B^{J'}} \cdot \frac{1}{Z} \cdot \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_C} + \frac{1}{\tau_L} \right)$$

我们测定 CO(A) $\rightarrow$ CO(B) 光谱中母线 (J) 和伴线 (J') 的峰高度 S_J 和 $S_{J'}$, 即可由上式计算得到碰撞传能几率。然后从 $P_{JJ'}$ 可计算绝对传能截面

$$\sigma_{JJ'} = P_{JJ'} \sigma_C$$

σ_C 为气动碰撞截面。对 CO/CO 碰撞分子 $\sigma_C = 31.2 \text{ \AA}^2$

实 验 结 果

(1) $^{12}\text{CO}(A) \rightarrow ^{13}\text{CO}(A)$ E-E 传能的 Π^+ 、 Π^- 倾向性规律

图 2 是一张典型的 CO 双色 REMPI 光谱。第一束激光调谐到 ^{12}CO 的 $X(V=0) \rightarrow A(V=1)$ 双光子跃迁的 $S(1)$ 线, 泵浦单一母激发态 $^{12}\text{CO}(A, V=1, J=3)$, 第二束激光则扫描 ^{12}CO 和 ^{13}CO 的 $A(V=1) \rightarrow B(V=0)$ 带, 图中 ^{12}CO 的 P_3, R_3 是两条强的母线, 其余是一些较弱的伴线。右边几支属于 ^{12}CO , 来源于母分子的转动弛豫, 而左边的伴线主要是属于 ^{13}CO , 它们是母分子向 ^{13}CO 碰撞电子传能的结果

我们仔细考察一下光谱中 ^{13}CO 转动线的强度分布, 它的极大值在 $J=4$, 这和 CO 在 77 K

图2 CO(A, V=1) → CO(B, V=0) 跃迁的双色 REMPI 光谱
光泵 泵浦线: S(1) X(0) → A(1)
Fig.2 Two-color REMPI spectrum of the CO (A, V=1) → CO (B, V=0) transition
pumping line, S(1) of X(0) → A(1)
band Pressure, 10Torr

的 Boltzmann 分布接近。从图中可以看到 R 支强度比 Q 支大很多。我们知道 $^1\Pi$ 态是二重简并的, 由于轨道和电子相互作用而分裂为 Π^+ 和 Π^- , 二者能量相差很小, 但具有

图3 表示 $X^1\Sigma^+ \xrightarrow{2h\nu_1} A^1\Pi \xrightarrow{h\nu_2} B^1\Sigma^+$ 跃迁的 Herzberg 图
Fig.3 The Herzberg diagram showing $X^1\Sigma^+ \xrightarrow{2h\nu_1} A^1\Pi \xrightarrow{h\nu_2} B^1\Sigma^+$ transition

不同的宇称, 从图 3 给出的 Herzberg 图可以看到图 2 光谱的 R 支和 P 支对应于 $A^1\Pi$ 态的 Π^+ 而 Q 支对应于 Π^- 。按上节公式计算从母态到 ^{13}CO 各转动能级的 E-E 传能截面, 其结果示于图 4。

图4 $^{13}\text{CO}(A, V=1, J=3) \rightarrow ^{13}\text{CO}(A, V'=1, J')$ 传能截面随 J' 的变化
Fig.4 The energy transfer cross sections of $^{13}\text{CO}(A, V=1, J=3) \rightarrow ^{13}\text{CO}(A, V'=1, J')$ as a function of J'

图5 传能产物 Π^+/Π^- 的布居比 “•”, V=1, “△”, V=2, “●”, V=3
Fig.5 Π^+/Π^- Population ratio of the energy transfer products for V=1 (•), V=2 (△) and V=3 (●) of $^{13}\text{CO}(A)$

我们分别泵浦了 $^{13}\text{CO}(A)$ 的 $V=1, 2, 3$ 等各个振动能级, 其中泵浦的线包括 S(0)、S(1)、S(2)、P(2)、P(3)、P(8)、Q(1)、O(4)、R(7) 等。当泵浦 S、Q 和 O 支时得到 Π^+ 母态, 当泵浦 P 和 R 支时得到 Π^- 母态, 但无论母态是 Π^+ 或 Π^- , 其传能产物 $^{13}\text{CO}(A)$ 的布居都有 $\Pi^+ > \Pi^-$ 的规律。图 5 中示出实验得到的在 $V=1, 2, 3$ 和不同 J' 值的 $\sigma_{\Pi^+}/\sigma_{\Pi^-}$ 比值, 此值都大于 1。

假若按统计分布, 由于 Π^+ 与 Π^- 能量差别很小 ($< 0.1 \text{ cm}^{-1}$), 二者的比值应该是 1, 此种非统计的倾向性反映了过程动力学的内在特性, 我们将在下节讨论。

(2) $^{12}\text{CO}(A) \rightarrow ^{13}\text{CO}(A)$ 的不同振动通道的 E-E 传能截面

对于母激发态 $^{12}\text{CO}(A, V)$ 的某一个振动能级 V , 原则上可以碰撞传能到 $^{12}\text{CO}(A)$ 的几个不同的振动能级, 称为不同的振动通道, 但不同通道的速率不同, 测定其振动的分支比, 在 E-E 传能的动力学研究中有重要的意义。

表1 不同振动通道的传能截面

Table 1 The energy transfer cross section (σ) measured for different vibrational channels
 ΔE , energy mismatch; F-C Factor, Franck-Condon Factor; $\Sigma \sigma$, cross section for different parent vibrational level in total

	$V^{12}\text{CO}^*/V^{12}\text{CO}$	$V^{12}\text{CO}/V^{12}\text{CO}^*$	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	F-C Factor	$\sigma/\text{\AA}^2$	$\Sigma \sigma/\text{\AA}^2$
1	1/0	0/0	23	0.2222	114 ± 42	114 ± 42
	2/0	1/0	777	0.0097/0.1147	<0.1	22 ± 4
	2/0	0/2	57	0.2362	22 ± 4	
	3/0	2/0	73	0.1151/0.1147	10 ± 3	17 ± 6
	3/0	1/1	740	0.0261/0.2222	0.3 ± 0.2	
	3/0	0/2	1468	0.1833/0.2362	<0.1	
	3/0	0/3	85	0.1833	7 ± 3	

对于母分子 $^{12}\text{CO}(A)$ 的不同振动能级 $V = 1, 2, 3$, 我们将实验结果归纳于表1。表中第一列为反应分子的振动量子数, 第二列为产物分子的振动量子数。从表中数据明显可见, $|\Delta E|$ 较大的通道传能截面较小。这和文献[7]中对 $\text{N}_2(a) - \text{CO}(A)$ 的 E-E 传能实验结果一致, 我们把这个规律叫作能量匹配。根据传能体系的能量守恒, ΔE 是振动能量转变为平动和转动的部分, 由于分子振动之间的交换 (V-V) 比振动与平动或转动 (V-T, V-R) 快得多, 因此, ΔE 小的过程发生的几率较大。表中对于 $V(^{12}\text{CO}^*) = 2$ 只列出两个通道, 对 $V(^{12}\text{CO}^*) = 1$ 只列出一个通道, 因为对于其它通道, ΔE 值都太大, 在我们实验灵敏度下没有观测到传能发生。表中第四行列出相应过程的 Franck-Condon 因子是为了说明它们和传能截面并无明显的相关性。表中最后一列是不同振动激发态总的传能截面。对于 $V^{12}\text{CO}^* = 1$ 总传能截面达到 $114 \pm 42 \text{\AA}^2$, 为 CO 基态分子的气动碰撞截面的 2.5~5 倍。对以上实验结果我们将从 $\text{CO}^*(A)/\text{CO}(X)$ E-E 传能的机理出发作一讨论。

讨 论

1) $^{12}\text{CO}(A) - \text{CO}(X)$ 激-基复合中间物的生成 关于分子的 E-E 传能的机理, 对于不同的体系文献曾提出长程偶极-偶极相互作用、势能曲线交叉及碰撞复合物生成等几种理论。对于 CO 分子间的 E-E 传能, 我们认为偶极-偶极机理难以解释, 因为 CO 的偶极矩几乎等于零 ($\mu = 0.33 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$), 而传能截面却很大, 前述与 F-C 因子无关, 也与这种机理不符合, 而根据 $\text{CO}(A)$ 和 $\text{CO}(X)$ 的电子构型, 看来碰撞复合物的机理是合理的。CO 基态的电子组态为

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$$

据自洽场分子轨道计算, 1σ 基本上是在 O 的 $1s$ 轨道上, 而 2σ 是 C 的 $1s$ 轨道, 不参与成键, 3σ 和 $1\pi^4$ 为成键电子, 最高占据轨道 $5\sigma^2$ 可视为 C 原子上的孤对电子, 具有微弱的反

键特性。当一个 5σ 电子激发到上面的 2π 轨道上, 即构成 CO 的第一单重激发态 $\text{CO}(A^1\Pi)$, 它具有开壳层结构。

我们可用前线轨道理论来解释 $\text{CO}(A)$ 和 $\text{CO}(X)$ 复合物的生成, 如图 6 所示。左面是 CO 基态的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO), 右面为 $\text{CO}(A)$ 的两个半占据轨道(SOMO), 中间是二者线性组合形成的 $[\text{OCCO}]^*$ 的新分子轨道, 其中二个 σ 电子占据成键轨道, 另一个 σ 电子占据反键轨道, 一个 π 电子占据成键轨道, 由此可以明显看出, $[\text{OCCO}]^*$ 的能量低于 $\text{CO}(X) + \text{CO}^*(A)$ 。我们正在进行的量子化学计算初步结果表明, 当 $\text{CO}(A)$ 与 $\text{CO}(X)$ 以 C 原子端从分子轴线方向接近时确实存在一个势阱。

图 6 $\text{CO}(A^1\Pi)$ 与 $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ 的前线轨道的线性组合
Fig.6 Linear combination of the frontier orbital of $\text{CO}(A^1\Pi)$ and $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$

由于生成复合物的过剩能量使之不稳定而分解, 在分解瞬间 π 电子可转移到 ^{13}CO 的 2π 轨道上, 从而实现了 $^{12}\text{CO}(A) \rightarrow ^{13}\text{CO}(A)$ 的 E-E 传能。

2) 传能产物 Π^+ 、 Π^- 布居的倾向性 实验结果表明 Π^+/Π^- 布居比与统计规律不符, 这对于从理论上深入研究传能机理是一个重要线索。对于 $\text{CO}(A)$ 的转动传能, 我们曾得到对称性守恒的倾向性规律, 即 $e \leftrightarrow e$ 和 $f \leftrightarrow f$ 的截面大于 $f \leftrightarrow e$ 截面^[4, 6] (符号 e 代表 Π^+ , f 代表 Π^-)。Alexander 等^[10] 曾用量子碰撞散射理论对这种倾向规律作了研究。但是对于本文研究的 $\text{CO}(A) - \text{CO}(X)$ E-E 传能过程, 无论母激发态分子是 Π^+ 或 Π^- , 产物分子总有 $\Pi^+ > \Pi^-$ 。这反映了 E-E 传能过程的一种倾向性规律。实际上, E-E 传能是从基电子态 $X^1\Sigma^+$ 至 $A^1\Pi$ 态的跃迁, 即 $\Sigma^+ \rightarrow \Pi^+$ 碰撞截面大于 $\Sigma^+ \rightarrow \Pi^-$ 的截面。由于 Σ^+ 、 Π^+ 属于 e 宇称, 而 Π^- 属于 f 宇称, 因此电子传能也存在对称性守恒的倾向性规律。

参 考 文 献

- [1] Tilford, S.G., *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1972, 1, 147.
- [2] Vikis, A.C., *J. Chem. Phys.*, 1978, 69 (2), 703.
- [3] Sha G., Zhong X., Zhao S. and Zhang C., *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 110, 405.
- [4] Sha G., Zhong X., Zhao S. and Zhang C., *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 110, 410.
- [5] 钟宪、沙国河、赵申、张存浩, 原子与分子物理学报, 1987, 4, 595.
- [6] 沙国河、钟宪、赵申、张存浩, 物理化学学报, 1985, 1, 66.
- [7] Sha G., Proch D. and Kompa, K.L., *J. Chem. Phys.*, 1987, 5, 2742.
- [8] Sha G., Proch D. and Kompa, K.L., *J. Chem. Phys.*, 1987, 9, 5251.
- [9] Brown, J.M. et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, 55, 500.
- [10] Stephen, L. Davis and Millard, H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, 1983, 78(2), 800.

THE ELECTRONIC ENERGY TRANSFER BETWEEN
 $^{12}\text{CO}(A^1\Pi)$ AND $^{13}\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ STUDIED BY
REMPI SPECTROSCOPY

He Jinbao* Sha Guohe Zhang Xiaoyuan

Bai Jiling Zhang Cunhao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The energy transfer processes between $^{12}\text{CO}(A^1\Pi)$ and $^{13}\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ were studied at 77K by using the technique of two-color resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy. In a static cell with a mixture of 0.92 ^{13}CO + 0.08 ^{12}CO , ^{12}CO molecules were populated to the A state by 2-photon excitation using an UV dye laser. The $^{13}\text{CO}(A)$ resulted from the collision E-E energy transfer were detected by $\text{CO}(A) \rightarrow \text{CO}(B) \rightarrow \text{CO}^+(X)$ 2-step ionization using a visible dye laser. The energy transfer processes were found to be very fast with total cross sections of 114 ± 42 , 22 ± 4 , $17 \pm 6 \text{ \AA}^2$ for $^{12}\text{CO}(A) V=1,2,3$ respectively. We found that for different vibrational channels, cross section decreases with increasing energy mismatch ΔE . Another interesting result is that, for the A doublet, the production of Π^+ is always larger than that of Π^- . The formation of an intermediate exciplex $[\text{OCCO}]^*$ is proposed to explain the experimental results.