

射流冷却 AlO 自由基 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 光谱研究*

金 瑾 陈 旻 裴林森 胡长进 马兴孝 陈从香†

(中国科学技术大学选键化学开放实验室, 化学物理系, 合肥 230026)

(1999 年 12 月 25 日收到, 2000 年 4 月 1 日收到修改稿)

利用铝电极放电产生的 Al 原子与 O_2 反应生成 AlO 自由基, 在超声射流冷却下在 430—480 nm 波长范围观测到 AlO 自由基 $B-X$ 跃迁的激光诱导荧光激发谱. 光谱振动结构分析表明所有的谱带属于 $V' - V'' = 1, 2, 3$ 跃迁, 并获得基态和激发态的振动频率与非谐性常数. 另外还对其中(1, 4)谱带的转动结构进行标识, 并得到相应的转动常数和离心畸变系数. 对从基态振动能级 $V'' = 5$ 向上跃迁的谱带强度增强进行了讨论.

关键词: 光谱, AlO

PACC: 3380G, 3350D

1 引 言

含金属自由基由于在星际化学、催化和金属有机化学中广泛应用, 受到人们的关注. 双原子金属氧化物, 作为一种较简单的含金属双原子自由基, 近年来正被广泛的研究^[1-3]. AlO 自由基存在于电弧^[4]、激光管^[5]、空心阴极灯^[6]和放电^[7]等过程中. 它在近红外和紫外可见区共有四个发射谱带, 分别是 $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, $C^2\Pi - X^2\Sigma^+$ 和 $D^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$. 在大气层中由于太阳光的作用在含铝金属有机物的光化学过程中, 有 AlO $B-X$ 的发射^[8-10], 因此 AlO 自由基 B 态的光谱研究较多. 最早 Pomeroy^[2]在电弧中观测到 AlO $B-X$ 的跃迁, 通过 1—0, 0—0 和 0—1 跃迁获得了相应的转动常数. 随后 Lagerqvist, Sen 和 Maheu 等^[11-13]分别对(3, 4), (2, 2)和(2, 3)谱带的转动结构进行分析. 1958 年 Shinauchi^[4]曾对 AlO $B-X$ 发射谱进行较完整的分析, 他观测到从 $B^2\Sigma^+ V' = 0-16$ 到 $X^2\Sigma^+ V'' = 0-12$ 发射光谱的振动结构. 近来, Coxon 等人^[14]利用 $AlCl_3$ 在 O_2 中放电, 研究 AlO 的发射光谱, 并对其观测到的 23 个谱带进行转动分析获得相应的转动常数和振动频率等信息. Partridge 等^[15]对谱带的绝对强度和寿命进行大量计算, 结果与大多数实验值一致. 最近, Naulin 等人^[16]在分子束中研究 Al

($^2P_{1/2, 3/2}$)与 O_2 反应生成 AlO 的动力学. 有关 AlO 自由基的光谱研究主要集中在发射谱的研究, 且转动温度很高, 这样不同谱带之间重叠现象给光谱分析带来一定困难. 本文报道在超声射流冷却下利用铝电极放电产生金属铝原子与 O_2 反应生成 AlO 的激光诱导荧光光谱, 对 $B-X$ 的荧光激发谱的振动谱带进行标识, 并对其中(1, 4)振动带的转动结构进行分析.

2 实 验

实验在自制的超声射流装置中进行, AlO 自由基通过铝电极在 O_2 下放电产生. 用于超声射流冷却金属氧化物激光诱导荧光装置分成荧光激发探测和金属氧化物产生两部分, 其中 AlO 自由基由铝电极放电溅射产生的 Al 原子与 O_2 反应生成. 两个铝电极之间的间隔为 1 mm, 放电电压在 2000 V 左右, 放电时调节高压使其形成电弧. O_2 与 Ar 按 5% 的比例混合后经脉冲喷嘴(General valve 公司)进入放电反应区. 喷嘴的直径为 0.5 mm, 产生的 AlO 自由基超声喷射 3 cm, 约 60 μs 后, 激光去激发 AlO 自由基产生荧光, 即 AlO 自由基在喷嘴的三个喉道处放电产生, 荧光激发和探测区在喷嘴 60 个喉道处进行. 这样做不仅可以使得反应产生的 AlO 自由基转动温度大大降低, 而且可以避免放电产生的辉光对

* 国家自然科学基金(批准号 29873045), 中国科学院院长基金, 中国科学院“九五”基础研究青年基金资助的课题.

† 通讯联系人.

荧光信号的干扰. 荧光信号经一光电倍增管接收后经前置放大器放大后输入计算机系统进行处理. 光源采用 Nd :YAG 激光(Spectra Physics :GCR-170)抽运可调谐染料激光(Lumonics :HT-500). 激光波长用空心阴极灯 Ne 的谱线进行校正. 激光器分辨率好于 0.1 cm^{-1} .

3 结果与讨论

3.1 振动结构

在铝电极放电产生 Al 与 O_2 反应区域可以观测到较强的蓝绿辉光, 这些光来自 Al 与 O_2 反应时所产生的 AlO B, C 态向基态 X 跃迁的荧光发射. 铝原子与 O_2 在放电区反应时除了产生 AlO 基态 X 外还会有大量的 AlO 处于 A, B, C 等电子态. 由于 AlO B, C 态的寿命都在 $100\text{--}300\text{ ns}$ 左右^[17]. 在超声射流条件下流动 3 cm 后, AlO 的 B 和 C 态都已弛豫回到基态, 因此在探测区 AlO B, C 态并不会影响 B—X 激光诱导荧光测量. 图 1 为在此条件下获得的 AlO 在 $430\text{--}480\text{ nm}$ 激光诱导荧光激发谱. 分析表明这些谱带分别是 AlO B—X $\Delta V = V' - V'' = 1, 2, 3$ 跃迁形成的谱带. 具体标识见图 1. 根据以上标识获得 AlO 基态 X 和 B 态的振动频率和非谐性常数. 所得结果与前人发射光谱结果一致, 具体结果见表 1.

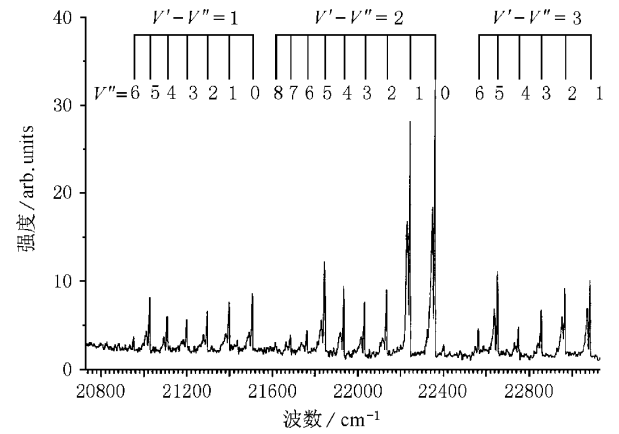


图 1 AlO 在 $430\text{--}480\text{ nm}$ 范围的激光诱导荧光激发谱(振动结构)

3.2 转动结构

对振动结构中(1 A)跃迁的谱带进行精细扫描.

表 1 AlO 基态 $X^2\Sigma^+$ 和激发态 $B^2\Sigma^+$ 的振动常数(cm^{-1})			
	T_0	ω_e	$\omega_e X_e$
$X^2\Sigma^+$	$0^a)$	$979.234(43)^b)$	$6.9214(233)^b)$
	$0.0^b)$	$979.26(58)^b)$	$6.918(302)^b)$
$B^2\Sigma^+$	$20688.734(53)^b)$	$870.54(61)^b)$	$3.721(193)^b)$
	$20688.72(49)^b)$	$870.53(32)^b)$	$3.720(131)^b)$

a) 本工作 b) 文献 [14]

得到(1 A)带转动结构见图 2. AlO 的基态 X 和激发态 B 都属于 $^2\Sigma^+$ 态, 根据转动跃迁选择定则跃迁的转动结构只有简单的 P, R 支, 由于双重态的自旋分裂, P, R 支都会分裂成两支. 由于双重分裂与量子数成正比, 只有当 N 量子数很大时才有可能观测到. 在低 N 量子数下, 两个 P 支和两个 R 支是分不开的. 根据以上的分析对该转动结构进行了标识, 见图 2. 由于 R 支形成带头, 因此只有部分转动谱线较清晰地分辨出来. 在忽略自旋双重分裂条件下 $^2\Sigma^+$ 态转动能级可以表示为 $F(N) = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2$, 因此转动谱线的位置可以用下式表示.

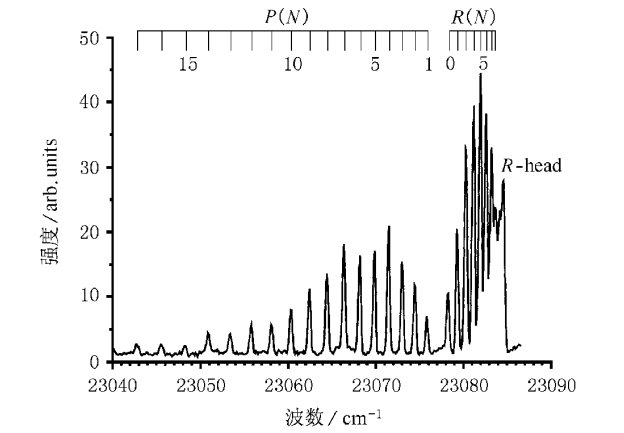


图 2 AlO 自由基(1 A)带的转动结构

$$P, R(J) = T_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v - D'_v + D''_v)m^2 - 2(D'_v + D''_v)m^3 - (D'_v - D''_v)m^4.$$

其中 $m = -N$ 为 P 支, $m = N+1$ 为 R 支. 从图 2 的转动光谱中可以明显地看到 R 支形成带头, 因此可以判定基态的转动常数比激发态转动常数大. 根据以上关系式, 利用表 1 中的参数并借用文献 [14] 给出的基态 $X^2\Sigma^+$ 和激发态 $B^2\Sigma^+$ 的转动常数可以圆满解释得到的(1 A)谱带的转动结构. 另外从图 2 的转动结构中可以看到当 $N = 5$ 时, P 支强度达到

最大值. 在本工作中 AIO 基态通过反应产生后经 60 μs 的流动才到达探测区, 因此转动分布已经基本达到热平衡分布, 即转动能级上的分布为 Boltzman 分布. 根据关系式 $J_{\text{max}} = 0.5896 \sqrt{T/B_e} - 1/2$, 可以估算出转动温度约为 40 K.

3.3 讨论

从振动结构中我们可以清楚地看到, 对于 $\Delta V = 1, 2, 3$ 谱带, 基态 $V'' = 5$ 向上跃迁形成的谱线强度反常地增大. 根据实验和理论计算的 Franck-Condon 因子和跃迁振子强度计算可知, 造成谱线强度增强不可能是 Franck-Condon 因子造成的. 众所周知谱线强度除与 Franck-Condon 因子成正比外还与粒子数布居成正比. 为此我们认为造成基态 $V'' = 5$ 能级向上跃迁增强的原因是 $V'' = 5$ 能级的粒子数布居特别大. 注意到 AIO 的 A 电子态非常低, 仅有 5400 cm^{-1} 左右, 比基电子态 $V'' = 5$ 的能级高出 80 cm^{-1} 左右, 而且在放电产生 AIO 过程中有 A 态生成. 为此我们认为 $V'' = 5$ 的能级上粒子布居是由于 A 能级 $V' = 0$ 与基态 X $V'' = 5$ 的能级的共振转移造成. 由于振动弛豫过程较慢而 A 态的 $V' = 0$ 与 X

态 $V'' = 5$ 之间的共振转移较快, 从而造成 X 态 $V'' = 5$ 能级上粒子数集居. 相关的共振转移速率常数有待进一步的实验来验证.

[1] A. S. King, *Astrophys. J.*, **61**(1925) 238.
[2] W. C. Pomeroy, *Phys. Rev.*, **29**(1927) 59.
[3] B. Rosen, *Phys. Rev.*, **68**(1945) 124.
[4] M. Shinauchi, *Sci. Light*, **7**(1958) 101.
[5] R. W. Nicholls, W. Parkinson, E. M. Reeves, *Appl. Opt.*, **2**(1963) 919.
[6] J. K. McDonald, K. K. Innes, *J. Mol. Spectrosc.*, **32**(1969), 501.
[7] V. W. Goodlett, K. K. Innes, *Nature*, **183**(1959) 243.
[8] B. Authier, *Ann. Geophys.*, **20**(1964) 353.
[9] O. Harang, *Planet Space. Sci.*, **12**(1964) 567.
[10] R. E. Johnson, *J. Geophys. Res.*, **70**(1965) 1275.
[11] A. Lagerquist, N. E. L. Nilsson, R. F. Barrw, *Ark. Fysik.*, **12**(1957) 543.
[12] M. K. Sen, *Ind. J. Phys.*, **11**(1938) 251.
[13] J. M. Maheu, D. Jacquinet, J. Schamps, J. A. Hall, *J. Phys.*, **B8**(1975) 308.
[14] J. A. Coxon, S. Naxakis, *J. Mol. Spectrosc.*, **111**(1985) 102.
[15] H. Partridge, S. R. Langhoff, B. H. Lengsfeld III, B. Liu, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, **30**(1983) 449.
[16] C. Naulin, M. Cosets, *Chem. Phys. Lett.*, **310**(1999) 231.
[17] S. E. Johnson, G. Capelle, H. P. Broida, *J. Chem. Phys.*, **56**(1972) 663.

FLUORESCENCE EXCITATION SPECTRUM OF $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ OF AIO RADICAL IN A SUPERSONIC JET*

JIN JIN CHEN YANG PEI LIN-SEN HU CHANG-JIN MA XING-XIAO CHEN CONG-XIANG
(Open Laboratory of Bond Selective Chemistry and Department of Chemical Physics ,
University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)
(Received 25 December 1999 ; revised manuscript received 1 April 2000)

ABSTRACT

Laser-induced fluorescence excitation spectrum of $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ transition of gas-phase AIO radical cooled in a supersonic jet has been observed in the range of 430—480 nm. AIO was produced by reacting O_2 with Al atoms from a dc discharge-sputtering source. The observed vibrational bands were identified as $V' - V'' = 1, 2, 3$ transitions respectively. The vibrational frequencies and anharmonic constants were obtained for both the ground state $X^2\Sigma^+$ and the excited state $B^2\Sigma^+$. Furthermore a rotational analysis of the (1, 4) band was made. The abnormal intensity of the $V'' = 5$ transitions is discussed.

Keywords : spectrum , AIO
PACC : 3380G , 3350D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29873045), and the Presidential Foundation of the Chinese Academy of Sciences.