

Rb(5D_J) + H₂ → RbH + H 反应截面的测定

赵亿坤, 崔秀花, 白振岿, 戴康, 沈异凡*

新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046

摘要 利用激光泵浦-吸收技术, 研究了在样品池中($T=385\text{ K}$, H_2 气压 400 Pa)的 $\text{Rb}(5D_J) + \text{H}_2 \rightarrow \text{RbH}[X^1\Sigma^+(v''=0)] + \text{H}$ 光化学反应过程。双光子激发 $\text{Rb}-\text{H}_2$ 混合蒸气中 Rb 原子至 5^2D 态, 荧光中除有泵浦能级发生的直接荧光外, 还包含由精细结构碰撞转移产生的敏化荧光, RbH 分子是由 $5D$ 原子与 H_2 间的三体碰撞反应产生的。利用 852 nm 激光扫描 $\text{RbH } X^1\Sigma^+(v''=0 \rightarrow v'=17)$ 吸收带, $\Delta I'$ 和 $\Delta I''$ 分别表示泵浦 $5D_{3/2}$ 和 $5D_{5/2}$ 时的吸收光强。泵浦室温下的纯 Rb 蒸气至 $5D_{3/2}$ 或 $5D_{5/2}$ 态, 由于在低密度下 5^2D 精细结构混合可略去, 故由 $5D_{3/2} \rightarrow 5P_{1/2}$ 与 $5D_{5/2} \rightarrow 5P_{3/2}$ 的荧光比得到泵浦率比。解速率方程组, 得到 $5D_{3/2} \rightarrow 5D_{5/2}$ 和 $5D \rightarrow 5D$ 以外态的碰撞转移截面分别是 9.8×10^{-16} 和 $2.0 \times 10^{-16}\text{ cm}^2$, $\text{Rb}(5D_J) + \text{H}_2 \rightarrow \text{RbH} + \text{H}$ 的反应截面分别是 5.4×10^{-17} ($J=3/2$) 和 $2.3 \times 10^{-17}\text{ cm}^2$ ($J=5/2$), $5D_{3/2}$ 与 H_2 的反应活性大于 $5D_{5/2}$, 这与其他实验结果是一致的。

关键词 激光光谱; 光化学反应; 泵浦-吸收技术; 截面; $\text{Rb}-\text{H}_2$

中图分类号: O561.5, O644.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1172-04

引言

高位态碱原子与 H_2 分子之间发生碰撞反应, 可以生成金属氢化物, 它们是一种较为简单的三体问题, 而三体反应是化学反应动力学的核心, 是对非绝热过程和各种动力学模型的检验基础, 因此引起人们的极大兴趣^[1-8]。

激发态碱原子与 H_2 碰撞, 产生激发态碱原子之间的能量转移^[9-12](属非弹性非反应碰撞), 同时存在产生金属氢化物的反应碰撞, 它引起了与非反应碰撞的竞争。但至今对反应碰撞过程中能量转移的机制仍然不大清楚, 所得的实验数据不仅少且限于碱原子的少数几个能级, 结果也有差异, 现有的理论模型也存在着很大的局限性, 有待进一步地发展和检验。

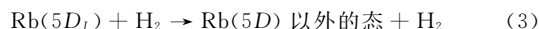
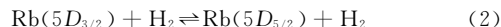
本研究



反应过程。通过对 $5D_{5/2}$, $5D_{3/2}$ 与 H_2 反应截面的测量, 确定它们的反应活性大小。

因为 RbH 分子的基态解离能比 H_2 的基态解离能约小 $22\ 400\text{ cm}^{-1}$, 故(1)式是个吸热过程, 而 $\text{Rb}(5D_J)$ 位于 $\text{Rb}(5S)$ 以上约 $25\ 700\text{ cm}^{-1}$, 因此, 从能量平衡的观点来看, (1)式的反应容易进行。在 $\text{Rb}(5D_J) - \text{H}_2$ 的混合系统中, 除

了反应过程(1)以外, 还存在以下碰撞能量转移过程



(2), (3)为非反应过程, 它们的存在对反应过程(1)产生影响。

1 速率方程分析

激光双光子激发 $\text{Rb}(5S_{1/2})$ 基态原子至 $\text{Rb}(5D_{3/2})$ 态, 见图1。

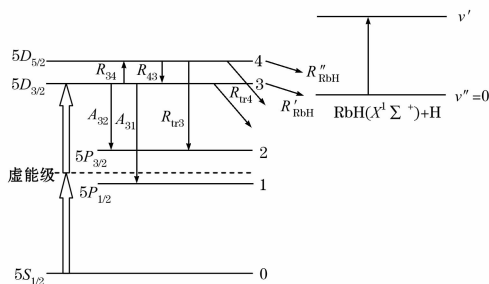


Fig. 1 Energy diagram of the $\text{Rb}(5D_J) + \text{H}_2$ reactive and nonreactive energy collision transfer

收稿日期: 2008-03-06, 修订日期: 2008-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(10664003)资助

作者简介: 赵亿坤, 1982年生, 新疆大学物理科学与技术学院研究生

e-mail: ykzhao2005@sohu.com

* 通讯联系人 e-mail: shenyifan01@xju.edu.cn

用 0, 1, 2, 3, 4 分别表示能级 $5S_{1/2}$, $5P_{1/2}$, $5P_{3/2}$, $5D_{3/2}$ 和 $5D_{5/2}$, R_{34} 和 R_{43} 表示 $5D_j$ 精细结构碰撞转移率, R_{tr3} 和 R_{tr4} 分别表示 $5D_{3/2}$ 和 $5D_{5/2}$ 能级向 $5D$ 以外能级的转移率, A 为自发辐射率, R'_{RbH} 和 R''_{RbH} 分别表示 $5D_{3/2}$ 和 $5D_{5/2}$ 能级与 H_2 反应生成 RbH 分子的速率。有以下速率方程

$$\omega_{5D_{3/2}} + R_{43}n'_4 = (A_{32} + A_{31})n'_3 + R_{34}n'_3 + R_{tr3}n'_3 + R'_{RbH}n'_3 \quad (4)$$

$$R_{34}n'_3 = A_{42}n'_4 + R_{43}n'_4 + R_{tr4}n'_4 + R''_{RbH}n'_4 \quad (5)$$

$$R'_{RbH}n'_3 + R''_{RbH}n'_4 = n'_{RbH}\Gamma \quad (6)$$

其中 $\omega_{5D_{3/2}}$ 是能级 3($5D_{3/2}$) 的激光产生率, n'_3 , n'_4 , n'_{RbH} 分别表示泵浦 $5D_{3/2}$ 能级时 $5D_{3/2}$, $5D_{5/2}$ 及 RbH 基态能级的布居, Γ 为 RbH 基态分子的有效扩散率。对于双光子激发 $5D_{5/2}$ 能级, 则有

$$\omega_{5D_{5/2}} + R_{34}n''_3 = A_{42}n''_4 + R_{43}n''_4 + R_{tr4}n''_4 + R''_{RbH}n''_4 \quad (7)$$

$$R_{43}n''_4 = (A_{32} + A_{31})n''_3 + R_{34}n''_3 + R_{tr3}n''_3 + R'_{RbH}n''_3 \quad (8)$$

$$R'_{RbH}n''_3 + R''_{RbH}n''_4 = n''_{RbH}\Gamma \quad (9)$$

这里 $\omega_{5D_{5/2}}$ 是 $5D_{5/2}$ 的激光产生率, n''_3 , n''_4 , n''_{RbH} 分别是泵浦 $5D_{5/2}$ 能级时 $5D_{3/2}$ 和 $5D_{5/2}$ 能级及 RbH 分子基态的布居。把(5), (8)式写为粒子数比的形式

$$R_{34} \cdot \frac{n'_3}{n'_4} = A_{42} + R_{43} + R_{tr4} + R'_{RbH} \quad (10)$$

$$R_{43} \cdot \frac{n''_4}{n''_3} = A_{32} + A_{31} + R_{34} + R_{tr3} + R'_{RbH} \quad (11)$$

由(4), (7)两式, 得到

$$\frac{\omega_{5D_{3/2}}}{\omega_{5D_{5/2}}} = \frac{(A_{32} + A_{31} + R_{34} + R_{tr3} + R'_{RbH}) - R_{43}n'_4/n'_3}{(A_{42} + R_{43} + R_{tr4} + R''_{RbH})n''_4/n''_3 - R_{34}n''_3/n''_4} \quad (12)$$

上式中 n''_4/n''_3 和 n'_3/n'_4 分别表示泵浦 $5D_{5/2}$ 态时 $5D_{5/2}$ 和 $5D_{3/2}$ 的布居数与泵浦 $5D_{3/2}$ 时 $5D_{3/2}$ 态布居数之比。(10)~(12)式中的粒子数之比可由相应的荧光强度比得到, 而荧光强度为

$$I_{31} = h\nu_{31} \xi_{31} n_3 A_{31} V \Omega / 4\pi \quad (13)$$

$$I_{42} = h\nu_{42} \xi_{42} n_4 A_{42} V \Omega / 4\pi \quad (14)$$

上两式中, ξ 是探测系统的光谱探测率, Ω 为收集荧光的立体角, V 是荧光体积。

(12)式中激光产生率之比可以用以下方法得到, 在室温下样品池中不充 H_2 , 分别记录双光子泵浦 $5D_{3/2}$ 和 $5D_{5/2}$ 时 $5D_{3/2} \rightarrow 5P_{1/2}$ 和 $5D_{5/2} \rightarrow 5P_{3/2}$ 的荧光强度, 分别用 i'_{31} 和 i''_{42} 表示, 在室温下, Rb 蒸气密度仅为 10^{10} cm^{-3} 量级^[13], (12)式中所有的碰撞转移率与自然辐射率相比都是可以略去的, 由(12)~(14)式得到

$$\omega_{5D_{3/2}} / \omega_{5D_{5/2}} = (A_{32} + A_{31})i'_{31} \nu_{42} \xi_{42} / A_{31} i''_{42} \nu_{31} \xi_{31} \quad (15)$$

由此, 可以得激光的激发率之比。

2 实验装置与测量方法

实验装置如图 2, 玻璃样品池长 10 cm, 内直径 2.5 cm, 高温烘烤, 真空度 10^{-4} Pa 后充入几十 mg 的 Rb 和 400 Pa

的 H_2 。将样品池置于加热炉中, 用电热器加热, 由热电偶测定池温。

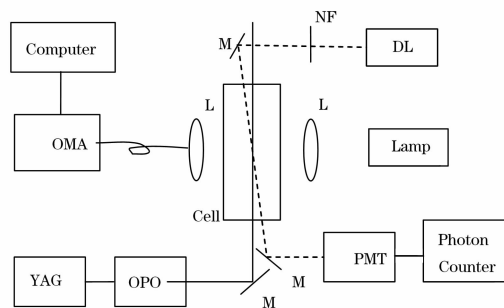


Fig. 2 Experimental setup

DL: diode laser; NF: neutral filter; M: mirror;

L: lens; PMT: photomultiplier

光参量放大器(OPO)(RAINB/NIR-D/S型, 100 mJ)由 YAG 激光泵浦, 激光通过样品池中轴线, 将 OPO(泵浦激光)波长调至 778.2 nm, 双光子激发 Rb 原子基态到 $5D_{3/2}$ 态, Rb($5D_{3/2}$)与 H_2 反应, 生成基态 RbH 分子, 当把泵浦激光波长调至 778.1 nm 时, 则双光子激发至 $5D_{3/2}$ 态, Rb($5D_{5/2}$)与 H_2 反应, 也可生成基态 RbH 分子。由于 Rb($5D_{3/2}$)与 Rb($5D_{5/2}$)仅差 3 cm^{-1} , 精细结构碰撞转移容易进行, 故泵浦 $5D_{3/2}$ (或 $5D_{5/2}$)态时, $5D_{5/2}$ (或 $5D_{3/2}$)态也有布居, 因此, 当激光泵浦 $5D_{3/2}$ 和 $5D_{5/2}$ 中任一态时, RbH 分子都是有两个态同时产生的。

在与激光束垂直方向用光纤探测荧光, 由光学多道分析仪(OMA)(INS-300-122B型, 半导体制冷至 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$)记录 $5D_{5/2} \rightarrow 5P_{3/2}$ (775.8, 775.9 nm), $5D_{3/2} \rightarrow 5P_{1/2}$ (761.8 nm)跃迁线荧光光强, 而杂散光及暗计数作为背景扣除。用一个标准钨带灯测量探测系统的光谱探测率。

一台调频单模半导体激光器(DL100型)用作对反应生成的基态 RbH 分子的吸收测量。用滤光片将其功率衰减至几十 nW, 激光(检测激光)波长调至 852 nm, 相当于 RbH 电子基态振转能级($v''=0 \rightarrow v'=17$)吸收线。使它基本上与泵浦激光反向平行通过样品池中轴线(图 2 中的倾斜度是夸大的), 测量中轴线附近 RbH 的吸收, 测量方法如下: 先关闭泵浦激光, 光子计数器记录检测激光光强, 然后打开泵浦激光, 再记录检测激光光强, 二者之差即为吸收光强 ΔI , 用下式表示

$$\Delta I = Kn_{RbH} h\nu_{fi} L \quad (16)$$

ν 为吸收线频率, ω_{fi} 为其跃迁率, L 为吸收池长度, K 为光学系统探测率系数。由(6), (9)及(16)式得到

$$\frac{R'_{RbH} \frac{n'_3}{n'_4} + R''_{RbH}}{R'_{RbH} \frac{n''_3}{n''_4} + R''_{RbH} \frac{n''_4}{n''_4}} = \frac{\Delta I'}{\Delta I''} \quad (17)$$

上式中 $\Delta I'$, $\Delta I''$ 分别是泵浦 $5D_{3/2}$ 和 $5D_{5/2}$ 态时的吸收光强。

3 实验结果与讨论

泵浦激光调至 778.2 和 778.1 nm, 分别双光子激发室温

下纯 Rb 样品池中的 $5S_{1/2}$ 基态原子至 $5D_{3/2}$ 和 $5D_{5/2}$ 态。激发 $5D_{3/2}$ 态时记录 $5D_{3/2} \rightarrow 5P_{1/2}$ 跃迁 761.8 nm 线荧光(用 i'_{31} 表示), 激发 $5D_{5/2}$ 态时记录 $5D_{5/2} \rightarrow 5P_{3/2}$ 跃迁 775.8 nm 荧光(用 i''_{42} 表示), 将得到的荧光比代入(15)式中, 得到激光直接泵浦率 $\omega_{5D_{3/2}}/\omega_{5D_{5/2}}=0.25$ 。

在样品池中充入约 400 Pa 的 H_2 , 将其加热至 385 K, Rb 基态原子密度约为 10^{13} cm^{-3} [13], 本实验中, H_2 密度约 10^{17} cm^{-3} , 故由基态 Rb 引起的碰撞转移可略去。泵浦激光双光子激发 $5S_{1/2}$ 至 $5D_{3/2}$ 态, 分别记录 $5D_{3/2} \rightarrow 5P_{1/2}$ 和 $5D_{5/2} \rightarrow 5P_{3/2}$ 荧光强度, 分别用 I'_{31} 和 I'_{42} 表示, 而激发 $5D_{5/2}$ 态时探测到的相应荧光用 I''_{31} 和 I''_{42} 表示, 利用(13), (14)式得到粒子数之比 n'_3/n'_4 , n''_4/n''_3 和 n''_4/n'_3 分别为 1.04, 2.13 和 5.5。

利用检测激光对 RbH 基态分子作吸收测量, 将测得的比值 $\Delta I'/\Delta I''=0.29$ 及粒子数的比值代入(17)式得到 $R'_{\text{RbH}}=2.4R''_{\text{RbH}}$ 。

由细致平衡原理, $R_{34} = \frac{g_4}{g_3} \exp(-\Delta E/kT) \cdot R_{43} \simeq 1.5R_{43}$ 。并设 $R_{\text{tr}3} \simeq R_{\text{tr}4}$, 从文献[14、6]得到 $A_{31} = 2.44 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $A_{32} = 0.64 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $A_{42} = 2.70 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 利用这些数据并把相应的粒子数之比代入(10)~(12)式中, 得到

$$0.56R_{43} - R_{\text{tr}} - R''_{\text{RbH}} = 2.70 \times 10^6 \quad (18)$$

$$0.63R_{43} - R_{\text{tr}} - 2.4R''_{\text{RbH}} = 3.0 \times 10^6 \quad (19)$$

$$0.13R_{43} - 0.38R_{\text{tr}} + 1.02R''_{\text{RbH}} = 0.60 \times 10^6 \quad (20)$$

解(18)~(20)式, 并利用 $\sigma = R/\nu_{\text{Rb-H}_2} N$, 其中 σ 为截面,

$$\nu_{\text{Rb-H}_2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = 2.04 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$
 为 Rb- H_2 碰撞粒子的

相对速率, N 为 H_2 分子密度, 得到 σ_{43} , σ_{34} , σ_{tr} , σ'_{RbH} 和 σ''_{RbH} (10^{-16} cm^2 单位)分别为 6.5, 9.8, 2.0, 0.54 和 0.23。

文献[6]对 $\text{Rb}(5D_J) + H_2$ 的反应速率作了相对测量, 得到 $R''_{\text{RbH}}/R'_{\text{RbH}}$, 本文结果为 0.43, 二者基本相符, 而对反应速率具体值的测量则未见有其它文献报道。

参 考 文 献

- [1] Liu D K, Lin K C. J. Chem. Phys., 1996, 105(20): 9121.
- [2] Bililign S, Kleiber P D. J. Chem. Phys., 1992, 96(1): 213.
- [3] Chen J J, Hung Y M, Liu D K, et al. J. Chem. Phys., 2001, 114(21): 9395.
- [4] SHEN Xiao-yan, LIU Jing, DAI Kang, et al(沈晓燕, 刘 静, 戴 康, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(11): 2487.
- [5] L'Hermite J M, Rahmat G, Vetter R. J. Chem. Phys., 1991, 95(5): 3347.
- [6] Fan L H, Chen J J, Liu Y Y, et al. J. Phys. Chem., 1999, A103: 1300.
- [7] Wong T H, Kleiber P D, Yang K H. J. Chem. Phys., 1999, 110(14): 6743.
- [8] Bililign S, Hattaway B C, Robinson T L, et al. J. Chem. Phys., 2001, 114(16): 7052.
- [9] Lou Y L, Lin K C, Liu D K, et al. Phys. Rev., 1992, A46(7): 3834.
- [10] Bililign S, Hattaway B C, Geum N, et al. J. Phys. Chem., 2000, A104: 9454.
- [11] Hattaway B C, Bililign S, Uhl L, et al. J. Chem. Phys., 2004, 120(4): 1739.
- [12] Kleiber P D, Wang T H, Bililign S. J. Chem. Phys., 1993, 98(2): 1101.
- [13] Gallagher A, Lewis E L. J. Opt. Soc. Am., 1973, 63(7): 864.
- [14] Theodosiou C E. Phys. Rev., 1984, A30(6): 2881.

Experimental Evaluation of Cross Section for $\text{Rb}(5D_J) + H_2 \rightarrow \text{RbH} + H$ Reaction

ZHAO Yi-kun, CUI Xiu-hua, BAI Zhen-ao, DAI Kang, SHEN Yi-fan*

School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

Abstract The $\text{Rb}(5D_J) + H_2 \rightarrow \text{RbH}[X^1\Sigma^+(v''=0)] + H$ photochemical reaction was studied in a cell experiment applying a laser pump-absorption technique. Using two-photon excitation of the $\text{Rb}5^2D$ atomic level in a Rb-H_2 vapor mixture, the resulting fluorescence includes a direct component arising from the optically excited state and a sensitized component due to the collisionally populated fine-structure state. The RbH molecules are formed in three-body reactive collisions between excited $\text{Rb}5^2D$ atoms and ground state H_2 molecules. Near-infrared absorption band $\text{RbH} X^1\Sigma^+(v''=0 \rightarrow v'=17)$ near 852 nm by using a diode laser was measured. The absorbed intensity of laser beam through a length L of the RbH vapor is defined as $\Delta I'$ and $\Delta I''$ where $\Delta I'$ and $\Delta I''$ are the absorbed intensity of pumping $5D_{3/2}$ and $5D_{5/2}$ levels, respectively. The ratio of $\Delta I'$ to $\Delta I''$ contains information on reactivity. $\omega_{5D_{3/2}}$ and $\omega_{5D_{5/2}}$ are the production rates of Rb in the $5D_{5/2}$ and $5D_{3/2}$ levels by direct laser excitation from the

$5S_{1/2}$ level. Using a second experiment in which pump laser is used to pump the $5D_{3/2}$ and $5D_{5/2}$ states in a pure Rb vapor ($T=290$ K), and the i'/i'' where i' and i'' are measured intensities of the $5D_{3/2} \rightarrow 5P_{1/2}$ and $5D_{5/2} \rightarrow 5P_{3/2}$ transition, respectively, is determined. At low density of Rb atoms, the $5D$ mixing rate is neglect. The rate of $5D_{3/2}$ and $5D_{5/2}$ fluorescence yields the ratio of $5D_{3/2}$ to $5D_{5/2}$ pump production rate. The rate equations were solved, and the authors estimate the value of the cross section at $T=385$ K and $P_{H_2}=400$ Pa for collisional energy transfer from $Rb(5D_{3/2})$ to $5D_{5/2}$, from $Rb(5D)$ to Rb states other than $Rb(5D)$ to be 9.8×10^{-16} cm² and 2.0×10^{-16} cm², respectively. The reaction cross sections [i. e., $Rb(5D_J) + H_2 \rightarrow RbH + H$] for J being $3/2$ and $5/2$ are 5.4×10^{-17} and 2.3×10^{-17} cm², respectively. The relative reactivity with H_2 for two studied atoms is in an order of $Rb(5D_{3/2}) > Rb(5D_{5/2})$, and this is consistent with the result obtained from a laser pump-probe technique.

Keywords Laser spectroscopy; Photochemical reaction; Pump-absorption technique; Cross section; Rb- H_2

(Received Mar. 6, 2008; accepted Jun. 8, 2008)

* Corresponding author

(上接 1167 页)

13-17 SPIE Defense, Security, and Sensing 2009,

Orlando, FL;

Contact: SPIE, P. O. Box 10, Bellingham, WA 98227-0010; Tel. (360) 676-3290, or (888) 504-8171, Fax: (360) 647-1445;

E-mail: meetinginfo@SPIE.org

Web site: <http://spie.org/defense-security-sensing.xml>

19-23 Third International Congress on Operando Spectroscopy (Operando-III): Recent Developments and Future Perspectives in Spectroscopy of Working Catalysts,

Rostock-Warnemünde, Germany;

Contact: Secretariat: Operando III, Leibniz-Institut für Katalyse, an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Strasse 29 a, D-18059 Rostock, Germany; Tel. 49 (0)381 1281 169, Fax: 49 (0)381 1281 51169;

E-mail: operando@catalysis.de

Web site: <http://www.catalysis.de/operando>

26-30 Fourier Transform Spectroscopy Meeting,

Vancouver, British Columbia, Canada;

Contact: OSA Customer Services, Tel. (202) 416-1907, Fax: (202) 416-1096;

E-mail: custserv@osa.org

Web site: <http://www.osa.org/meetings/topicalmeetings/FTS/>

May 2009

31-June 4 ASMS 2009 - 57th ASMS Conference on Mass Spectrometry,

Philadelphia, PA;

Contact: American Society for Mass Spectrometry, 2019 Galisteo St., Building I -1, Sante Fe, NM, 87505; Tel. (505) 989-4517, Fax: (505) 989-1073;

E-mail: office@asms.org

Web site: <http://www.asms.org/>

July 2009

19-23 51st Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry,

Snowmass, CO;

Contact: E-mail: info@rockychem.com

Web site: <http://www.rockychem.com/>

(下转 1180 页)