

分子束反应动力学及分子传能研究¹⁾

楼南泉 何国钟 曾宪康 李学初 吕日昌

(中国科学院大连化学物理研究所)

本文扼要介绍了中国科学院大连化学物理研究所分子束反应动力学及分子传能课题组自 1979 年以来研究工作概况, 并对 $Ba + Cl_2$ 反应产生 $BaCl_2^*$ 的机理、 $Ba + N_2O$ 反应机理、 $Sa + N_2O$ 反应机理、 $C_2d^3\Pi_g$ 态在 $Na + CCl_4$ 反应中生成机制和能量传递过程及碱土金属原子与卤代烷反应中反应产物的能量配置规律作了简要的说明。

分子反应动力学是现代化学学科发展的一个重要前沿, 而分子束反应动力学及分子传能研究则是其中最为重要的研究方向之一。它从分子的微观层次去阐明和揭示化学反应过程的实质, 从根本上了解 and 掌握物质转化的规律。从某种意义上说, 分子束实验在化学研究中的作用相当于高能粒子加速器实验在物理学研究中的作用。它们都是研究粒子碰撞前后状态之间的相互关系, 其差异在于研究对象与相对碰撞能不同, 交叉分子束研究原子或分子之间的碰撞, 相对碰撞能在 $0.1-10eV$ 范围。分子束实验能够实现在单次碰撞条件下研究反应过程, 有可能测定产物的初生态, 避免了由于与其他分子碰撞造成的干扰。同时它可选定反应物相对平动能和内能态, 测定反应产物的平动能和内能态, 研究反应前后原子的组合和能量配置之间的依赖关系。因此, 它对于促进化学基础研究具有重大意义。同时, 它已成为当代某些高科学技术或应用研究项目(如化学激光、激光化学、大气化学)的基础。

中国科学院大连化学物理研究所分子束反应动力学及分子传能课题组, 自 1979 年以来, 建立了包括我国第一台专用型交叉分子束装置(见图 1)在内的多种实验设备(热管炉反应器、高温快速流动反应器、流动余辉反应器、超音速流动化学发光装置和两台分子束-气化学发光装置), 在很宽的实验条件下(反应器操作压力为 $10^{-5}-10$ Torr; 温度为 $300-1500K$; 气体流速为静止一超音速), 利用多种测试技术(如利

用四极质谱仪与飞行时间谱测定超音速束源分子速度分布; 利用光学多通道分析仪 OMA-2 探测发光的反应产物空间强度分布; 利用激光诱导荧光技术测定反应产物的内能态布居; 利用光子计数器与锁相放大器测定甚弱光信号)针对金属原子 Ca, Sr, Ba 与氧化剂、卤素及其衍生物反应, Sn, Pb, Bi^+ 与氧化剂反应, 分析研究了: (1) 化学反应通道及反应机理; (2) 碰撞总截面及化学发光截面、光子产率; (3) 初生的反应产物的能量配置; (4) 电子激发态反应产物的猝灭速度及碰撞传能截面; (5) 某些反应产物的光谱归属及其光谱常数的确定; (6) 某些反应中反应物平动能、振动能及电子能对反应的影响。

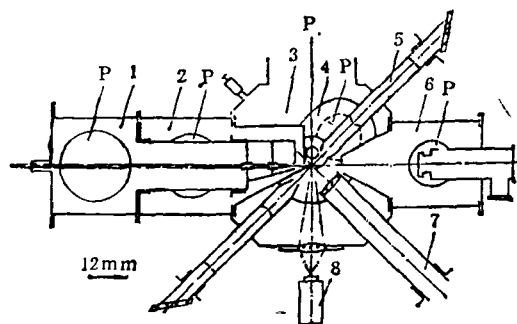


图 1 交叉分子束装置示意图

连接 OMA 的观察窗与反应区相距 265mm

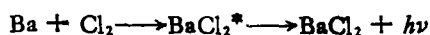
1—超音速喷管束室; 2—准直室; 3—反应室;
4—原子束室; 5—激光器光器; 6—四极滤质
器室; 7—光测系统通道; 8—光学多通道分析器
(OMA); P—真空泵。

现举几个例子加以说明:

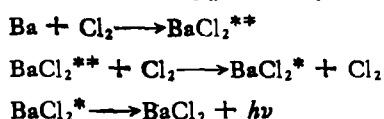
1) 本文介绍的科研成果获国家自然科学基金成果二等奖。

1. 关于 Ba + Cl₂ 反应产生 BaCl₂ 机理的探讨^[1,2]

早在 1971 年,美国 Stanford 大学化学系 R. N. Zare 教授领导的研究小组就曾提出双体辐射结合机理:



后来,加拿大多伦多大学 Menzinger 教授等提出三体碰撞稳定化的辐射机理:



式中上标 * 表示电子激发态, 中表示振动激发态. 1979 年, Menzinger 又在一篇综述文章中提到另一可能机理, 可是时隔多年还不见正式论文发表. 总之, 十几年来, 虽有多人提出各种机理, 但争论一直没解决. 我们充分利用测试手段多样化的特点, 设计了三种实验, 结果如下:

(1) 用光学多通道分析仪测得 BaCl₂* 辐射的连续光谱强度沿 Ba 束运动方向逐渐加强, 经极大值后才下降. 说明 BaCl₂* 不是单次碰撞反应的产物, 从而否定了 Zare 等人提出的双体辐射结合机理.

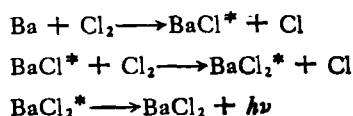
(2) 用直流放电把基态钡原子激发至亚稳态钡原子并与 Cl₂ 反应, 发现此反应不产生连续辐射, 但 BaCl₂* 辐射增加, 说明 BaCl₂ 的生成与 BaCl₂* 无关.

(3) 用单色仪与锁相放大器测定 BaCl₂* 辐射强度随反应气体压力或数密度的变化规律, 发现

$$I_{(\text{BaCl}_2^*)} \propto [\text{Cl}_2]^2, \text{ 当 } \begin{cases} [\text{Ba}] \text{ 较高} \\ [\text{Cl}_2] \text{ 较低} \end{cases} \text{ 时};$$

$$I_{(\text{BaCl}_2^*)} \propto [\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{Ba}], \text{ 当 } \begin{cases} [\text{Cl}_2] \text{ 较高} \\ [\text{Ba}] \text{ 较低} \end{cases} \text{ 时}$$

我们根据上述三组实验结果, 提出下述的机理:



2. Ba + N₂O 反应机理^[3,4]

70 年代以来, 围绕此反应的初生发光态, 国际上许多研究小组争论不休, 我们首次在交叉分子束实验中, 利用光学多通道分析器观察这个反应的化学发光空间角分布 (见图 2), 并测定了辐射态寿命. 我们在单次碰撞条件下测定了这个反应的化学发光光谱, 其带头明显可辨, 结合角分布的结果, 认为这个反应的化学发光来源于 BaO 的 A'¹Σ⁺ 和 A'¹Π 态的辐射, 二者的比为 1:2.

在 Ba(³D) + N₂O → BaO + N₂ 反应中, 发现了 BaO(D'¹Σ⁺ → A'¹Σ⁺ → X'¹Σ⁺) 二次电子跃迁过程.

此外, 我们充分利用交叉分子束实验的特点, 适当改变 N₂O 的平动能与振动能, 还用直

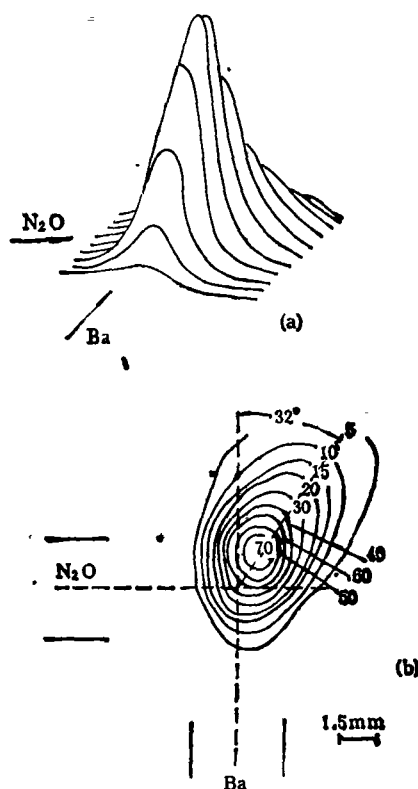


图 2

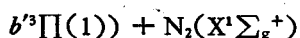
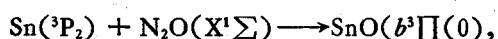
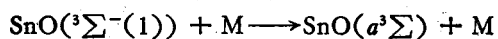
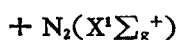
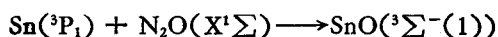
(a) 用光学多通道分析器 (OMA) 测的 Ba + N₂O 反应化学发光强度的空间分布;

(b) Ba + N₂O 反应化学发光空间分布的等强度线图

流放电方法把 Ba 激发至亚稳态, 研究反应物能态对反应的影响, 发现 $\text{Ba}(^1\text{S}) + \text{N}_2\text{O}$ 反应为有阈能反应, N_2O 振动激发可以促进化学发光反应. $\text{Ba}(^3\text{D}) + \text{N}_2\text{O}$ 为无阈能反应, 发光截面随平动能增加而减少.

3. Sn + N₂O 反应机理^[9]

80 年代初, 国外刊物 [*Aviation Week and Space Technology*, Vol. 113, Aug. 1, (1980), 4] 曾报道, $\text{Sn}(^3\text{P}_{0,1,2}) + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{SnO}(a^3\Sigma^+, b^3\Pi) + \text{N}_2$ 反应体系可获得波长为 5000 Å 左右的受激辐射, 但是却一直没有正式的科学文献发表, 故难以判断该报道的真实性. 我们认为, 发展可见波长化学激光的基本障碍是, 对一些有希望的电子跃迁化学发光反应体系, 还缺乏对其反应动力学、化学发光光谱、发射体的辐射寿命及其猝灭、传能、弛豫机制等知识的充分了解. 对 $\text{Sp} + \text{N}_2\text{O}$ 反应体系, 虽然自 1975 年以来 A. Fontijn 等曾进行了研究, 但对生成电子激发态 SnO 的机理尚不清楚. 因此, 我们利用本实验室内多套实验装置(热管炉反应器、高温快速流动反应器、分子束-气化学发光装置与超音速流动化学发光装置), 在很宽的温度、压力与流速范围内研究该反应. 我们首先研究了从 $\text{Sn} + \text{N}_2\text{O}$ 反应产生的 SnO 辐射光谱, 共获得 145 个振动带, 其中有 37 个新带和七个较高分辨的 $a^3\Sigma^- - X^1\Sigma^+$ 系振动带, 而且对其反应机理进行了较深入的分析, 提出了如下的机理:



通过上述对 $\text{Sn} + \text{N}_2\text{O}$ 反应的分子反应动力学研究, 我们明确了这个反应体系的基本特征, 对它是否可发展成为可见化学激光器作出了有数据支持的判断.

4. C₂d³Π_g 态的生成机制和能量传递过程^[6,7]

自六十年代以来, 国外有许多科学家对此问题进行了研究, 取得一些有意义的结果, 但也存在许多不确切和相互矛盾之处. 鉴于此问题

在大气化学、燃烧化学与化学激光研究中的重要性, 在 1979 年, 我们采用先进的光电法与锁相放大技术相配合, 大大提高了测量精度, 详细地给出了 C₂d³Π_g 态六个振动能级的相对布居, 比 Palmer 用光谱底板的黑度法取得的数据有明显改善. 同时, 我们还研究了 Na 原子对 C₂d³Π_g 态传能的影响, 发现其传能速率比气动速率还快一个数量级, 并用鱼叉机理很好地解释了实验结果, 比 S. W. Benson 教授的工作更进了一步. 我们还研究了惰性气体 Ar 对 C₂d³Π_g 态的传能过程, 发现也只需几次碰撞就能带走一个振动量子. 这个现象表明 C₂d³Π_g 态最低几个振动能级和邻近电子态存在相互微扰, 这个结果与 V. E. Bondybey 在基质隔离实验中得到的结果相互支持. 另外, 我们还利用测量转动微扰线强度的变化, 计算了 d³Π_g 态和 b³Σ_g⁻ 态的相对生成速率, 进一步证实了碱金属和 CCl₄ 反应优先生成 b³Σ_g⁻ 态, 然后通过微扰进入 d³Π_g 态.

5. 碱土金属原子与卤代烷反应中反应产物的能量配置规律^[8-10]

70 年代后期, 国际上陆续开展一些有关 Ba 原子与卤代甲烷反应的研究, 但是缺乏系统性, 难以归纳出定量的规律性. 我们在交叉分子束装置上, 利用激光诱导荧光技术 (LIF), 系统地研究了碱土金属原子 Ca, Sr, Ba (基态与亚稳态) 与卤代甲烷、卤代乙烷反应, 测定了双原子分子反应产物的振转能量配置. 我们总结出一些有趣的规律: 碱土金属原子 M 与卤代甲烷 CH_{3-n}X_n 反应 (X——卤素) 时, 随着卤素原子数目 n 的增加, 或者随 M 与 X 的原子序数的增大, 其反应产物 MX 的振动能可占可用能的百分数亦增大. 亚稳态碱土金属原子与卤代甲烷反应时, 其电子激发能量较少地分配到电子基态反应产物的振动能级.

[1] 曾宪康、佟丽娜、金朝鹏、楼南泉, 中国科学 B 辑, No. 7(1984), 589.

[2] R. C. Lü et al., *Chem. Phys. Lett.*, 131 (1986), 339.

(下转第 761 页)