

用激光诱导荧光方法研究 OH 自由基的反应动力学

顾玉姝

(山东大学化学系)

W. A. Guillory

(美国犹他大学化学系)

本文工作中首先由甲醇的红外多光子解离产生 OH 自由基, 然后用激光诱导荧光方法测得 OH 基 ($X^2\Pi v=0$) 在不同转动能级时与 NO 气体的反应速度常数。

实验用的仪器装置为 TEA CO_2 激光器作光解光源。其输出能量为 0.5 J/pulse, 重复频率为 20 Hz。输出光束通过一个焦距为 15 cm 的透镜, 然后进入一个直径为 2.5 cm 长为 25 cm 的不锈钢反应池中。 CO_2 激光的输出波长被调节到 9.55 μm 处, 这个波长相应于甲醇的 ν_4 ($1034 cm^{-1}$), C-O 伸缩振动模。

YAG 泵浦的染料激光器作为 OH 基的探测器。倍频器为角度匹配的 KDP 晶体。实验中使用的染料是若丹明 640。激光束的输出能量为 1 mJ。探测激光束进入反应池时, 恰好通过由聚焦的 CO_2 激光束所确定的光解区域中, 二束光相互垂直。共振荧光信号垂直于探测激光束, 一个单色仪与光电倍增管相连接, 荧光信号由光电倍增管检测。实验中单色仪的波长固定在 309 nm。利用 162-164 Boxcar 积分器、Biomation 8700 瞬时记录仪和 Nicolet 1070 多道信号平均器可以得到多次重覆扫描、信号平均的波长分辨光谱和时间分辨光谱。数据最后贮存到微处理机中。

实验测得 OH 基 ($X^2\Pi v=0, J$) 的激光诱导激光光谱。实验时甲醇样品的压力为 0.1 Torr, 缓冲气体 Ar 的压力为 25 Torr。对照 OH 基的标准谱图, 可准确地定出各条线所对应的转动量子数。

OH 基 ($X^2\Pi v=0 Q^1(3)$) 的时间分辨光谱是用甲醇样品的压力为 0.02 Torr、缓冲气体 Ar 的压力为 25 Torr 时获得的。

文中还给出与实验条件相同, 而仅在样品中加入了 1.0 Torr 的 NO 时的光谱。由于 OH 与 NO 进行了反应, 因此 OH 基的信号衰减明显地快得多。根据 OH 与 NO 的反应式, 假设了一个准一级反应的动力学速度方程, 利用微处理机对 OH 基荧光信号的时间衰减曲线进行拟合, 得到一个随压力而变的准一级反应速度常数 K_1' 。由于曲线很好地被拟合, 证明了我们所用的动力学公式是正确的, 以 K_1' 对 NO 的压力作图得一直线, 从直线斜率就可得到 OH 基与 NO 反应的速度常数 K 。