

# 用激光研究 $O(^1D_2) + H_2(HD, D_2)$ 的基本反应动力学

J. E. Butler

(美国海军研究实验室分子动力学组)

短脉冲宽度(几十毫微秒)激光的光解作用以及激光产生的荧光的高灵敏度探测,可用来测量基本双分子反应的生成物的“初生”内能分布。本文测量并分析了生成物 OH 和 OD 的激光引发荧光光谱,以便获得在  $O(^1D_2) + H_2(HD, D_2)$  反应中形成的基电子态 OH 和 OD 的相对内能分布。具体地说,获得了本文标题所示反应的生成物 OH( $X^2\Pi_1; v=0, N \leq 26; v=1, N \leq 17$ ) 和 OD( $X^2\Pi_1, v=0, N \leq 35, v=1, N \leq 28$ ) 的相对粒子数分布。

先前的实验和理论结果表明本文标题所示的反应是可以进行的,方法是把  $O(^1D)$  加到  $H_2$  键中去,形成短寿命的  $H_2O$  络合物,当这种络合物分解时就会产生转动受激(反转)的 OH( $X^2\Pi_1; v \leq 4$ )。近来的实验结果表明还存在着第二个动力学通道,即直接“分离”出 H 原子,来形成同一种生成物 OH( $X^2\Pi_1$ )。这是研究反应动力学和生成物的内能分布的质量(运动学的)效应的一个极好的反应系统,因为该反应的放热量很大,为 45 kcal/mol。后来又有理论工作表明  $O(^1D_2) + HD \rightarrow OH(X^2\Pi_1) + D[OD(X^2\Pi_1) + H]$  的“宏观”分支具有较强的运动学效应,使其中 OD 的产生通道更为有利,高达 5:1。

观察了两种运动学效应,对从  $O(^1D_2) + HD$  反应和  $O(^1D_2) + D_2$  反应中得到的 OD( $X^2\Pi_1; v=0, 1$ ) 分布进行了比较,结果表明在  $N \geq 25 (v=0)$  的情况下,分布相差很大,这时可能很少有大的转动角动量,从而剩下的是氢原子而不是氘原子。这证明了产生通道的折合质量对轨道角动量 ( $L = \mu r \times P$ ) 的限制作用。第二种效应是 HOD 反应络合物的非统计分解,产生 OD 大大超过 OH。较早的理论工作指出,这是由于 D 在反应络合物中的运动较慢(相对于 H 言),使得达到分解所需的临界组态的 D 原子频率低于较轻 H 原子频率的缘故。

$O(^1D_2) + H_2$  反应体系证明是检验动力学模型的一个极好的水准点,因为详细的实验结果和理论计算是容易得到的。目前,总的来说两者很相符,然而,显然还需要进行更为仔细的实验工作和改进理论模型。

