

多光子电离技术在 NO 与 O₃ 反应 动力学研究中的应用*

施周政 吕诚哉 夏敬芳 李郁芬

(复旦大学物理系)

提要: 本文报道了把多光子电离(MPI)方法用于气体反应动力学的研究。通过 NO 分子中间态 $C^2\Pi$ 的多光子电离作为对 NO 的检测方法,在流管体系中测得的 NO 与 O₃ 反应速率常数为 $1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 与已报道的数据相符。在激光波长为 365.45 nm 时,必须考虑 NO₂ 光解产生的 NO 对 MPI 信号的贡献,在该波长时测得的 NO₂ 的表现解离率为 50%。

MPI technique for kinetic study of (NO+O₃) reaction

Shi Zhouzheng, Lu Chengzai, Xia Jingfang, Li Yufen

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

Abstract: The kinetics of gas reaction by multiphoton ionization method is reported. The detection of NO is made by the resonant multiphoton ionization of NO via the $C^2\Pi$ state. The rate constant of NO reaction with O₃ is obtained to be $1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in a flow system, in good agreement with previous data. It should be considered that the photodissociation of NO₂ will also contribute to the MPI signal at 365.45 nm. Apparent dissociation rate of about 50% at this wavelength has been obtained.

气相化学反应动力学对于阐明燃烧过程与大气光化学的研究有着极其重要的作用。长期以来,人们采用原子共振荧光、电子顺磁共振、化学发光、质谱等检测方法来研究一些快速气相反应动力学,测定反应的速率常数。因为激光光谱技术具有高分辨率与高灵敏度等特点,所以它在气相反应动力学,尤其是微观反应动力学研究中也正在得到日益广泛的应用。激光感生荧光(LIF)技术对分子的探测极限可达 $10^9 \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 已成功地用于许多快速化学反应研究。本文尝试将共振增强

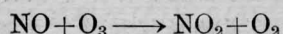
多光子电离(REMPI)方法用于研究气相反应。由于 REMPI 比 LIF、CARS 等光谱技术更加灵敏,选择性更强,且不受荧光、化学发光等背景的干扰,故可望成为研究反应动力学的重要手段。对于有些分子,它们的中间电子态寿命比激光脉宽小得多,由于这些中间态的快速无辐射过程,这些分子的荧光量子效率极低,它们一般不能用 LIF 方法来检测。可是使用 REMPI 方法能很快地把

收稿日期: 1986年9月30日。

* 本课题由中国科学院科学基金资助。

分子通过中间能级泵浦到电离态。这样 REMPI 仍能有效地检测这些“暗”分子,研究与这些分子有关的反应。

我们选择 NO 与 O₃ 反应作为研究对象,其目的在于这一反应与同温层中的 O₃ 的保护密切相关。O₃ 对于 <310 nm 光子的吸收不仅是同温层的能源,影响到高层空间的气候,而且还使人类免遭致命的太阳光的紫外辐射。目前已经公认 HO_x 与 NO_x 是高层空间中对 O₃ 含量的影响至关重要的分子。许多重要的实验室已对它们的激光光谱进行了研究。在低于 40 km 时,NO_x 分子对 O₃ 的催化破坏较 HO_x 更为重要,其链反应为:



超音速喷气机 (SST) 放出的大量 NO_x 直接关系到 O₃ 层的破坏,被称为 SST 问题。

本文是在研究 NO 多光子电离光谱的基础上,用 REMPI 作为测量 NO 浓度的方法,把它与线性流管技术结合起来以测量 NO 与 O₃ 反应的动力学过程,得到反应的速率常数。

一、实验部分

1.1 O₃ 与 NO 的制备

O₃ 用自制的臭氧发生器制备, O₂ 流经 U 型夹层玻璃管时通过交流高压放电 (~12 kV) 就可产生浓度为 ~0.5% 的 O₃, 浓度与放电电压有关,用间接碘量法标定。NO 是用 KNO₂ 与 KI 在硫酸中反应制得,并用干冰乙醚进行纯化,以除去 NO₂ 和 H₂O,最后用液氮收集于贮气瓶中。经红外光谱分析 NO 的含量大于 95%。杂质气体主要是 O₂ 和 N₂, 对实验结果影响不大。

1.2 REMPI 测量装置

REMPI 实验装置包括三个部分: 激光器、多光子电离室和信号测量记录系统。实验中采用 Quantel Nd:YAG 泵浦的染料激

光器,用 YAG 倍频光 (~400 mJ/脉冲) 泵浦 R-590, 染料激光输出 ~100 mJ, 然后把它与 YAG 基波混频, 得到 364~371 nm 的激光输出 (约 10 mJ)。混频晶体用自动跟踪系统控制, 在波长扫描过程中始终保持位相匹配。激光线宽为 0.3 cm⁻¹。多光子电离室为圆柱形, 两端装有石英窗, 中间平行放置相距约 1 cm 的黄铜平板电极 (2×1 cm²)。电极上加有 ±22.5 V 收集电压。激光经 $f=80$ mm 的石英透镜聚焦于两平板电极之间。电离后的电子与离子分别被两电极接收, 并送入信号放大器。多光子电离信号一般较弱 (10⁻⁷~10⁻¹¹ A), 因此要求放大器具有很高的放大系数与抗干扰能力。离子和电子在被电极接收后, 先后产生两个差模信号, 一般的噪声是共模的。放大器的特点是抑制共模噪声和放大差模信号。本实验放大器的探测极限为 10⁻⁹ A。经放大后的信号输入 PAR 165/162 Boxcar 积分平均器, 并在 X-Y 记录仪上记录。

在测量 NO 浓度时将激光波长固定在 NO 分子 MPI 信号较强处, 以得到最大的信噪比, 激光线宽适当宽些 (0.3 cm⁻¹) 以减小由波长微小漂移所引起的信号强度变化, 作长时间的信号平均可以消除激光强度起伏的影响。

1.3 流管系统

反应流管 (图 1) 内径 2 cm, 总长 50 cm, 流管顶端有固定进气管, 以引入反应气体 O₃。管侧有等间距带喷嘴的支管, 可以引入另一种反应气体 NO。测量某反应物 NO 的浓度随反应时间的变化即可得到反应速率常数 $k = -d \ln [\text{NO}] / dt$, 反应时间近似等于 X/U , X 为反应区长度 (引入反应物 NO 的喷嘴口到 MPI 电离测量区的距离), U 为气体平均流动速度, 可从流管中的气压 P 与气体流量 Q 得到。在恒流条件下泊肃叶公式:

$$\text{流量 } Q = \frac{1}{\eta} \frac{\pi R^2}{8L} (P_1 - P_2)。$$

式中 η 为气体粘滞系数, L 、 R 分别为流管长度与内径。 P_1 、 P_2 为流管两端的压强, 由此式可看出, 如果增大流管半径 R , 减少流量, 则可以减少压强差。 本实验反应流管中压力为 5Torr , (用光标微压计测量), 流量 Q 为 260 ml/min (用浮子流量计测量)。 气体流量用高精度针型阀控制。 为使问题简化, 对两种气体作了均匀反应近似, 亦即反应是在两种气体已充分混合的前提下进行的, 并假设 NO 从喷嘴进入低气压流管后迅速和 O_3 分子均匀混合, 其扩散时间远小于反应时间。

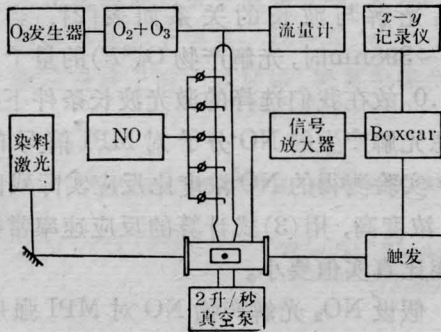


图1 气相反应速率常数流管-MPI 测量装置

二、结果与分析

2.1 中间能级为 $C^2\Pi$ 的 NO 多光子电离谱

NO 分子的基态为 $X^2\Pi$, 其电子态 $C^2\Pi$ 和 $A^2\Sigma^+$ 的平衡核间距 r'_e 与基态的平衡核间距 r'_e 相近。从基态到 $C^2\Pi$ 或 $A^2\Sigma^+$ 的振动跃迁都满足 Franck-Condon 原理, 具有较大的跃迁截面。在实验中, 我们选择了通道较简单的 $C^2\Pi$ 态(2+1)三光子电离, 图2为对应共振跃迁 $X^2\Pi \rightarrow C^2\Pi$ 的MPI谱, 激光波长范围为 $365\sim 367\text{ nm}$ 。这是从基态 $X^2\Pi$ 吸收二个光子到 $C^2\Pi$ 态, 再吸收一个光子达到电离的(2+1)MPI。基态自旋角动量和轨道角动量的耦合方式接近洪德情况(a), 因此光谱的结构由 $C^2\Pi$ 的耦合情况决定。从光谱上看其特征和 $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$ 的跃迁相似, 故 $C^2\Pi$

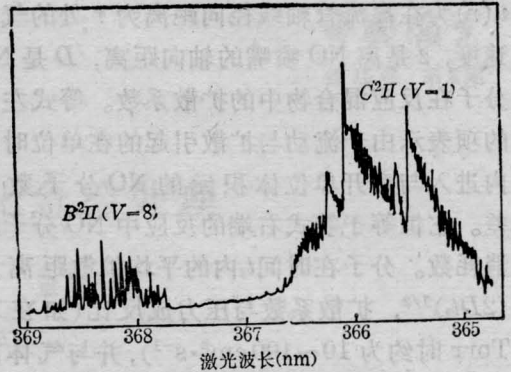


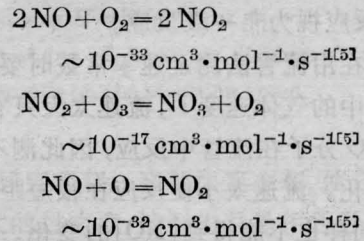
图2 共振能级为 $C^2\Pi(V=1)$ 的 $\text{NO}(2+1)$ MPI 谱

态趋向于洪德情况(b)。整个光谱由 O 、 P 、 Q 、 R 、 S 各四支谱线组成(图2)。

我们的实验选择波长为 365.45 nm (在 $X^2\Pi_{1/2} \rightarrow C^2\Pi$ 的带头附近)的激光来测定 NO 的浓度, 以得到高的信噪比和稳定度。信号强度和 NO 浓度近似成线性关系^[2]。

2.2 反应速率常数 K 的测定

O_3 和 NO 反应生成 NO_2 和 O_2 的速率常数约为 $10^{-14}\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而在反应体系中可能发生的其它一些反应的速率常数为:



根据已有的数据, 所有反应物、产物及中间产物之间的反应速率比 O_3 和 NO 的反应慢得多, 因此在测量 NO 和 O_3 反应速率常数时可以忽略其它反应的影响。

假如温度一定, 反应的体积不变, 则圆柱形流管中任意一点(z, r)的 $[\text{NO}]$ 应符合下式:

$$\begin{aligned} -u(r) \frac{\partial [\text{NO}]}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 [\text{NO}]}{\partial r^2} \right) \\ + \frac{1}{r} \frac{\partial [\text{NO}]}{\partial r} + \frac{\partial^2 [\text{NO}]}{\partial z^2} \\ = k[\text{NO}][\text{O}_3] \end{aligned} \quad (1)$$

$u(r)$ 为在离流管轴线径向距离为 r 处的气流速度, z 是离 NO 喷嘴的轴向距离, D 是 NO 分子在反应混合物中的扩散系数。等式左边的项表示由于流动与扩散引起的在单位时间内进入与离开单位体积元的 NO 分子数的差。它恒等于等式右端的反应中 NO 分子的消耗数。分子在时间 t_i 内的平均扩散距离为 $(2Dt_i)^{1/2}$, 扩散系数与压力成反比(如在 10 Torr 时约为 $10\sim 100\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), 并与气体的本质及温度有关。因此若 t_i 大于 1s, 扩散距离与反应流管长度相当。在我们的实验条件下, $t_i \ll 1$ 秒, 故可忽略扩散的影响。

$$u(r) = L/t_i \quad (2)$$

利用边界条件 $z=0$, $[\text{NO}] = [\text{NO}]_0$; $z=L$, $[\text{NO}] = [\text{NO}]_i$, 从(1)式得到

$$\frac{[\text{NO}]_i}{[\text{NO}]_0} = \exp(-k[\text{O}_3]t_i) \quad (3)$$

其中
$$t_i = \frac{\pi R^2 P L_i}{760 Q}$$

因为 REMPI 测量 NO 有着极高的灵敏度, 所以在我们的实验中可以使 $[\text{NO}]_0 \ll [\text{O}_3]_0$ 。这样反应过程中 $[\text{O}_3]$ 的减少可以忽略, 反应视为准一级反应。

在用流管法测定速率常数时要注意调节流管中的气体速度 V , 流速太大只有很小部分 NO 分子在流管中反应, 因此测不到 $[\text{NO}]$ 的变化。流速太小使反应在很短距离内就完成, 同样也不能得到 $[\text{NO}]$ 的变化。本实验中选择流速为 200 cm/s, $[\text{O}_3]$ 通过调节臭氧发

表 1 不同 $[\text{O}_3]_0$ 的 NO 分子 REMPI 强度随反应时间的变化

$[\text{O}_3]$ cm^{-3}	反应时间 t_i (ms)	MPI 强度 (任意单位)	k $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
6.0×10^{14}	38	14.3	0.37×10^{-14}
	160	10.9	
8.2×10^{14}	38	11.6	0.33×10^{-14}
	100	9.5	
	160	8.4	

两次实验平均

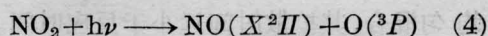
$$\bar{k} = 3.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

表 2 NO_2 在不同波长下的光解^[5]

λ (nm)	295~398	400	410	420	>440
$\varphi(\text{O}(^3P))$	1.0	0.7	0.12	0.02	0

生器的放电电压来得到最佳值。在不同 $[\text{O}_3]_0$ 的条件下, 改变流管体系的反应时间所测得的 NO 分子 REMPI 信号强度见表 1。

考虑到波长为 365.45 nm 时, 反应产生的 NO_2 分子有可能发生光解, 光解后生成的 NO 和 O 均处于基态:



NO_2 光解与波长的关系如表[2], 当 λ 为 295~398 nm 时, 光解产物 $\text{O}(^3P)$ 的量子效率为 1.0。故在我们选择的激光波长条件下必须考虑光解产生的 NO 分子对 MPI 信号的贡献。实验测得的 NO 浓度比反应实际残留的 NO 浓度高, 用(3)式计算的反应速率常数有可能比真实值要小。

假设 NO_2 光解产物 NO 对 MPI 强度的贡献正比于 NO_2 的浓度, 当反应时间为 t_i 时进入 MPI 室的 NO_2 浓度为:

$$[\text{NO}_2] = (1 - e^{-k'[\text{O}_3]t_i}) [\text{NO}]_0 \quad (5)$$

设 NO_2 光解对 MPI 信号贡献的比例常数为 ζ , 则信号强度

$$S \propto [\text{NO}] + \zeta [\text{NO}_2] \quad (6)$$

不同反应时间的信号强度比为

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{e^{-k'[\text{O}_3]_0 t_A} + \zeta(1 - e^{-k'[\text{O}_3]_0 t_A})}{e^{-k'[\text{O}_3]_0 t_B} + \zeta(1 - e^{-k'[\text{O}_3]_0 t_B})} \quad (7)$$

(7)式得到的 k' 是计及光解影响后真正的反应速率常数。

从不同的 $[\text{O}_3]$ 的两组数据得到

$$k'_1 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, \quad \zeta = 48\%$$

从相同 $[\text{O}_3]$ 的两组数据得到

$$k'_2 = 1.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, \quad \zeta = 52\%$$

它们的平均值 $\bar{k}' = 1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 和已报道的结果^[5]吻合, 并得到了 NO_2 的表观光解率为 50%。

(下转第 93 页)

表1 铝样品的 μ_s 与 λ

f	20Hz	100Hz	1kHz	1MHz
热扩散长度 μ_s (cm)	0.1255	0.056	0.0177	5.6×10^{-4}
声波长 λ (cm)	3.2×10^4	6.32×10^3	6.32×10^2	0.632

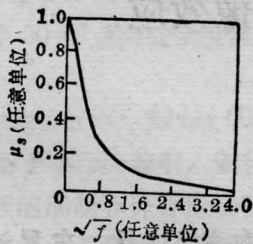


图6 μ_s 与 \sqrt{f} 的关系曲线

$$\left(\mu_s^{-1} = \sqrt{\frac{\sigma v}{2}} \cdot \sqrt{f}\right)$$

(上接第 88 页)

三、结 论

1. 在波长范围 365~367 nm 内得到的 NO 共振增强多光子电离谱对应于经过 $X^2\Pi \rightarrow C^2\Pi$ 的多光子电离, 这是 (2+1) 过程, 作为探测 NO 的浓度 (2+1) 比 (2+2) 简单。

2. 用 REMPI 作为 [NO] 的测量方法, 研究了线性流管体系中 NO 与 O₃ 的快速反应动力学, 测得的速率常数为

$$k' = 1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

3. 应用激光光谱的方法, 特别是 REMPI 方法作为化学反应动力学研究时必须

注意激光可能引起的光解等复杂因素的影响。在有光解存在的情况下, 通过引入表观解离率的近似处理方法可对实测反应速率常数进行修正。

测深度, 从而获得亚表面缺陷深度的估算或分层结构像。加上光热偏转技术的完全非接触式特点。这一方法对于完全无接触地、无损地研究材料表面、亚表面结构具有很大的应用潜力。

本工作得到教育部科技重点项目基金资助。

参 考 文 献

- 1 Fournier D *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1980; **36**: 130
- 2 Murphy J C *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1981; **38**: 196
- 3 McDonald F Alan *et al.* 1983 Ultrasonics Symp., 672
- 4 Kuo P K *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1983; **55**: 6245
- 5 Lepout F *et al. J. Appl. Phys.*, 1985; **57**: 1009
- 6 Aamad L C *et al. J. Appl. Phys.*, 1981; **52**: 4903

参 考 文 献

- 1 Cool T A. *Appl. Opt.*, 1984; **23**(10): 1559~1572
- 2 Sirkin E R. Haas Y. *Appl. Phys.*, 1981; **25**(3): 253~258
- 3 Phillips L F, Schiff H I. *J. Chem. Phys.*, 1962; **36**(6): 1509~1517
- 4 Mulcahy M F R. *Gas Kinetics*, Britain: Thomas Nelson and Sons. p. 144
- 5 McEwan Murray J, Phillips Leon F. *Chemistry of the Atmosphere*, London: Edward Arnold; 1975: 275-281