

$O(^3P) + NO$ 反应的交叉束化学发光

解笑湘 张黎明 邱元武 刘颂豪
(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

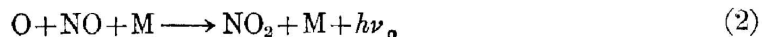
用交叉分子束技术观察了 $O(^3P) + NO \rightarrow NO_2 + h\nu$ 基元反应的化学发光。基态氧原子是由 O_2 分子经微波放电产生的。获得了在 $4000 \sim 9000 \text{ \AA}$ 波段内的连续光谱, 发光总强度与 NO 分子的流量成线性关系。假使反应服从绝热相关原理, 则化学发光主要来自 NO_2 的 ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ 跃迁。这一结果与 Grangi^[14] 等的理论估计是一致的。

一、引 言

氧原子与一氧化氮反应的化学发光就是人们常见的灰绿色“空气余辉”^[1]。这一反应在同温层化学以及火箭发动机的燃烧过程中起着重要的作用。不仅如此, 人们还把这一反应的速率作为确定其它化学发光反应速率的标准^[2, 3]。因此, 很多年来, 人们采用各种方法研究了 this 反应, 其中主要的是用流动法研究低气压下的两体复合反应^[2~6]:



和三体复合反应^[1, 7~9]:



通过这些实验都在可见区观察到连续的化学发光光谱。

自 1973 年来, Ibaraki 等^[10] 和 Kasai 等^[11] 用交叉分子束研究了反应(1)。前者在室温下没有观察到 $O + NO$ 反应的化学发光, 而是观察到 O 与 NO 的二聚物 N_2O_2 反应的化学发光。后者首次观察到室温下 $O + NO$ 反应的交叉束化学发光。

我们用分子束装置研究了同一反应, 得到了一些新的结果。

二、实验装置

图 1 为实验装置示意图。分子束的真空室由低温泵抽真空, 低温泵冷头的温度可达 14 K。实验前的真空度为 3×10^{-8} Torr, 当分子束喷入室内时, 真空度在 $3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr 之间。

氧原子是由一定比例的 O_2 和 Ar 气的混合物经微波放电产生的。 O_2 气的纯度为 97%, Ar 气的纯度为 99.99%, 上述两种气体均未经进一步纯化而直接使用。

微波发生器的频率为 2450 MHz, 功率可在 $0 \sim 200 \text{ W}$ 之间变化。石英放电管 $\phi 12 \text{ mm}$

经过两个直角转弯伸进真空室, 每个转变处带有一个伍德角, 以减少进入反应区的微波放电

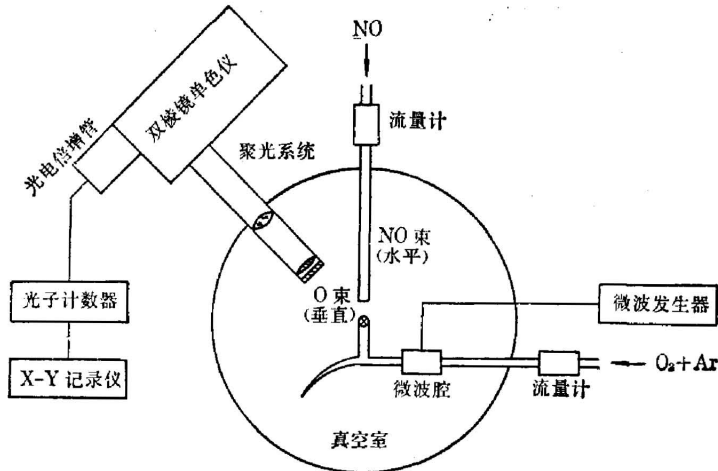


图1 交叉束化学发光实验装置

Fig. 1 Experimental arrangement of the crossed beam chemiluminescence

收到的信号。为了减小光电倍增管的暗电流和噪声, 用致冷器将其冷却到 -50°C 。在测量光谱时, 单色仪的入射和出射狭缝均为 $600\ \mu\text{m}$ 。

的杂散光。整个石英管外壁均涂黑漆。氧原子束喷口 $\phi 2\text{mm}$, 喷口距反应区中心 8mm 。

NO 气体是通过铜和稀硝酸的反应制备的, 经纯化后直接使用。 NO 分子束喷口为 $\phi 0.8\text{mm}$, 喷口距反应中心 15mm 。所有的气体均用流量计测量其流量。

反应中心的化学发光经过两个透镜聚焦在 D 300 型双棱镜单色仪的狭缝上, 用光电倍增管接收分光后的信号。光子计数器和 X-Y 记录仪记录接

三、实验结果

O_2 和 Ar 的混合气体在微波放电区的下游产生黄绿色的余辉。虽然采取了消光措施, 仍有微量的余辉进入反应区。但是经单色仪分光后, 其信号和未放电时的本底无明显变化。

氧气经微波放电后主要产生基态 $O(^3P)$ 原子^[17]。在我们的实验条件下, $P_0 d < 10\ \text{Torr}\cdot\text{cm}$ (P_0 为分子束管内的气压, d 为分子束喷口直径), 所以二聚物 N_2O_2 的浓度小于 1%, 可以忽略 N_2O_2 对交叉束反应的影响。因此, 我们研究的反应可以确定为基态 $O(^3P)$ 和 $\text{NO}(^2\Pi)$ 的基元反应。

图 2 表示观察到的化学发光光谱。在单色仪分辨率约为 $30\ \text{\AA}$ 时, 观察到一条无结构的连续光谱。经波长响应修正后, 最大光强在 $7500\ \text{\AA}$ 左右, 约有 $1700\ \text{photon}/\text{sec}$ 。我们得到的光谱与流动系统中二体反应的化学发光光谱^[6]大致相同,

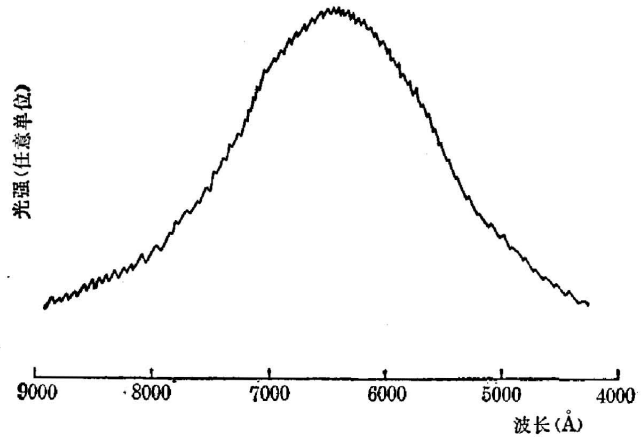


图 2 $O(^3P) + \text{NO}(X^2\Pi)$ 的化学发光光谱

Fig. 2 Chemiluminescence spectra of the reaction $O(^3P) + \text{NO}(X^2\Pi)$
Ar: 71.5 SCCM*, O_2 : 24.3 SCCM, $\text{NO} > 50\ \text{SCCM}$
Microwave power: 180 W

* SCCM 是 Standard Cubic Centimeter per Minute 的缩写, 标准条件定义为 20°C 和 760 毫米汞柱。

但强度分布略有差别。在微波功率为 50 W 时, 我们得到了化学发光总光强与 NO 流量成正比的关系(见图 3)。在扩散束的条件下, 喷出气体的空间分布随流量的变化改变不大, 因此流量和散射区的数密度近似为线性关系^[11]。化学发光总光强与 NO 数密度的线性关系说明了在我们的实验条件下, O(³P) 和 NO(²Π) 的反应是二体复合反应。

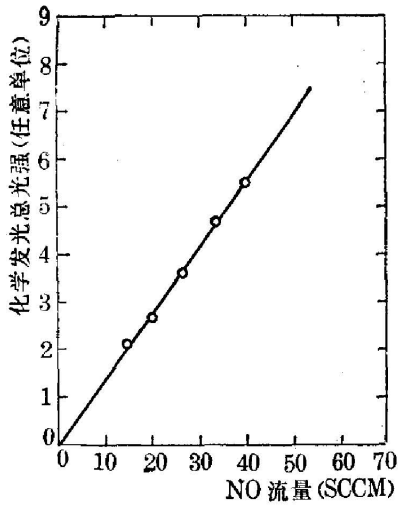


图 3 化学发光总光强与 NO 流量的关系
Fig. 3 Relation between total chemiluminescence intensities and the flux of NO molecules

Ar: 14.3 SCCM, O₂: 24.3 SCCM
Microwave power: 50 W

四、讨 论

NO₂ 有 17 个价电子, 属于 C_{2v} 点群。它的电子组态如下^[12, 13]:

... (4b ₂) ² (6a ₁) ²	² A ₁ (\tilde{x})
... (4b ₂) ² (2b ₁)	² B ₁ (\tilde{A})
... (4b ₂) (6a ₁) ²	² B ₂ (\tilde{B})
... (4b ₂) (6a ₁) (2b ₁)	⁴ A ₂
.....

其中 ⁴A₂ 态是由 C_{2v} 群的不可约表示 b₂, a₂ 和 b₁ 的直积产生的。根据 Grangi 和 Burnelle 的计算^[14], 在基态平衡组态的条件下, ²A₁, ²B₁, ²B₂ 和 ⁴A₂ 态的激发能分别为 0, 1.75, 3.33 和 3.43 eV。

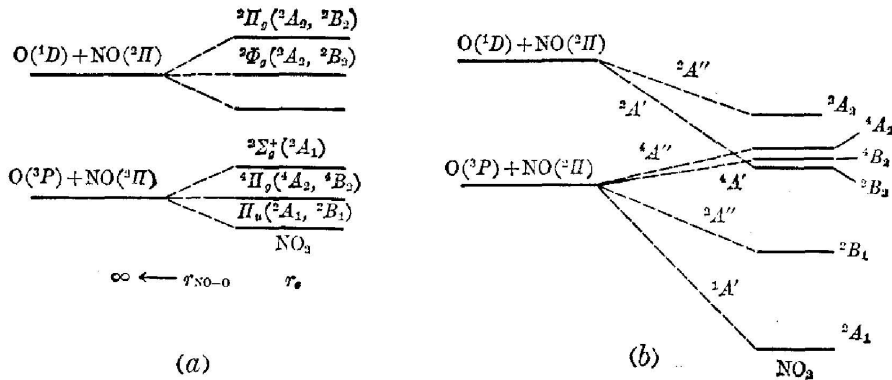


图 4 有关的反应物和产物的绝热相关图

Fig. 4 Adiabatic correlation diagram for related reactants and products

(a) Correlation diagram for reactants and states of linear NO₂ molecule. The correlative states of bent and linear NO₂ molecule are given in parentheses; (b) Adiabatic correlation diagram for chemical reaction

Burnelle 等^[15] 利用 Wigner-Witmer 规则, 分析了线性 NO₂ 分子态与 O(³P) + NO(²Π) 和 O(¹D) + NO(²Π) 的相关特性。如图 4(a) 所示, 基态 O(³P) 的反应可产生 ²Π_u, ⁴Π_g 和 ²Σ_g⁺ 等电子态的线性 NO₂ 分子, 而 ²Π_u 态又可分解为弯曲 NO₂ 分子的 ²A₁ 和 ²B₁ 态。同理, ⁴Π_g 可分解为 ⁴A₂ 和 ⁴B₂ 态等等。激发态 O(¹D) 的反应与多个弯曲 NO₂ 分子的 ²A₂ 和 ²B₂ 相相关。假定这一反应服从绝热相关原理, 我们可以画出化学反应的绝热相关图, 如图 4(b) 所示。其中基态 O(³P) 的反应以 ¹A' 的对称性与 NO₂ 的 ²A₁ 态相关, 以 ²A'' 的对称性与 ²B₁

态相关等等 (A' 和 A'' 是 C_s 点群的不可约表示)。由图可见, 基态 O(³P) 的反应并不产生 NO₂ 的 ²B₂ 态。图 5 为 NO₂ 分子在 LONO=134.25° 时势能随 ON—O 键长变化的势能曲线示意图。

在 NO₂ 分子中, ²B₁→²A₁ 和 ²B₂→²A₁ 的跃迁都是允许的跃迁。根据图 5 的势能曲线可以认为, 我们得到的化学发光主要是来自 NO₂ 的 ²B₁→²A₁ 的跃迁。这一结论与 Grangi 和 Burnelle 的计算结果是一致的。他们的计算表明^[14,15], ²B₁→²A₁ 跃迁的垂直激发能为 1.75 eV (7100 Å), 由 Franck-Condon 原理可见, 发光最强波段应在 7100 Å 附近。我们的实验观察证实了这一点, 而 ²B₂→²A₁ 的跃迁为 3.33 eV (3730 Å)。由于 ²B₂ 态与基态氧的反应不相关, 可以认为这一跃迁对化学发光的贡献较小。但是, Kasai 等^[11] 认为这个反应的交叉束化学发光主要是 ²B₂→²A₁ 的跃迁。他们是根据 NO₂ 分子的激光激发荧光光谱和激光诱导荧光光谱的实验结果得出这一结论的。由于 NO₂ 分子的 ²B₂→²A₁ 和 ²B₁→²A₁ 的跃迁均为允许跃迁, NO₂ 的荧光来自 ²B₂→²A₁ 跃迁, 并不能说明 NO₂ 的化学发光也是来自 ²B₂→²A₁ 跃迁。再者, ²B₂→²A₁ 的跃迁应使测到的光谱在 3730 Å 附近有一个较强的峰, 在实验中, 我们并没有观察到这一现象。实验结果表明, 用绝热相关原理可以解释 ²B₂→²A₁ 的跃迁对化学发光有较小的贡献, 而主要的发光产物为 ²B₁ 态的 NO₂ 分子。

根据分子的对称性可以判断, NO₂ 分子中 ²B₂→²B₁ 的跃迁是禁戒的^[12]。因此 ²B₁ 态通过无辐射跃迁转变为 ²B₂ 态的几率很小。NO₂ 分子离解成基态 O 原子和 NO 分子的离解能为 3.114 eV^[16]。O 与 NO 反应放出的热量为 71.2 kcal/mol (3.09 eV)^[4]。化学反应发生后, 产物 NO₂ 被激发到 ²B₁ 态的高振动激发能级上, 接近离解极限。由于近离解极限区内振动能级密度很大, 因此, 实验观察到的是连续光谱。

王乃光同志参加了部分实验工作。本工作还得到了徐绍绩、许世鹏和詹明生同志的大力协助, 特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] F. Kaufman; *Proc. Roy. Soc.*, 1958, **A247**, No. 1248 (Sep), 123.
- [2] A. Fontijn, *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, No. 1 (Jan), 64.
- [3] M. Sutoh, *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, No. 1 (Jan), 20.
- [4] H. P. Broida, *et al.*; *Trans. Faraday Soc.*, 1961, **57**, No. 458 (Feb), 259.
- [5] R. R. Reeves, *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, No. 3 (Aug), 764.
- [6] D. E. Paulsen, *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, No. 2 (Jul), 647.
- [7] M. A. A. Clyne and B. A. Thrush; *Proc. Roy. Soc.*, 1962, **A269**, No. 1338 (Sep), 404.

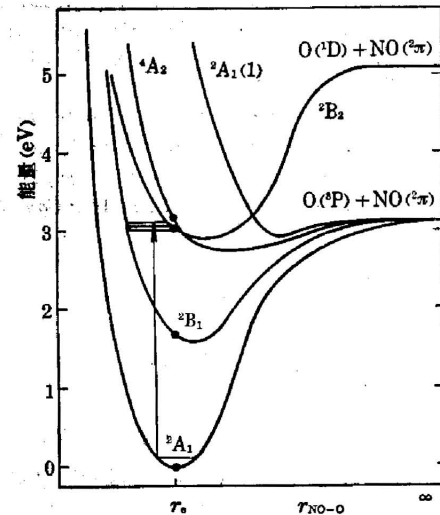


图 5 NO₂ 势能随 ON—O 键长的变化规律
Fig. 5 Postulated potential-energy curves as a function of ON—O bond distance at LONO=134.25°, r_e is the equilibrium bond distance of the ground state. The ⁴B₂ and ²A₂ states have been omitted

- [8] G. Doherty and N. Jonathan; *Discuss. Faraday Soc.*, 1964, No. 37 (Apr), 73.
[9] N. Jonathan and B. Petty; *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **64**, No. 545 (May), 1240.
[10] T. Ibaraki, *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, No. 2 (Jan), 95.
[11] T. Kasai *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **56**, No. 1 (May), 84.
[12] P. A. Gorry and R. Grice; *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1979, **12**, No. 9 (Sep), 857.
[13] G. Herzberg; *"Molecular Spectra and Molecular Structure"*, Vol. 3, (D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1966), 507.
[14] B. Di Bartolo; *"Spectroscopy of the Excited State"*, (Plenum Press, New York and London, 1976), 47.
[15] R. A. Grangi and L. Burnelle; *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, No. 2 (Jul), 843, 851.
[16] L. Burnelle, *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, No. 2 (Jul), 561.
[17] A. E. Douglas and K. P. Huber; *Can. J. Phys.*, 1965, **43**, No. 1 (Jan), 74.

Crossed beam chemiluminescence of $O(^3P) + NO$ reaction

XIE XIAOXIANG ZHANG LIMING QIU YUANWU AND LIU SONGHAO

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 24 June 1988; revised 16 December 1988)

Abstract

The crossed beam chemiluminescence of $O(^3P) + NO \rightarrow NO_2 + h\nu$ elementary reaction has been observed. The ground state oxygen atoms are produced by a microwave discharge in O_2 . Continuous spectra in the 4000~9000 Å region have been obtained. Dependence of the emission intensities on the NO flux is linear. Assuming the reaction obeys adiabatic correlation, the chemiluminescence should be due mainly to the transition ${}^2B_1 \rightarrow {}^2A_1$ of NO_2 molecules. This experimental result is in agreement with the theoretical calculation by Grangi *et al.*^[14].