

# CN( $B^2 \Sigma^+$ )激发态光谱的研究

倪晋智 李书涛 储焰南 胡义华 曹德兆

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学实验室, 合肥 230031)

**摘 要** 研究亚稳态原子  $\text{He}(2^3S)$  与  $\text{CH}_3\text{CN}$  的能量转移反应, 获得了  $\text{CN}(B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+)$  的近紫外辐射光谱。根据光谱强度, 研究了  $\text{CN}(B^2 \Sigma^+)$  的形成速率和振动布居, 并探讨了传能反应机理。

**关键词**  $\text{CN}(B)$  激发态, 光谱, 动力学。

## 1 引 言

CN 自由基具有低单重电子态、自发辐射寿命长及势能最低点偏移等独特的性质, 使该分子可作为电子态跃迁激光介质的候选者。Berry 等<sup>[1]</sup>已报道了红外 CN 激光辐射, 对  $\text{CN}(B)$  激发态碎片的研究, 可为产生近紫外激光提供必要的动力学参数。

近年来有关 CN 研究的报道很多。制备 CN 基的常用方法有光解<sup>[2]</sup>、电子轰击<sup>[3]</sup>或亚稳态惰性气体原子与含烃化合物碰撞传能<sup>[4,5]</sup>获得  $\text{CN}(B^2 \Sigma^+)$ 。本文选择乙腈作为母体分子, 在流动余辉装置上首次观察了  $\text{He}(2^3S)$  与  $\text{CH}_3\text{CN}$  的传能反应, 得到了  $\text{CN}(B)$ 、 $\text{CH}(A)$  等发射光谱, 由此对  $\text{CN}(B)$  的形成动力学过程进行了研究。

## 2 实验与结果

### 2.1 实验

实验装置见文献[6]。由高纯氦气通过阴极放电(350 V, 9 mA)产生亚稳态  $\text{He}(2^3S)$  原子。 $\text{CH}_3\text{CN}$  由观察窗口上端的四个径向分布的小喷嘴进入反应区与亚稳态  $\text{He}(2^3S)$  混合并发生反应。实验中反应区的压力为 133.3 Pa。产物发光信号通过 0.75 m 光栅单色仪, 由制冷到  $-40^\circ\text{C}$  的光电倍增管(RCA C31034)接收, 经光子计数器(EG&G 1109 型)计数后送往 X-Y 记录仪和 IBM-PC 计算机进行数据处理。

### 2.2 发射光谱

$\text{He}$  与  $\text{CH}_3\text{CN}$  混合反应时产生灰白色的特征光焰, 其发射光谱如图 1 所示。利用文献[7, 8]提供的 CN 和 CH 的发射谱图进行标定, 发现在 340 nm~440 nm 波段范围内, 主要有  $\text{CN}(B - X, \Delta v = 0, \pm 1, + 2)$  和  $\text{CH}(A - X)$  的电子态跃迁。

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1993 年 11 月 11 日; 收到修改稿日期: 1994 年 1 月 14 日

### 2.3 振动布居

由图 2(a)可以看到, 反应获得  $CN(B-X, \Delta v = 0)$  带的光谱, 其振动结构部分重叠, 根

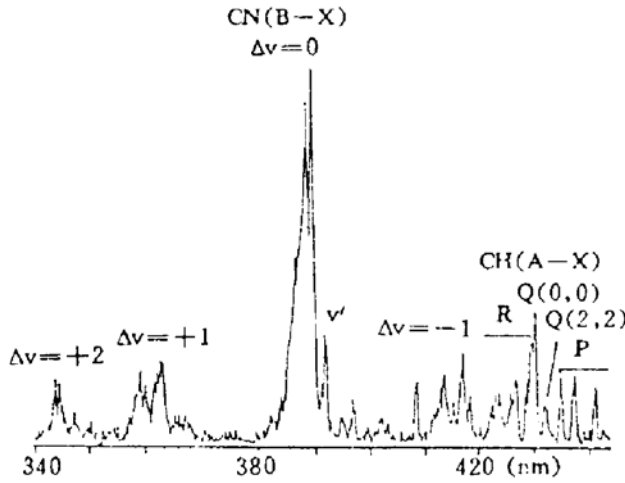


Fig. 1 Emission spectra of  $CN(B-X)$  and  $CH(A-X)$  produced in the reaction of  $He(2^3S) + CH_3CN$ ,  $P_{total} = 133.3 Pa$

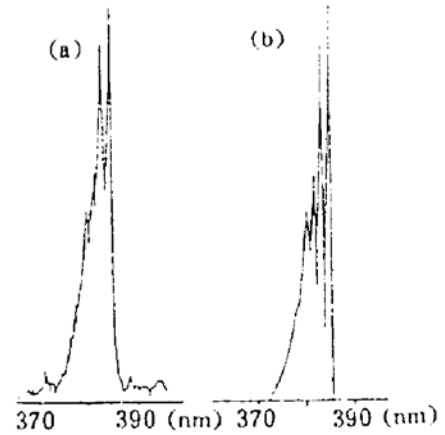


Fig. 2 The observed (a) and simulated (b) spectra of  $CN(B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^-, \Delta v = 0)$

据模拟光谱强度计算了它们的振动布居。对于二个电子态之间不同振动能级的跃迁, 其发射强度可用下式表示:

$$I_{v',v''} \propto N_{v'} (Re)^2 q_{v',v''}^2 \nu_{v',v''}^3 R_{v'} S_{N',N''} D(\nu) \quad (1)$$

其中,  $\nu_{v',v''}$ ,  $I_{v',v''}$  分别为  $v' \rightarrow v''$  跃迁的辐射频率和用光子数表示的光强。Re 为电子跃迁偶极矩。当  $v'$  在  $0 \sim 4$  时, C-N 核间距变化不大, Re 在计算中保持不变。  $N_{v'}$ ,  $R_{v'}$  分别表示  $CN(B, v')$  的振动和转动粒子数。作为近似<sup>[4,5]</sup>, 假设转动态粒子满足玻耳兹曼分布。  $S_{N',N''}$  表示转动线强度, 对  $CN$ , P 支为  $2N'$ , R 支为  $2N' + 2$ 。  $D(\nu)$  为探测系统的响应。  $q_{v',v''}$  为 Franck-Condon (F-C) 因子。采用已知的光谱常数<sup>[9]</sup>, 利用双原子分子势能曲线计算程序及 F-C 因子计算程序(计算程序由美国斯坦福大学 Zare 教授提供)求出  $CN(B-X)$  跃迁的 F-C 因子, 结果列于表 1。由(1)式可知, 每一振动能级上的粒子数满足下列关系:

$$N_{v'} \propto I_{v',v''} \lambda_{v',v''}^3 / q_{v',v''} \quad (2)$$

利用振动求和规则  $\sum N_{v'} = 1$ , 计算了  $CN(B-X, \Delta v = 0)$  各振动能级上的粒子数相对分布。对于计算机模拟光谱, 由自编 FORTRAN 程序, 调节(1)式中能级转动温度( $1500 \pm 200 K$ )和振动布居  $N_{v'}$ , 并考虑探测器的响应, 得到如图 2(b)和表 2 的结果。该振动分布呈热布居形式, 振动温度为  $3400 K$ 。

Table 1. Franck-Condon Factors of  $CN(B-X, \Delta v = 0)$

$v'$	$v''$	$\lambda$ (nm)	$\langle r \rangle$ (nm)	FCF
0	0	388.1	0.13604	0.9199
1	1	386.9	0.13852	0.7789
2	2	385.9	0.14121	0.6658
3	3	385.2	0.14419	0.5763
4	4	384.7	0.14752	0.5073

Table 2. Vibrational distribution of excited  $CN(B^2\Sigma^+, \Delta v = 0)$  fragments

$v'$	obs.	simu.
0	0.33	0.34
1	0.30	0.32
2	0.20	0.19
3	0.14	0.11
4	0.03	0.04

### 2.4 $CN(B)$ 形成速率常数

由动力学理论可知,对于初级反应  $E^* + BC \rightarrow E + B + C^*$ ,当  $C^*$  的辐射寿命远小于它从反应区到探测区的时间,则稳态假设成立,即有  $d[C^*]/dt = 0$ 。反应速率常数  $k_c^*$  可由稳态发射强度来确定:  $I_c^* = k_c^*[E^*][BC]$ 。实验中,由于反应物的浓度难以准确测定,所以直接求速率常数较困难,为此引进速率常数已精确测得的反应:



作为参考反应<sup>[10]</sup>。He( $2^3S$ )与  $\text{CH}_3\text{CN}$  解离激发反应的主要产物 CN( $B$ )的寿命为 61 ns<sup>[11]</sup>,参考反应  $\text{CO}^+(B)$ 的寿命为 55 ns,均小于本实验中从反应区到探测区的时间 0.43 ms。因此 CN( $B$ )的形成速率常数可由下式确定:

$$k_{\text{CN}(B)} = \frac{k_{\text{CO}^+(B)} I_{\text{CN}(B)} [\text{CO}] [\text{He}^*]}{I_{\text{CO}^+(B)} [\text{CH}_3\text{CN}] [\text{He}^*]} \quad (3)$$

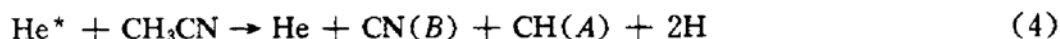
其中  $I_{\text{CN}(B)}$ ,  $I_{\text{CO}^+(B)}$  分别为 CN( $B$ ),  $\text{CO}^+(B)$  各振动带的积分强度。

实验时,保证两次实验中激发态 He( $2^3S$ )的浓度一致,其它实验条件(如流量、流速、气压等)保持相同,那么由(3)式算得  $k_{\text{CN}(B)} = 9.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

## 3 讨 论

### 3.1 反应产物

由实验光谱图可知,亚稳态氦原子与乙腈发生碰撞传能时,其主要产物通道是:



这里 CN( $B$ )和 CH( $A$ )已在实验中观察到。至于两个氢原子是处于基态  $\text{H}(n=1)$  还是激发态  $\text{H}(n \geq 2)$ ,分析如下。

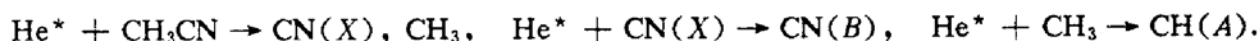
如果两个氢原子均为  $\text{H}(n=2)$ ,那么至少需要 20.4 eV 的激发能,这已超过亚稳态 He( $2^3S$ )的可资用能 19.8 eV。如果一个  $\text{H}(n=1)$ ,另一  $\text{H}(n=2)$ ,虽然从能量上考虑是能够形成的,但加上键解离能后,整个反应的形成能仍然要超过亚稳态 He( $2^3S$ )的可资用能。另一方面在所观察谱带范围内没有记录到氢原子的巴耳末(Balmer)系跃迁,也证实了不存在  $\text{H}(n=2)$ 。所以过程(4)中氢原子只能处于基态。

### 3.2 反应机理

传能反应中激发态碎片的形成过程主要有以下几种可能的途径。

3.2.1 离子-电子复合:亚稳态 He( $2^3S$ )的可用能(19.8 eV)超过了大多数分子的电离能,在它与小分子的传能反应中,主要出口通道是彭宁(Penning)电离过程,然后离子分子与电子再结合,从而得到中性的激发态碎片。实验中加入高效电子俘获剂  $\text{SF}_6$ ,若反应经历上述机理时, $\text{SF}_6$  的加入将大大减少产物的浓度。实验发现产物的发光强度在  $\text{SF}_6$  加入后没有明显的变化,从而可以排除离子-电子复合反应的可能性。

3.2.2 多步过程:对于多步过程,当改变试剂流量时,反应将会受到很大影响,观察结果表明,改变试剂流量并不影响各产物的相对比例。另一方面,通过监测 CN( $B-X$ )的发光强度,也能排除多步过程的可能性。如果反应经历多步过程,那么可能的通道是:



实验中观察了 He( $2^3S$ )与  $\text{CH}_3\text{CN}$  经微波放电(70 mA, 2450 Hz)和不放电两种情况下 CN( $B-X$ )388.3 nm 附近的光谱强度,发现放电后(产生了 CN( $X$ )),He( $2^3S$ )与试剂反应时产生

的光强比不放电时大 5 倍以上,这就证实了  $\text{He}(2^3S)$  与  $\text{CH}_3\text{CN}$  分子进行传能反应时没有经历  $\text{He}^* + \text{CN}(X)$  产生  $\text{CN}(B)$  的过程。

3.3.3) 解离激发:通过上面的分析讨论,  $\text{CN}(B)$ 、 $\text{CH}(A)$  碎片只能通过一步传能的解离激发过程形成。由于  $\text{CH}_3\text{CN}$  分子较大,使得在较高激发态时能级较密,因此有可能发生共振传能,即  $\text{He}$  将能量转递给母体分子,达到某一超激发态(如 Rydberg 态),然后爆炸式解离为各种产物。 $\text{He}(2^3S) + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}^{**}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}^{**} \rightarrow \text{CN}(B^2\Sigma^+)$ ,  $\text{CH}(A^2\Delta)$ 。

### 参 考 文 献

- [1] G. A. West, M. S. Herry, CN photodissociation and predissociation chemical lasers; Molecular electronic and vibrational laser emission. *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**(11): 6700~6708
- [2] M. N. R. Ashold, J. P. Simons, Energy disposal in photodissociation; Electronic branching and vibrational distributions in the photodissociation of  $\text{BrCN}$ . *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **47**(1): 65~69
- [3] I. Tokue, T. Urisu, K. Kuchitsu, Formation of  $\text{CN}(B^2\Sigma)$  in the electron impact dissociation of cyanides. *J. Photo. chem.*, 1974, **3**(4): 273~283
- [4] H. Yasumatsu, K. Suzaki, T. Kondow, Vibrational distributions of the  $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$  produced in the dissociative excitation of  $\text{KCN}$  and  $\text{NaCN}$  with Ar metastable atoms; Bimodal vibrational distribution from  $\text{KCN}$ . *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(26): 6788~6792
- [5] Y. Ozaki, T. Kondow, K. Kuchitsu, Formation of the  $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$  fragment from  $\text{HCN}$  in a discharged Helium flow. *Chem. Phys.*, 1986, **109**(2/3): 345~355
- [6] 李书涛,倪晋智,储焰南等,流动余辉技术及实验装置. *化学物理学报*, 1992, **5**(5): 349~354
- [7] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules. 3rd printing, D. Van Nostrand, 1953, 23
- [8] M. Tsuji, H. Kouno, Y. Nishimura, Rovibrational distributions of  $\text{CH}(A^2\Delta, B^2\Sigma^+)$  produced in energy-transfer reactions from Ar( $^3P_2$ ), Kr( $^3P_2$ ), and Xe( $^3P_2$ ) atoms to  $\text{CH}_3$  radical. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(10): 7317~7326
- [9] H. Ito, Y. Ozaki, K. Suzuki, *et al.*, Analysis of the  $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  perturbations in the  $\text{CN}(B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+)$  main band system I. Molecular constants for  $B^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$ . *J. Mol. Spectros.*, 1988, **127**(2): 283~303
- [10] 郭敬忠,顾明珠,刘传朴等,  $\text{He}(2^3S)$  与  $\text{CH}_3\text{I}$  和  $\text{CH}_3\text{Br}$  在流动余辉中传能的解离激发反应. *化学学报*, 1991, **49**(5): 456~461
- [11] W. M. Jackson, Laser measurements of the radiative lifetime of the  $B^2\Sigma^+$  state of  $\text{CN}$ . *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**(10): 4177~4182

### Spectroscopy of Excited $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$ Fragment

Ni Jinzhi    Li Shutao    Chu Yannan    Hu Yihua    Cao Dezhao

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Academia Sinica, Hefei 23001)

(Received 11 November 1993; revised 14 January 1994)

**Abstract** The energy transfer reaction of metastable  $\text{He}(2^3S)$  with  $\text{CH}_3\text{CN}$  has been investigated. Near-violet emission spectra of  $\text{CN}(B - X)$  and  $\text{CH}(A - X)$  were observed. Based upon the spectra of excited fragment we estimated the formation rate constant and vibrational population of  $\text{CN}(B)$ . The reaction mechanism were also discussed.

**Key words**  $\text{CN}(B)$ , spectroscopy, kinetics.