

超音速射流中 I_2 的弛豫过程

II. 振动弛豫

马之骝 黄瑞平

(中国科学院大连化学物理研究所)

利用激光诱导荧光测量 I_2 在He、Ar、 N_2 载气的射流中振动温度沿射流轴线的分布, 利用“亮点凝缩”模型估算了振动弛豫截面, 结合成轨共振模型分析了射流中的振动弛豫机理。

利用超音速射流技术可以得到振动冷却的气相分子, 振动温度则表征了气体分子的冷却程度。

D. H. Levy等^[1]最早研究了 I_2 在 H_2 、He载气中的振动弛豫, 得出了 H_2 的振动弛豫截面比He大7倍的结论。

D. R. Herschbach等^[2]研究了 I_2 在多种载气射流中, 不同源压力与振动温度的关系, 结果表明载气的绝热比 γ 值越小, I_2 的振动弛豫效率越高, 振动温度与源压力近似成线性关系。

J. Jortner等^[3]提出, 虽然使用质量大的单原子分子气体可以减少速度滑移的影响, 但是对 I_2 的振动冷却效果并不显著。

以上研究结果表明, 描述在常温区或高温区振动弛豫机理的Landau-Teller理论或SSH理论均无法解释在低温区的有效振动弛豫行为。对于在低温区振动弛豫几率增加的现象, 已经提出了几种理论模型加以解释, 但由于缺乏足够多的实验数据, 理论分析尚处于定性解释的阶段。现在提出的模型有成轨共振 (orbiting resonance)^[4]或亚稳态络合物的形成^[2], 范德华分子的生成及其快速振动预解离^[5]以及低能量子散射共振^[6]等。

我们在前文中介绍了转动温度的测量结果^[7], 本文则研究振动温度及振动弛豫截面随约化距离 z 的变化, 并且以成轨共振模型定性解释了实验结果。

实验结果

本文所采用的实验装置与前文^[7]相同。图1是 I_2 在Ar载气的射流中的激光诱导荧光光

谱图。从图中可以看到，0-14, 1-16, 2-18各个振动带已完全分开，在静态室温光谱中不可避免的热带透加已完全消失。从强度上看，在室温光谱中最弱的0-14振动带已变成最强的谱带，表明了I₂分子有效的振动冷却。

下面我们借助“振动温度”的概念来描述射流中的振动冷却。事实上，因为振动能隙比较大，在射流里分子间的碰撞数是有限的，所以对于振动自由度而言，是难以达到平衡分布的，振动能级越高，其弛豫到低态需要的碰撞数越多，所以其偏离玻尔兹曼分布也越大。

我们从电子基态的0, 1, 2三个振动能级来推算振动温度。

振动跃迁 $\nu''-\nu'$ 的激光诱导荧光强度可以表为

$$I(\nu''-\nu') = AN(\nu'')\nu_{\nu''-\nu'}FC(\nu''-\nu') \left[\sum_{\nu'} \nu_{\nu''-\nu'}^4 FC(\nu'-\nu'')\eta \right] \quad (1)$$

这里A是常系数。激光强度的起伏因子在实验中已作了强度补偿，所以略去不计。N(ν'')是下态布居数， ν 是相应跃迁的频率，FC是Franck-Condon因子， η 是检测系统的响应，包括光电倍增管对波长的响应及滤光片的透过率。测量两个不同振动带的相对强度比，如 $\nu''=0-\nu'=14$ 与 $\nu''=1-\nu'=16$ ，经近似处理有：

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{I(0-14)FC(1-16)\nu_{1-16}}{I(1-16)FC(0-14)\nu_{0-14}} \quad (2)$$

在玻尔兹曼分布下：

$$N(\nu'') \propto e^{-\sigma_0(\nu'')/kT_{vib}} \quad (3)$$

$G_0(\nu'')$ 是振动谱项值。由此可得

$$T_{vib} = \frac{G_0(1) \cdot hc}{k \ln[N(0)/N(1)]} \quad (4)$$

计算中所用的光谱常数及F-C因子由文献[8]和[9]给出。谱带强度由计算机计算积分谱带面积给出。

表1与表2列出了在Ar与N₂载气射流中的振动温度随 x 的变化。振动温度的最低值在130K以上，与前文相比，振动弛豫显然不如转动弛豫效率高。在 $x \leq 5$ 时振动温度已降到低于200K。振动温度随着约化距离 x 增大而降低，但是下降的速率已越来越小，说明已接近极限振动冷却。尽管平动温度与振动温度之间存在较大的温差，但由于两体碰撞数的减少，振动与平动发生脱耦。本文振动温度的测量结果均比文献[2]报道的低，我们认为主要的原因是在我们的实验中，收集荧光的观察场仅仅是沿射流中心线宽为0.8mm的狭长区域，这就保证了我们收集到的信号是来自射流的“冷心”，有效地避免了在射流的边缘区热分子的干扰。而在文献[2]中，荧光收集区很大，不可避免地要有热分子的干扰。所以我们的振动温度测量结果较低。

在实验过程中，真空室始终保持低的背景压力 ($< 10^{-3}$ Torr) 是十分必要的。因为在超

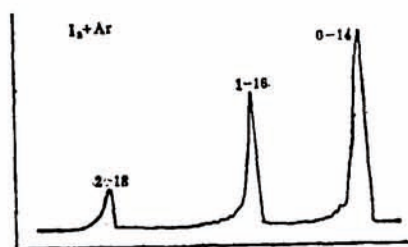


图1 I₂ + Ar 激光诱导荧光光谱
Fig.1 LIF spectrum for I₂ + Ar
0-14, 1-16, 2-16 three vibrational bands are shown

表1 在 Ar 载气中, 振动温度与 \bar{x} 关系Table 1 Vibrational temperature as functions of \bar{x} in carrier gas Ar

$I_2 + Ar$	\bar{x}	T_{vib}/K	$\sigma_{vib}^{SF} / \text{\AA}^2*$
$P_0 D = 3.5 \text{ Torr cm}$	5.16	159	
	7.73	144	1.58
$T_0 = 293K$	10.3	137	1.67
	12.9	134	1.73

* σ_{vib}^{SF} is the vibrational relaxation cross-section calculated with the "sudden freeze" model.

表2 在 N_2 载气中, 振动温度与 \bar{x} 关系Table 2 Vibrational temperature as functions of \bar{x} in carrier gas N_2

$I_2 + N_2$	\bar{x}	T_{vib}/K	$\sigma_{vib}^{SF} / \text{\AA}^2*$
$P_0 D = 3.2 \text{ Torr cm}$	2.58	185	2.25
	5.16	168	2.63
$T_0 = 293K$	7.73	156	3.01
	10.3	145	3.43
$D = 0.0485 \text{ cm}$	12.9	137	3.75

* as Table 1

声膨胀过程中, 高马赫数的取得, 依赖于源压力和背景压力的比值; 同时低的真空度将使背景干扰变得十分严重。我们在实验中也发现, 一旦背景压力升高 ($> 6 \times 10^{-3} \text{ Torr}$) 则常温下热光谱的特征将明显地表现出来。

表 1 与表 2 同时列出了按突然凝结模型^[10]计算的振动弛豫截面, 其数量级在 1 \AA^2 , 而按 Landau-Teller 理论预期, 在平动温度 50K 时, 其振动弛豫截面将在 10^{-3} \AA^2 的数量级^[2], 比较 N_2 与 Ar 作载气的振动弛豫截面, N_2 比 Ar 要大 1 倍左右。Ar 虽然有较大的质量, 速度滑移量较小, 但是振动弛豫截面并没有 N_2 大。对振动弛豫而言, 起重要作用的可能是载气的绝热比 γ 。

在用 He 作载气的实验中, 由于其转动与振动冷却效果都不好, 所以准确地计算积分谱带强度较困难, 粗略地估计最低的振动温度约在 200K 左右。

讨 论

Landau-Teller 理论无法解释低温下振动弛豫几率增大的原因, 这是必然的。因为它忽略了低温下会起重要作用的吸引势能。SSH 理论把势能的吸引部分作为一个修正项引入。虽然可以定性地解释低温下振动弛豫加快, 但是它预期的振动弛豫截面仍然远比实验值小。

按照习惯的解释^[11], 如果碰撞时间 τ_c 与双原子分子的振动周期 t_v 有下述关系: $\tau_c \gg t_v$, 则 V-T 传能效率低, 称绝热近似。一般, 在常温时都处于绝热近似的范围。SSH 理论中, 吸引力的作用主要表现在对粒子的运动产生一种加速作用, 使之与势能的排斥壁发生较高速度的碰撞。但是在低温下, 粒子的初速度非常低, 已处于高度绝热近似的范围, 一般来说比较浅的相互作用势阱 ($50 - 200 \text{ cm}^{-1}$) 不足以使碰撞从绝热近似变到突然近似, 因此在低温下, 传统的高能碰撞机理显然不成立。既然在绝热近似下 V-T 传能效率低, 因此可以使我们想到, 低温下振动弛豫加快的原因可能来自碰撞时间的延长, 使 V-T 能量交换的时间大大增加。下面我们经典的成轨共振模型解释低温下振动弛豫加快的原因。

假定分子间相互作用势能在质心坐标系里为 $V = V(R)$, R 是两个碰撞分子的质心距离。 $R = \infty$ 时两分子的相对速度为 V_R , 则体系的初始平动能即碰撞的总能量为 $E_T = \frac{1}{2} \mu V_R^2$ 。当两粒子相互逼近时, 由于相对转动效应, 将产生离心排斥能。依据能量守恒和角动量守恒可

以得到离心排斥能为 $\frac{E_T b^2}{R^2}$, b 是碰撞参数。把离心排斥能与 $V(R)$ 合并到一起记为有效势能 V_{eff} :

$$V_{eff} = V(R) + \frac{E_T b^2}{R^2} \quad (5)$$

这样, 具有初始平动能 E_T 的两个粒子的相对运动就等价于一个等效粒子在有效势能 $V_{eff}(R)$ 的势场中的一维运动。用 Lennard-Jones 势能描述 $V(R)$:

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{R} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{R} \right)^6 \right] \quad (6)$$

ϵ 是势阱深, r_0 是使 $V(r_0) = 0$ 的参数。

当 $E_T < 0.8\epsilon$, $0 < L < 1.57(2\mu\epsilon r_0^2)^{1/2}$ 时, ($L = \mu r_0 b$) 有效势能 $V_{eff}(R)$ 在某一 R 值可能出现极大值, 形成一个势垒, 称离心势垒^[12]。离心势垒的出现使得对应于不同的碰撞能 E_T , 经典弹道有着不同的轨道如图 2 所示^[13]。

若 $E_T = V_{eff}(R_{max})$, 则在 R_{max} 点径向速度变为零, 全部的初始平动能转化为两个粒子的相对转动动能, 即发生成轨共振。成轨共振的出现意味着粒子被无限期捕获了。由于能量 E_T 和碰撞参数 b 是通过式 $E_T = \frac{L^2}{2\mu b^2}$ 联系起来的, 对确定的 L 值, 只有

特定的碰撞参数 b_0 才能对应于入射平动能 E_T 发生成轨, 因此在体系的入射能谱中, 每一能量对应于不同的成轨碰撞参数 b_0 。如果 E_T 略大于 $V_{eff}(R_{max})$, 经典散射偏转角也将接近于 -2π 。如果 $E_T < V_{eff}(R_{max})$, 则量子力学的隧道效应仍可使粒子穿过势垒, 形成准束缚的分子态即亚稳态络合物。这几种情况的共同特征都是碰撞相互作用的时间大大延长, 亦即 V-T 能量交换时间的延长。

假定分子间相互作用势仅有长程吸引力即 $V(R) = -\frac{4\epsilon r_0^6}{R^6}$, 令 $\frac{d}{dR}[V_{eff}(R)] = 0$, 可求出有效势能出现极大值时的 R 值:

$$R_{max} = \left(\frac{12\epsilon r_0^6}{E_T b^2} \right)^{1/4} \quad (7)$$

当成轨发生时, 粒子在 R_{max} 点径向速度为零, 由此可得成轨参数:

$$b_0 = (3/2)^{1/2} \left(\frac{12\epsilon r_0^6}{E_T} \right)^{1/6} \quad (8)$$

表3 各种载气的成轨碰撞参数 b_0

Table 3 Impact parameter in orbiting for various carrier gases

	ϵ/cm^{-1}	T/K	E_T/cm^{-1}	$b_0/\text{\AA}$
$I_2 + \text{He}$	52	5.7	5.0	7.3
$I_2 + \text{Ar}$	181	5.6	5.0	11
$I_2 + \text{N}_2$	156	19	16	10

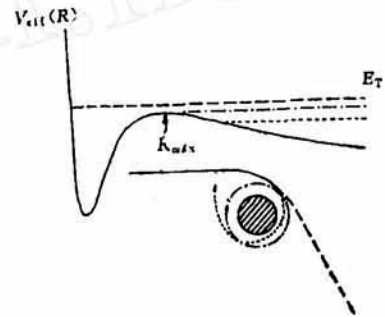


图2 成轨共振模型
Fig.2 Orbiting resonance model

表 3 列出了按上式计算的成轨参数。表中 $\epsilon = \sqrt{\epsilon_A \cdot \epsilon_B}$, ϵ_A 与 ϵ_B 分别是 I_2 和载气同种气体分子间的 ϵ 值^[14]。

从表3可见, b_0 值远大于相应的硬球碰撞半径。大的碰撞参数可以导致大的碰撞截面。因此, 成轨模型可以定性地描述, 低温

下吸引势能的作用将导致振动弛豫速率的增大。因成轨的出现仅仅对应于特定的碰撞能 E_T ，在低温下窄的能谱分布中的其它值仅对应于“近成轨”的情形，所以按成轨参数 b_0 计算的振动弛豫截面将大于我们的实验测量结果。在表 3 中， N_2 载气的成轨参数 b_0 值小于 Ar 载气的 b_0 值，而实验测量结果表明 N_2 的振动弛豫截面大。原因可能在于 N_2 是双原子分子，因此相互作用的势能不是空间各向同性的，取向因子会起重要作用。

本工作是在张存浩教授指导下完成的。

参 考 文 献

- [1] Fitch, P.S.H., Wharton, L. and Levy, D.H., *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 132(1977)
- [2] McClelland, G.M., Saenger, K.L., Valentini, J.J. and Kerschbach, D. R., *J. Chem. Phys.*, **83**, 947(1979)
- [3] Amirav, A., Even, U. and Jortner, J., *Chem. Phys.*, **51**, 31(1980)
- [4] Sulkes, M., Tusa, J. and Rice, S.A., *J. Chem. Phys.*, **72**, 5733(1980)
- [5] Russell, T.D., Dekoven, B.M., Blazy, J.A. and Levy, D.H., *J. Chem. Phys.*, **72**, 3001(1980)
- [6] Sethuraman, V. and Rice, S.A., *J. Phys. Chem.*, **85**, 3187(1981)
- [7] 马之倩、戴瑞平, 物理化学学报, **3**, 385 (1987)
- [8] Lug, P., *J. Mol. Spectrosc.*, **80**, 41(1980)
- [9] Tellinghuisen, J., *J. Quant. Spect. Radiat. Transfer*, **19**, 149(1978)
- [10] Knuth, E.L., Department of Engineering, Report No.64-53, University of California at Los Angeles, Halets, A.H.M. Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology, 1979.
- [11] Levine, R.D. and Bernstein, R.B., "Molecular Reaction Dynamics", Oxford University Press, New York, 1974.
- [12] Eyring, H., Lin, S.H. and Lin, S.M., "Basic Chemical Kinetics", John Wiley and Sons, 1980.
- [13] Toennies, J.P., Welz, W. and Wolf, G., *J. Chem. Phys.*, **71**, 614(1979)
- [14] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. and Bird, R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", University of Wisconsin, 1954.

RELAXATION STUDIES OF IODINE MOLECULES IN SUPERSONIC JETS II. VIBRATIONAL RELAXATION

Ma Zhiliu Huang Ruiping

(Dalian Institute of Chemical Physics Academia Sinica)

ABSTRACT

Using LIF technique, the distribution of vibrational temperature of I_2 along a supersonic jet axis has been measured. He, Ar and N_2 are used as carrier gases. The vibrational relaxation cross-section has been estimated, based on the "sudden freeze" model. The classical Landau-Teller theory can not be used to explicate that phenomenon, the vibrational relaxation cross-section become larger in low temperature. The mechanism of vibrational relaxation in jets has been analysed with the "orbiting resonance" model qualitatively.