

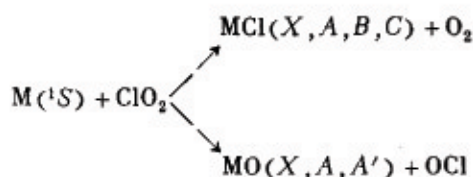
## 基态和亚稳态的Ca、Ba原子与ClO<sub>2</sub> 化学发光反应的动态学研究

刘海生\* 李健 彭连顺 李芙蓉  
吕日昌 何国钟 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所)

在束-气装置上的单次碰撞条件下,利用低压直流放电选择性地激发碱土金属到亚稳态,观察了Ca(<sup>1</sup>S)、Ca(<sup>3</sup>S, <sup>3</sup>P)、Ba(<sup>1</sup>S)、Ba(<sup>3</sup>S, <sup>3</sup>D)+ClO<sub>2</sub>反应的化学发光。通过测量化学发光总包光强的空间分布,得到这些反应的总碰撞截面为:Ca(<sup>1</sup>S)+ClO<sub>2</sub>, 97(Å<sup>2</sup>); Ca(<sup>3</sup>P)+ClO<sub>2</sub>, 138(Å<sup>2</sup>); Ba(<sup>1</sup>S)+ClO<sub>2</sub>, 136(Å<sup>2</sup>); Ba(<sup>3</sup>D)+ClO<sub>2</sub>, 239(Å<sup>2</sup>),计算机模拟化学发光光谱,发现新产物MO(M=Ca, Ba)的电子激发态A'<sup>1</sup>Π态的相对振动布居分布是非玻尔兹曼分布的,求出反应Ba(<sup>3</sup>D)+ClO<sub>2</sub>和Ca(<sup>3</sup>P)+ClO<sub>2</sub>产生的MCl C<sup>2</sup>Π→X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>跃迁的化学发光截面分别为51(Å<sup>2</sup>)和31(Å<sup>2</sup>),计算光谱中不同成份的光强,得到了反应产生MO、MCl的产物分支比。最后,讨论了这类反应的机理。

基态碱土金属原子与三原子含卤素化合物ClO<sub>2</sub>的反应具有一些有趣的特征<sup>(1)</sup>。(a)反应具有两个不同的产物通道,即生成氧化物的通道和氯化物的通道:



尤其是氯化物的生成要经历一个较复杂的过程:在反应中要打断两个旧的O—Cl键,形成两个新键O—O和M—Cl键(ClO<sub>2</sub>具有BAB的构型),这样一个复杂过程要在单次碰撞条件下完成,确实出人预料。(b)反应中生成的氧化物MO,按能量守恒估算,可以达到的电子激发态为A, A'态,而在实验中发现,所形成的氧化物主要是A'<sup>1</sup>Π态,与A'<sup>1</sup>Π态能级接近的A<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>态产物却很少,这与人们通常的概念亦不同。

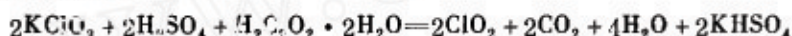
本文的工作主要是研究亚稳态的碱土金属原子与ClO<sub>2</sub>反应的动态学性质,从而深入了解这类反应的机理。

## 实验装置与样品制备

实验工作是在典型的束-气装置上,配以各种测量系统完成的<sup>[2]</sup>,束-气装置的低压强保证了反应是在单次碰撞条件下进行的,所观测到的产物态是新生产物态。

低压直流放电方法是选择碱土金属亚稳态的一种行之有效的办法,70年代以来,已被广泛用于动力学实验中。低压直流放电的Ca、Ba原子束中心的激发态绝大多数是亚稳态(Ca—<sup>3</sup>P, Ba—<sup>3</sup>D)<sup>[3]</sup>,其他激发态的原子很少,可以忽略不计。本实验中,典型的放电条件为16V,2A。在此条件下,用原子共振吸收方法测量Ba和Ca的亚稳态原子数占总原子数的比率,即分别测量:a、无原子束时,空心阴极灯光强;b、有原子束但不放电时,空心阴极灯光经原子束吸收后的光强;c、有原子束且放电时,自发辐射与空心阴极灯的和光强;d、单纯放电时自发辐射光强。根据Beer-Lambert定律,计算得到亚稳态原子数占总原子数的比率*K*分别为:Ba—9.2%和Ca—2.3%<sup>[11]</sup>。

样品ClO<sub>2</sub>的制备,采用Bray的方法<sup>[4]</sup>,即加热氯酸钾,草酸和稀硫酸的混合物而生成ClO<sub>2</sub>,其反应方程式为:



具体过程为:在水浴中将反应物加热到90℃左右,所产生的气体经过浓硫酸、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>脱水后,进入-78℃的冷阱中收集。待反应完成后,将冷阱冷却到-110℃,用机械泵抽掉残余的CO<sub>2</sub>即可。在整个操作过程中一定要注意安全,所有的操作必须在通风橱内进行;磨口要用浓硫酸或氟真空脂作涂剂;整个装置要避免受自然光照射,最好是遮黑;ClO<sub>2</sub>易分解,短期(一、二天)保存要置于干冰中保护,尽量随制随用。

用KI检测,样品ClO<sub>2</sub>中未发现ClO, ClO<sub>2</sub>多聚物的存在。

## 实验结果

1. 化学发光总包光强的空间分布 保持反应室内ClO<sub>2</sub>气体压力在 $1 \times 10^{-3}$  Torr附近, Ba原子炉温度为1000K, Ca原子炉温度在900K,也就是说将金属原子的蒸汽压控制在0.1—0.7 Torr范围内,用OMA-II光学多通道分析仪测量了基态Ca、Ba原子与ClO<sub>2</sub>分子反应化学发光总包光强的空间分布。实际测量时,沿分子束束轴*x*方向,测量光强*I*随测量点到喷口的距离*x*的变化关系,每5.7mm取样一次,作ln(*x*)~*x*关系图,示于图1,得到反应的总碰撞截面为:Ba(<sup>1</sup>S)+ClO<sub>2</sub>, 136(Å<sup>2</sup>); Ca(<sup>1</sup>S)+ClO<sub>2</sub>, 97(Å<sup>2</sup>)。

低压直流放电产生亚稳态金属原子时,只有部分原子处于亚稳态,因而计算反应的总碰撞截面时,要扣除掉亚稳态自发辐射发光和基态原子与ClO<sub>2</sub>反应产生的化学发光光强的影响。

对金属原子束放电,且ClO<sub>2</sub>气体存在时,亚稳态原子数密度随高度的变化服从关系: $n_D = n_D^0 \exp[-(a + \sigma_2 n)x]$ ,而基态原子数密度近似则为: $n_s = n_s^0 \exp(-\sigma_1 nx)$ ,其中*n<sub>D</sub>*<sup>0</sup>—距喷口*x*处亚稳态金属原子的数密度,*n<sub>D</sub>*<sup>0</sup>—喷口处亚稳态原子的数密度,*n*—ClO<sub>2</sub>气体分子的数密度, $\sigma_2$ —亚稳态金属原子与ClO<sub>2</sub>气体的碰撞截面, $a = 1/\tau u$ —表征亚稳态金属原子自发辐射造成的密度衰减( $\tau$ —亚稳态的自发辐射寿命;*u*—粒子运动速率);*n<sub>s</sub>*<sup>0</sup>,*n<sub>s</sub>*<sup>0</sup>, $\sigma_1$ 表示相应

的基态量。故而总发光强度为<sup>[10]</sup>：

$$I_{\text{总}} = I_D + I_S = \sigma_C^* \cdot v \cdot n \cdot \Delta v \cdot n_D + \sigma_C \cdot v \cdot n \cdot \Delta v \cdot n_S$$

$$\ln(I_{\text{总}} - (1-K)I_S') = \ln(\sigma_C^* \cdot v \cdot n \cdot \Delta v \cdot n_D) - (a + \sigma_2 \cdot n) x$$

$\sigma_C^*$ —化学发光截面,  $K$ —亚稳态原子占总原子数的比率,  $I_S'$ —基态原子反应的空间强度分布, 因而只要作出  $I_{\text{总}} - I_S'$  (由于  $K$  很小) 对  $x$  的半对数图, 即可求出  $a + \sigma_2 n$ , 进一步求出  $\sigma_2$ , 即  $\sigma_{\text{tot}}^*$ 。图 2 即为按此关系作的半对数图, 由此可得亚稳态金属原子与  $\text{ClO}_2$  反应的总碰撞截面分别为:  $\text{Ca}(^3P) + \text{ClO}_2$ ,  $138(\text{\AA}^2)$ ;  $\text{Ba}(^3D) + \text{ClO}_2$ ,  $239(\text{\AA}^2)$ 。

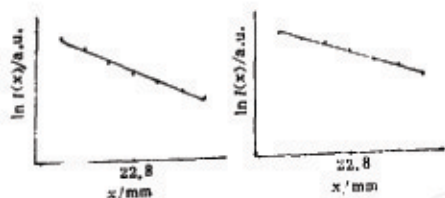


图 1a 反应  $\text{Ba}(^1S) + \text{ClO}_2$  的  $\ln I(x) - x$  关系图  
 图 1b 反应  $\text{Ca}(^1S) + \text{ClO}_2$  的  $\ln I(x) - x$  关系图  
 Fig. 1a The relationship of  $\ln I(x) - x$  from reaction of  $\text{Ba}(^1S) + \text{ClO}_2$   
 1b The relationship of  $\ln I(x) - x$  from reaction  $\text{Ca}(^1S) + \text{ClO}_2$

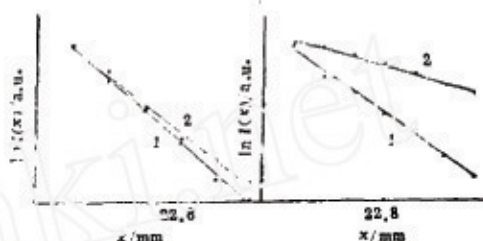


图 2a 反应  $\text{Ca}(^3P) + \text{ClO}_2$  和  $\text{Ca}(^3P)$  线的  $\ln I(x) - x$  关系图  
 图 2b 反应  $\text{Ba}(^3D) + \text{ClO}_2$  和  $\text{Ba}(^3D)$  线的  $\ln I(x) - x$  关系图  
 Fig. 2a The relationship of  $\ln I(x) - x$  from reaction  $\text{Ca}(^3P) + \text{ClO}_2$  and  $\text{Ca}(^3P)$  line, 1— $\text{Ca}(^3P) + \text{ClO}_2$   
 2b The relationship of  $\ln I(x) - x$  from reaction  $\text{Ba}(^3D) + \text{ClO}_2$  and  $\text{Ba}(^3D)$  line, 1— $\text{Ba}(^3D) + \text{ClO}_2$

2. 化学发光光谱 在较宽的  $\text{ClO}_2$  气体压力范围内 ( $3 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$  Torr), 单色仪的分辨率大约在  $40 \text{cm}^{-1}$  时, 测量了  $\text{Ca}(^1S), \text{Ca}(^1S, ^3P), \text{Ba}(^1S), \text{Ba}(^1S, ^3D)$  与  $\text{ClO}_2$  反应的化学发光光谱。图 3、图 4 分别为所得的光谱图, 如图所示, 化学发光光谱分布在整个可见范围内,

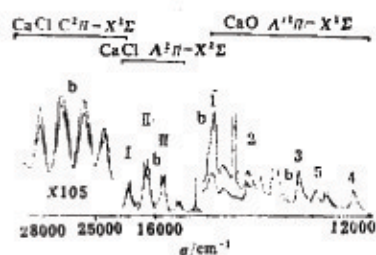


图 3 反应 (a)  $\text{Ca}(^1S) + \text{ClO}_2$  (b)  $\text{Ca}(^1S, ^3P) + \text{ClO}_2$  的化学发光光谱图  
 Fig. 3 The chemiluminescence spectra of the reactions  
 (a)  $\text{Ca}(^1S) + \text{ClO}_2$   
 (b)  $\text{Ca}(^1S, ^3P) + \text{ClO}_2$   
 I— $\text{CaCl } B^2\Pi - X^2\Sigma, \Delta v = 0, \times 87$   
 II— $\Delta v = 0, \times 100$ ; III— $\Delta v = 1, \times 87$   
 1—(13, 1); 2—(11, 0); 3—(9, 0);  
 4—(7, 0); 5— $\text{CaO } A^1\Sigma - X^1\Sigma$   
 $\Delta v = 2$

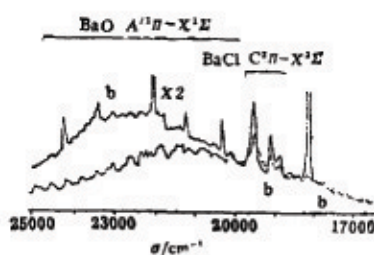


图 4 反应 (a)  $\text{Ba}(^1S) + \text{ClO}_2$  (b)  $\text{Ba}(^1S, ^3D) + \text{ClO}_2$  的化学发光光谱图  
 Fig. 4 The chemiluminescence spectra of the reactions  
 (a)  $\text{Ba}(^1S) + \text{ClO}_2$   
 (b)  $\text{Ba}(^1S, ^3D) + \text{ClO}_2$

对于Ca + ClO<sub>2</sub>反应测量到的主要是CaO A'<sup>1</sup>Π和CaCl(A, B, C)态到基态跃迁的光谱,以及很弱的CaO A<sup>1</sup>Σ态到基态的光谱;对于Ba + ClO<sub>2</sub>反应,主要是BaO(A'<sup>1</sup>Π)态和BaCl(C)态到基态跃迁的光谱。对含有亚稳态原子的反应,整个光谱明显地都有所增强,但与基态反应不同的一个特征,是亚稳态Ba + ClO<sub>2</sub>反应中氧化产物BaO的A'<sup>1</sup>Π态要比氯化物产物BaCl的C态增加得多,这说明亚稳态反应更有利于生成BaO。

利用已知的基态M与ClO<sub>2</sub>反应产物C<sup>2</sup>Π→X<sup>2</sup>Σ跃迁的化学发光截面<sup>[1]</sup>, Ba(<sup>1</sup>S) + ClO<sub>2</sub>, 15(Å<sup>2</sup>); Ca(<sup>1</sup>S) + ClO<sub>2</sub>, 7.2(Å<sup>2</sup>)。由公式  $I_a^0/I_b^0 = \sigma_c/\sigma_c^0 \cdot K$ , 其中  $I_a^0$ —基态反应时,氯化物C态的发光强度;  $I_b^0$ —亚稳态反应时,氯化物C态的发光强度;  $\sigma_c$ —相应于基态的化学发光截面;  $\sigma_c^0$ —相应于亚稳态的化学发光截面,由此可以得到亚稳态Ca, Ba与ClO<sub>2</sub>反应的产物MCl C<sup>2</sup>Π→X<sup>2</sup>Σ跃迁的化学发光截面分别为: Ba(<sup>3</sup>D) + ClO<sub>2</sub>, 51(Å<sup>2</sup>); Ca(<sup>3</sup>P) + ClO<sub>2</sub>, 31(Å<sup>2</sup>)。

3. 化学发光模拟光谱 化学发光反应,产物态往往是电子激发态的高振动激发态,光谱线重叠比较严重,而且信号太弱,很难得到较好分辨的光谱,这时就不能简单地用峰高计算振动布居分布。这种情况下用计算机模拟光谱,推求电子激发态的振动布居分布是适宜的。

考虑到实验光谱测量中不能得到完全的振动光谱分辨,在光谱图内,每一谱线的光强实际上是波长相同的所有可能的辐射强度在此点的叠加,若近似地取狭缝函数为三角函数形

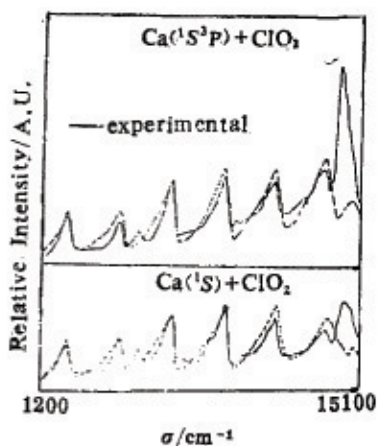


图 5a 反应 Ca(<sup>1</sup>S), Ca(<sup>1</sup>S, <sup>3</sup>P) + ClO<sub>2</sub>的产物CaO(A'<sup>1</sup>Π)的化学发光模拟光谱  
Fig. 5a The computer simulation of chemiluminescent spectra of CaO(A'<sup>1</sup>Π) resulting from reactions Ca(<sup>1</sup>S), Ca(<sup>1</sup>S, <sup>3</sup>P) + ClO<sub>2</sub>

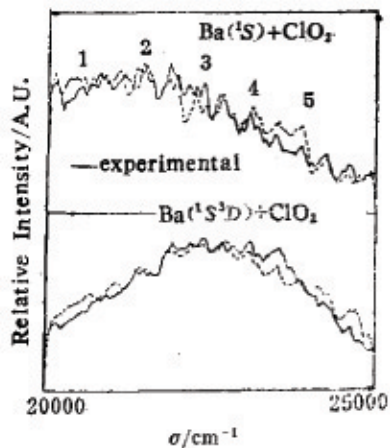


图 5b 反应 Ba(<sup>1</sup>S) + Ba(<sup>1</sup>S, <sup>3</sup>D) + ClO<sub>2</sub>的产物BaO(A'<sup>1</sup>Π)的化学发光模拟光谱  
Fig. 5b The computer simulation of chemiluminescent spectra of BaO(A'<sup>1</sup>Π) resulting from reactions BaO(<sup>1</sup>S), Ba(<sup>1</sup>S, <sup>3</sup>D) + ClO<sub>2</sub>  
1—(7,0), 2—(9,0), 3—(11,0), 4—(13,0), 5—(15,0)

式<sup>(5)</sup>：

$$f(v_0, v) = \begin{cases} 1 - (v - v_0)/a & v \geq v_0 & v \leq v_0 + a \\ 1 + (v - v_0)/a & v \leq v_0 & v \geq v_0 - a \\ 0 & \text{其他} \end{cases}$$

则：

$$I(v_0) \propto \sum k v^4 N v' P(v', J') q_{v' v} \cdot g_{J' S_{J' J''}} \cdot f(v_0, v)$$

据此，我们在 IBM-PC 微机上，编制了一个化学发光光谱模拟程序，用这个程序模拟了上述光谱中  $MO(A'^1\Pi) \rightarrow X\Sigma$  跃迁的振动光谱部分。所取的光谱范围和模拟光谱示于图 5，由模拟光谱所得到的振动布居分布如图 6 所示。显然，振动布居是非玻尔兹曼分布的。

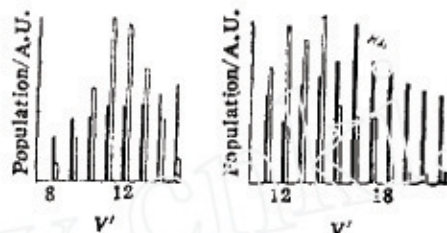


图 6a 反应  $Ca(^1S), Ca(^2P) + ClO_2$  的产物  $CaO(A'^1\Pi)$  态的振动布居分布

6b 反应  $Ba(^1S), Ba(^2D) + ClO_2$  的产物  $BaO(A'^1\Pi)$  态的振动布居分布

Fig. 6a The vibrational distribution of  $CaO(A'^1\Pi)$  resulted from  $Ca(^1S), Ca(^2P) + ClO_2$

6b The vibrational distribution of  $BaO(A'^1\Pi)$  resulted from  $Ba(^1S), Ba(^2D) + ClO_2$

## 讨 论

1. 与理论模型比较 类似于碱金属原子，碱土金属原子也具有较低的电离势，而且它们与含卤素化合物的反应具有较大的反应截面，这些特点意味着也许可用鱼叉机理解释这类反应的机理。为此将实验所得到的总碰撞截面与鱼叉机理计算结果比较，表 1 列出了所得的数据，可见实验结果与鱼叉机理的结果定性上符合，也就是说可以用鱼叉机理定性解释这类反应的动力学行为。应当注意到表 1 中，实验数据与鱼叉机理的计算结果差别较大，这是由两方面的原因造成的，(1) 鱼叉机理本身是半定量的估算公式；(2) 现有的  $ClO_2$  电子亲合势数据不够精确。

表 1 实验结果与“鱼叉机理”的比较

Table 1 The comparison of experiment and 'harpoon mechanics'

| Atom                          | Ca    |        | Ba    |        |
|-------------------------------|-------|--------|-------|--------|
| State                         | $^1S$ | $^2P$  | $^1S$ | $^2D$  |
| I. P(eV)                      | 6.11  | 4.21   | 5.21  | 4.11   |
| Re ( $\text{\AA}$ )           | 5.36  | 18.43  | 8.08  | 21.15  |
| $\sigma_1$ ( $\text{\AA}^2$ ) | 90.4  | 1067.7 | 205.1 | 1404.9 |
| $\sigma_2$ ( $\text{\AA}^2$ ) | 97    | 138    | 136   | 239    |

$\sigma_2$ —experiment

相空间理论是基于统计假设来讨论化学反应机理的理论。用相空间理论推求电子态的分支比和产物的分支比，并与实验结果比较，对于了解反应机理是有益的。

按相空间理论，若设反应碎片 ClO, O<sub>2</sub> 处于电子基态，且具有一个振动自由度和两个转动自由度（双原子分子），则<sup>[6]</sup>

$$P(E_i) \propto g_i (E_{\text{tot}} - E_i)^{4.5}$$

其中： $P(E_i)$ —内态 $E_i$ 上的分布几率， $E_{\text{tot}}$ —反应的总可用能， $E_i$ —内电子态 $i$ 的内能， $g_i$ —电子态 $i$ 的统计权重因子。由文献<sup>[7]</sup>计算得到 $E_{\text{tot}}$ ， $E_i$ 后，与实验结果比较，列于表2。实验结果与理论计算比较，两者定性吻合。

表2 产物电子态的相对布居  
Table 2 Relative populations of the electronic states

| Product           | MO             |    | MCl |      |     |     |
|-------------------|----------------|----|-----|------|-----|-----|
|                   | A              | A' | A   | B    | C   |     |
| electronic states |                |    |     |      |     |     |
| Da                | <sup>5</sup> S | b  | 213 | b    | b   | 9.5 |
|                   | <sup>3</sup> D | b  | 382 | b    | b   | 3   |
| Ca                | <sup>1</sup> S | 3  | 141 | 1182 | 162 | 10  |
|                   | <sup>3</sup> P | 1  | 495 | 2376 | 5   | 1   |

b—undetected

2. 反应机理 通过上面的讨论，初步分析了这类反应的反应机理，下面再从电子结构方面讨论反应的具体过程。

考虑ClO<sub>2</sub>分子的电子结构，根据量子化学计算，具有17—20个价电子的BAB构型的分子，其结构是弯曲的，且随电子数目的增多，弯曲得越厉害。ClO<sub>2</sub>分子具有19个电子，结构测试表明ClO<sub>2</sub>分子键角为117.5°<sup>[8]</sup>。

当金属原子M与ClO<sub>2</sub>分子靠近时，金属原子M抛出一个电子给ClO<sub>2</sub>分子（鱼叉机理），使其成为ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>，并拥有20个电子，弯曲得更厉害，键角变小，从而两个氧原子靠得更近。注意到ClO<sub>2</sub>分子的Cl—O键长<sup>[8]</sup>只有1.47 Å—是氧分子中氧原子间距的两倍左右，因而在ClO<sub>2</sub>的弯曲振动作用下，两个氧原子靠近，并形成氧分子，剩下的Cl原子与金属原子形成M—Cl新键，这就是金属氯化物的形成过程。

另一方面，ClO<sub>2</sub>的基态的电子结构为…(3a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(2b<sub>1</sub>)<sup>1</sup>，外层是2b<sub>1</sub>轨道，处于2b<sub>1</sub>轨道的ClO<sub>2</sub>分子是反对称的，当它接受一个电子时，会出现不对称的O—Cl键长<sup>[9]</sup>，而且外在M<sup>+</sup>的存在，使ClO<sub>2</sub>在外场的作用下，加速生成不对称的键长，最后ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>负离子在这些作用下，生成M<sup>+</sup>O<sup>-</sup>离子对。

上面的两个过程同时存在，是一个竞争过程，可能和空间取向有关。

那么为什么产物MO\*趋向于生成A'<sup>1</sup>Π态而不是A<sup>1</sup>Σ态呢？MO分子具有八个成键电子，基态为M<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>的价键结构形式，相应的简单轨道描述为：(0:2Sσ)<sup>2</sup>(0:2Pσ)<sup>2</sup>(0:2Pπ)<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>Σ，在较低的激发态中，有：(M:nSσ)<sup>1</sup>(0:2Sσ)<sup>2</sup>、(0:2Pσ)<sup>1</sup>(0:2Pπ)<sup>4</sup>A<sup>1</sup>Σ和(M:nSσ)<sup>1</sup>

$(0:2S\sigma)^2 (0:2P\sigma)^2 (0:2P\pi)^3, A'^1\Pi, a^3\Pi$ , 粗略地看 $A'^1\Pi$ 和 $A^1\Sigma$ 态具有相近的能级, 两者布居亦应接近, 但注意到两个激发态成键电子结构的差异: 一个处于 $\sigma$ 成键态, 电子云分布为 $\oplus\ominus-\ominus\oplus$ 或 $\ominus\oplus-\oplus\ominus$ , 而另一个 $\pi$ 成键态, 电子云分布 $\ominus\oplus$ 或 $\oplus\ominus$ , 从量子化学观点看, 在距离较远处 $\sigma$ 键要比 $\pi$ 键易于形成, 从而在较大的核间距时 $A'^1\Pi$ 态具有较低的能量, 易于成键。这就是说, 在鱼叉机理适应的前提条件下, 趋向于优先形成 $A'^1\Pi$ 态, 而不是 $A^1\Sigma$ 态。

最后, 讨论亚稳态原子与 $\text{ClO}_2$ 反应的特点。第一个特点是总包化学发光强度增加, 即反应截面增大, 这可用鱼叉机理说明; 第二个特点是有利于形成产物 $\text{MO}$ , 而不是 $\text{MCl}$ , 前面已提到 $\text{MO}$ 的生成是由两个原因造成的: 不对称的 $\text{Cl}-\text{O}$ 键长和外电场对 $\text{ClO}_2$ 的作用。当亚稳态原子反应时, 可以在更大的距离上发生电子跳跃, 使得外电场, 即 $\text{M}^+$ 离子对 $\text{ClO}_2$ 的作用范围增加, 增加了外电场对 $\text{ClO}_2$ 的作用, 更为严重地破坏了 $\text{ClO}_2$ 分子原有的对称性, 使 $\text{ClO}_2$ 的非对称离解更易进行, 有利于生成 $\text{MO}$ , 这一特殊原因是其他产物形成所没有的, 故总的情况应是有利于生成 $\text{MO}$ 产物。

#### 参 考 文 献

- [1] Engelke, F., Sander, R. E. & Zare, R. N., *J. Chem. Phys.*, 1976, 65, 1146.
- [2] Lu Hichang *et al*, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 131 (4, 5), 339.
- [3] Heider, S. M. and Brink, G. O., *Rev. Sci. Instr.*, 1975, 46, 488.
- [4] Bray, A. W., *Z. Physik. Chem.*, 1906, 54 569.
- [5] Nakagawa, T. *et al*, *J. Md. Spectra*, 1969, 31, 436.
- [6] Zanis, E., Levine, R. D. and Bernstein, R. B., *Chem. Phys.*, 1981, 55, 57.
- [7] Coxon, J. A. and Ramsay, J. A., *Can. J. Phys.*, 1974, 54, 1034.
- [8] Curl, R. F., *Phys. Rev.*, 1962, 121, 119.
- [9] Mulliken, R. S., *Can. J. Chem.*, 1958, 36, 36.
- [10] 刘海生, 硕士论文, 32, 1987.
- [11] 王 珏, 硕士论文, 1982.

# DYNAMICS STUDIES OF THE CHEMILUMINESCENT REACTIONS OF $\text{ClO}_2$ WITH $\text{Ca}$ ( $^1\text{S}$ , $^3\text{P}$ ) AND $\text{Ba}$ ( $^1\text{S}$ , $^3\text{D}$ )

Liu Haisheng\* Li Jian Peng Lianshun Li Fue

Lu Richang He Guozhong Lou Nanquan

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences*)

## ABSTRACT

The chemiluminescent reactions of  $\text{ClO}_2$  with  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  atoms have been studied under single collision condition in a beam-gas apparatus. The metastable states of the metal atoms are generated by the use of low voltage DC discharge. The Chemiluminescence spectra have been observed and the spatial distributions of the intensities of the chemiluminescent emissions have been also measured by OMA-II. The total reaction cross sections of metal atoms measured are  $97 \text{ \AA}^2$ ,  $138 \text{ \AA}^2$  for  $\text{Ca}(^1\text{S})$ ,  $\text{Ca}(^3\text{P})$  and  $136 \text{ \AA}^2$ ,  $239 \text{ \AA}^2$  for  $\text{Ba}(^1\text{S})$ ,  $\text{Ba}(^3\text{D})$  respectively. The intensities of the chemiluminescence spectra are increased significantly when the metal atoms are excited to their metastable states. In particular, the increase of  $\text{BaO}(A')$  is much more than that of  $\text{BaCl}(C)$  in the reaction of  $\text{Ba}(^3\text{D}) + \text{ClO}_2$ . In addition, non-Boltzmann vibrational distributions were found in the electronic excited state  $A'^1\Pi$  of the products  $\text{MO}$  in both reactions by computer simulation. The chemiluminescent cross sections of the transition  $C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  of the products  $\text{MCl}$  are  $51 \text{ \AA}^2$  for  $\text{Ba}(^3\text{D}) + \text{ClO}_2$ ,  $31 \text{ \AA}^2$  for  $\text{Ca}(^3\text{P}) + \text{ClO}_2$  respectively. The branching ratios of the products  $\text{MO}$  and  $\text{MCl}$  were calculated based on the chemiluminescent spectra. A discussion about the mechanisms of these reactions is presented.