

I₂分子B($\nu' = 43$)能级在超音速射流中 振动弛豫速率的定量测量

马之驹* 黄瑞平

(中国科学院大连化学物理研究所)

利用改变观察场位置的方法,用LiF法定量测量了超音速射流中I₂B($\nu' = 43$)能级的振动弛豫速率。首次获得了Ar, N₂和CO等分子的弛豫截面。结果表明,低温射流中振动弛豫速率呈负温度关系,对载气He和H₂,主要弛豫过程是 $\Delta v = -1$ 通道,但对Ar, N₂和CO等载气,多振动量子传输很显著,特别是对双原子分子,最可几弛豫通道不再是 $\Delta v = -1$ 过程。这违反了能隙定律。这种现象可用亚稳态络合物的形成来解释。

超音速射流中I₂分子的振动弛豫过程已有一些作者研究过^[1-5]。他们都定性地得出结论:低温射流中的振动弛豫是十分有效的。这与通常的Laudau-Teller理论不一致。为了说明这些实验现象,人们已提出了一些模型,如成轨共振,亚稳态络合物形成, van der Waals分子快速预解离以及量子理论中的低能散射共振等。

Levy等^[3]报导过在超音速射流中定量测量I₂分子B态振动弛豫速率。但其计算过程中的一些参数的选择是不确定的,因而结果不大可靠。Baba和Sakurai^[6]用Ar⁺的5145Å激光激发I₂分子到B态 $\nu' = 43$ 能级并测量色散荧光谱线随观察场位置改变而变化,用来计算B态的振动弛豫速率。他们得到了He和H₂作载气的弛豫截面。

我们用类似文献^[6]的方法测量了He, H₂, Ar, N₂以及CO等载气中I₂分子B($\nu' = 43$)能级的振动弛豫速率。在He和H₂的实验中,虽然实验条件大致相同,我们得到的荧光谱与文献^[6]有很大差别,特别是在离喷管的距离较小时。另外,我们的计算方法也更直接些。在N₂和CO作载气的实验中,观察到异乎寻常的布居分布,它违反了通常的能隙定律。我们认为,造成这种不寻常的多量子传输过程的原因是亚稳态络合物的形成。

实 验

射流装置与文献^[7]相同。含有室温饱和I₂蒸气的载气(He, H₂, Ar, N₂或CO)从直径为485 μm或180 μm的喷管以自由射流方式喷出。载气压力为60—200 Torr。真空室压力保持在 8×10^{-4} Torr以下。I₂的荧光用Ar⁺ 5145 Å激光激发。激光束用透镜聚焦,然后与射流

垂直相交。用一焦距为 240mm 的透镜把低光收集到 600mm 焦距的 Jobin-Yvon HRD-2 双单色仪入口狭缝上。荧光区到狭缝距离为焦距的四倍。荧光区呈水平方向。在透镜和狭缝之间

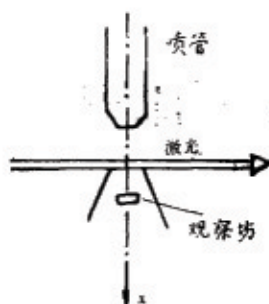


图1 观察场示意图
Fig. 1 Schematic position of the view field

放二块平面反射镜使荧光的象旋转 90° 与入射狭缝平行并落在狭缝上。调节其中一块平面镜即可使狭缝的象(即观察场)沿射流轴向移动, 由此来改变观察场的位置。图 1 是观察场位置的示意图。

用 He-Ne 激光从单色仪出口狭缝照明, 可以清楚地看到入口狭缝在射流中的象, 这就是观察场的位置, 它与喷管的距离可用可调焦平行管来准确测量。实验中, 观察场总是离开激光束一定距离。一般是从激发区的下沿开始直到荧光信号太弱, 无法得到较好的信噪比的地方为止。

单色仪出口的色散荧光用 EMI 9863 光电倍增管接收并用 PAR 1112 光子计数器记录。暗计数小于每秒 5 次。

计算方法和结果

Ar⁺ 的 5145 Å 激光把 I₂ 激发到 B 态的 v' = 43 能级上。有关的动力学过程的速率方程如下:

$$U \frac{dN_{43}}{dx} = -N_{43}/\tau_{43} - N_{43} \cdot N_0 \cdot \sum_f k_f \quad (1)$$

$$U \frac{dN_{42}}{dx} = N_{43} \cdot N_0 k_1 - N_{42}/\tau_{42} - N_{42} \cdot N_0 \cdot \sum_f k_f \quad (2)$$

$$U \frac{dN_{41}}{dx} = (N_{43} \cdot k_2 + N_{42} \cdot k_1) \cdot N_0 - N_{41}/\tau_{41} - N_{41} \cdot N_0 \cdot \sum_f k_f \quad (3)$$

式中 N_i 是 I₂^{*}(v'_i) 的浓度, N_0 是载气分子浓度, U 是 I₂ 分子在射流中的定向速度, k_1 和 k_2 分别是 $\Delta v = -1$ 和 $\Delta v = -2$ 过程的速率常数, τ_i 是 v_i 能级的荧光寿命。各式中最后一项是所有振动弛豫速率之和。

以上各式中, 碰撞引起的向更高能级布居的过程被略去, 因为按细致平衡原理, 此过程与向低能级布居相比要小得多。此外, 为了简化计算, 这里还作了两个假设。第一个假设是 $k(43-42) = k(42-41) = k(41-40) = k_1$ 和 $k(43-41) = k(42-40) = k_2$ 即振动弛豫速率与起始能级无关, 因为相邻振动能级差只有大约 45cm⁻¹, 而非谐性不显著。为了解上述方程, 要用下列关系:

$$\frac{d}{dx} (N_{42}/N_{43}) = \frac{1}{N_{43}} \frac{dN_{42}}{dx} - \frac{N_{42}}{N_{43}^2} \frac{dN_{43}}{dx} \quad (4)$$

从(1)、(2)和(4)式, 得到

$$U \frac{d}{dx} \left(\frac{N_{42}}{N_{43}} \right) = k_1 N_0 - \frac{N_{42}}{N_{43}} \left(\frac{1}{\tau_{43}} - \frac{1}{\tau_{42}} \right) \quad (5)$$

考虑到相邻能级的 τ 之差很小^[6] 和 $N_{42}/N_{43} < 0.1$, 我们作出第二个假设: (5) 式中右边第二项可略去。由此, $\Delta v = -1$ 过程的速率常数为

$$k_1 = \frac{U}{N_0} \frac{d}{dx} \left(\frac{N_{42}}{N_{43}} \right) \doteq \frac{U}{N_0} \Delta \left(\frac{N_{42}}{N_{43}} \right) / \Delta x \quad (6)$$

用相似的方法可得到 k_2 。振动弛豫截面可用下式求出^[3]，

$$\sigma_i = k_i / \pi v_r = k_i (\mu / 8\pi kT)^{1/2} \quad (7)$$

这里 v_r 是平均相对速度， μ 为折合质量。计算中还要用到下列气动力学公式^[3]：

$$T(x)/T_0 = (N_0(x)/N_0^0)^{\gamma-1} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2(x) \right)^{-1} \quad (8)$$

$$M(x) = A \left(\frac{x-x_0}{D} \right)^{\gamma-1} \quad (9)$$

$$U(x) \doteq U_\infty = \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{kT_0}{m} \right)^{1/2} \quad \text{对 } x = \frac{x}{D} > 4 \quad (10)$$

这里 T_0 和 N_0^0 是喷管前的平动温度和浓度， $T(x)$ 和 $N_0(x)$ 是离喷管距离为 x 处的值。 $M(x)$ 是局部 Mach 数， γ 为热容比， x_0 为一常数， $U(x)$ 是气流速率， D 是喷管直径。

布局比 N_i/N_{43} 可由下式计算：

$$\frac{N_i}{N_{43}} = \frac{I(v_i^0-0)}{I(43-0)} \frac{FC(43-0)}{FC(v_i^0-0)} \cdot \frac{\nu^4(43-0)}{\nu^4(v_i^0-0)} \quad (11)$$

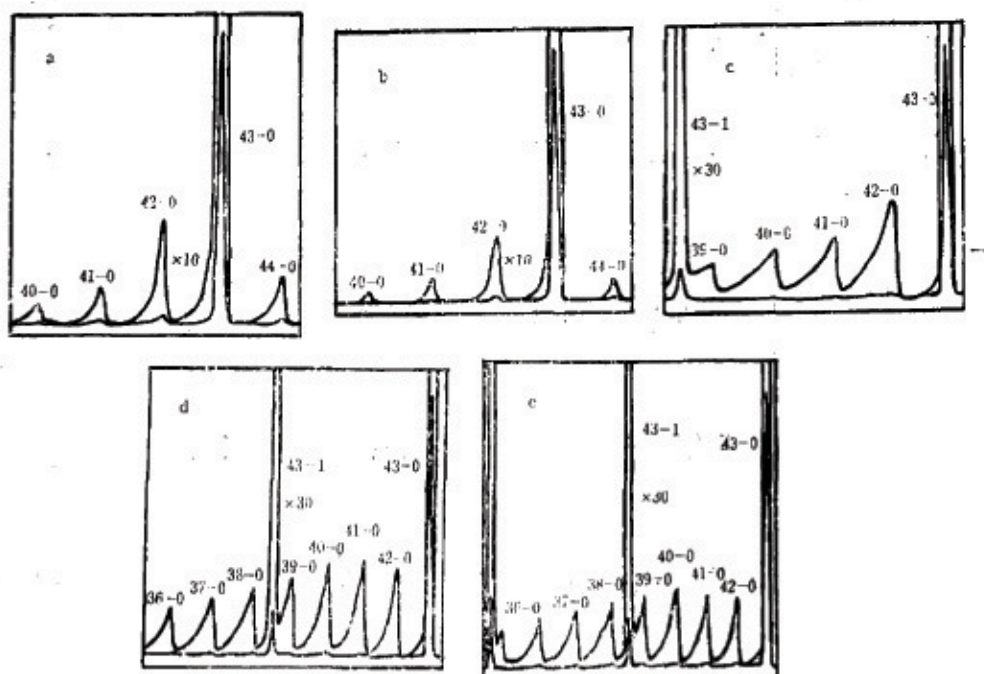


图2 色散荧光光谱

Fig. 2 Dispersed fluorescence spectra

- a. $\text{He} + \text{I}_2^*$, $D = 485 \mu\text{m}$, $p = 67 \text{ Torr}$, $\bar{x} = 6$
- b. $\text{H}_2 + \text{I}_2^*$, $D = 180 \mu\text{m}$, $p = 77 \text{ Torr}$, $\bar{x} = 30$
- c. $\text{Ar} + \text{I}_2^*$, $D = 485 \mu\text{m}$, $p = 72 \text{ Torr}$, $\bar{x} = 6$
- d. $\text{N}_2 + \text{I}_2^*$, $D = 180 \mu\text{m}$, $p = 129 \text{ Torr}$, $\bar{x} = 30$
- e. $\text{CO} + \text{I}_2^*$, $D = 180 \mu\text{m}$, $p = 187 \text{ Torr}$, $\bar{x} = 30$

续

	$T^{(a)}$ K	I_{12}/I_{13}	I_{41}/I_{43}	$\frac{10^{11}k^{(b)}}{\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$	$\frac{\sigma/\text{Å}^2}{(\Delta v = -1)}$	$\frac{10^{11}k^{(b)}}{\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}$	$\frac{\sigma/\text{Å}^2}{(\Delta v = -2)}$	$\frac{\Delta U^{(c)}}{\text{m s}^{-1}}$	$\frac{\sigma'/\text{Å}^2(d)}{(\Delta v = +1)}$	$\frac{\sigma'/\text{Å}^2(d)}{(\Delta v = -2)}$	$\frac{\sigma_a/\text{Å}^2(e)}{(\Delta v = -1)}$
Ar+I ₂ [*]	30	4.2	3.66	3.50	2.4	15	11.0				
D=180μm	31.7	4.2	5.12	4.83	4.6	29	2.0	16			452
P=187 Torr	33.3	4.2	7.48	7.61							
P ₁₂ =0.46 Torr											
N ₂ +I ₂ [*]	8.14	21	2.27	2.37	1.0	2.5	1.0				
D=485μm	8.76	19	3.40	3.60	1.4	3.6	1.36				
P=89 Torr	9.76	17	5.64	5.91							
P ₁₂ =0.46 Torr											
N ₂ +I ₂ [*]	30	13	2.75	3.23	3.2	9.8	3.1				
D=180μm	31.7	13	3.27	3.80	4.1	12.5	3.5				
P=129 Torr	33.3	13	3.86	4.35							
P ₁₂ =0.46 Torr											
CO+I ₂ [*]	30	13	1.94	2.35	6.4	19.5	6.0				
D=180μm	33.3	13	4.79	5.33	9.5	29	11.6				
P=187 Torr	36.6	13	8.27	10.1							
P ₁₂ =0.46 Torr											

注: a, T 是由公式 (8) 计算值。 b, k_i 是由相邻两点测量值计算的。 c, ΔU_{0.01} 是计算的 I₁ 和载气分子的速度差。
d, σ' 是从公式 $v_{\text{eff}} = \sqrt{v_r^2 + \Delta v^2}$ 计算的。 e, σ_a 是从文献 [10] 的弛豫速率及荧光寿命 3μs [5] 计算的。

这里 $I(v'_i=0)/I(43-0)$ 是测量的积分强度之比, $FC(v'_i=0)$ 是 v'_i 和 $v''=0$ 能级之间的 Frank-Condon 因子^[9].

图 2 展示了各种载气中 I_2^* 的色散荧光光谱的典型结果. 可以看出各谱带强度分布有明显的差别. 由于散射而造成的光强小于激发线荧光强度的 1%, 故不影响实验结果.

表 1 列出了实验数据和弛豫截面, 并把 kurzal 等^[10] 的室温结果列出作为比较. 表 1 中还列出两组实验结果 ($He + I_2^*$), 这两组实验中, 除 I_2 浓度外, 其他条件都相同. 结果表明, 实验的重复性是好的, 且 I_2 的浓度的变化不会产生显著的影响.

误差主要来源是观察场位置的测量精度. 单色仪入口狭缝宽 0.1mm, 即观察场宽为 0.1mm, 两个测量点之间距为 0.3mm, 测量最大误差为 0.05mm. 所以, 由此产生的误差小于 17%. 考虑到其它误差来源, 总的误差小于 30%.

从表可看出, 冷射流中的弛豫截面大于室温的值. x 增大, 振动弛豫截面也增大, 呈现一种负温度关系.

以 He 和 H_2 作载气时, 主要的振动弛豫过程是 $\Delta v = -1$ 的过程, $\Delta v = -3$ 的荧光信号极弱. 而以 Ar, N_2 或 CO 作载气, 则有很突出的多振动量子传输过程. 对 Ar, 量子跃迁可达 $\Delta v = -5$, 但通常的规律还保持不变, 即 $|\Delta v|$ 增大时, 传输几率减小. 而对双原子分子 N_2 和 CO 来说结果就大不相同, 最大布局的能级分别为 $v' = 41$ 和 $v' = 40$, 观察到的量子传输大于 $|\Delta v| = 7$. 这种现象是在所有观察场的位置都存在的, 甚至在很接近激发区的地方也一样. 正如上面已指出的那样, 相继碰撞的几率极小, 因而这种大的量子传输过程是在单次碰撞中发生的, 这是违反能隙定律的. 另外, 我们的结果与 Kurzel^[10] 的相比, 分支比 $\sigma(\Delta v = -2)/\sigma(\Delta v = -1)$ 不同, 温度从室温降到冷射流, 对 He, 比值从 0.5 变为 0.2, 对 Ar, 从 0.5 变为 0.85.

用 He 或 H_2 作载气, 观察到碰撞激发谱带, 即对应于 $\Delta v = +1$ 的激发过程, 荧光强度约为 $\Delta v = -1$ 的 1/4, 我们认为这可能是由于“速度滑移”效应^[6]造成的. 用 Raghuraman 等^[11] 提出的方法, 我们计算了在实验条件下用 H_2 , He 或 Ar 作载气时 I_2 分子和载气的速度滑移分别为 1180 m s^{-1} , 400 m s^{-1} 和 16 m s^{-1} , 而对应的热平均速度 v_r 分别为 370 m s^{-1} , 175 m s^{-1} 和 60 m s^{-1} . 很明显, 对于 He 和 H_2 , 速度滑移已超过热平均速度. 因此, 在射流轴线上必定发生由于轻的载气和重的 I_2 分子间速度不同而造成的碰撞. 由于 I_2 和 He 速度滑移而产生的相对动能已达 26 cm^{-1} , 而 $\Delta v = +1$ 过程的能级间隔为 42 cm^{-1} . 所以, 对轻的载气, 碰撞激发过程是可能发生的. 由于在载气 He 及 H_2 中速度滑移很大, 计算弛豫截面时用有效速度 $v_{eff} = \sqrt{v_r^2 + \Delta u^2}$ 作了修正, 式中 Δu 是 I_2 和 H_2 (He) 分子间的速度滑移. 修正的结果也列在表中. 对于载气 Ar, N_2 和 CO 等, 速度滑移很小, 故不会有碰撞激发, 实验中确实未观察到 $\Delta v = +1$ 的谱带.

对于直径为 $180 \mu\text{m}$ 的喷管, x 很大, 因而会发生 Mack 数冻结现象, 局部温度用最终 Mack 数 $M_T = 133(p_0 D)^{0.4}$ 来计算^[12].

讨 论

我们的实验结果表明, Landau-Teller 振动弛豫理论在低温射流中不适用. 这显然是因为该理论没有考虑分子相互作用势中的吸引力, 而后者在低温下会起重要的作用. SSH 理论

把吸引力作为主要修正项引入，可以定性地解释低温下振动弛豫截面增大的现象，但它计算的结果远小于实验结果。成就共振^[3]虽然也能解释上述现象，但它无法解释我们所发现的象 Ar, N₂ 和 CO 等载气中的多量子传输现象。我们认为，亚稳态络合物的形式是产生上述现象的原因。

I₂ 分子与载气分子碰撞产生的亚稳态络合物的寿命与 V-T 能量传输过程的速率有直接关系，它可用 RRK 公式^[13]来估计：

$$\tau = \tau_0(1 - \epsilon/E)^{1-s} \quad (13)$$

式中 τ 是络合物的寿命， τ_0 是络合物解离振动频率的倒数， ϵ 是 Lennard-Jones 势阱深度， E 是络合物总能量， s 是激发振动自由度数目加上激发转动自由度数目 $l/2$ ^[13]。比值 τ/τ_0 表示络合物寿命期间的振动次数。假设 I₂ 与载气分子耦合很弱，我们可以大致估计 τ/τ_0 的下限值。^[注]对不同的载气，其大小以下列顺序排列：

$$\text{He} < \text{H}_2 < \text{Ar} < \text{N}_2 < \text{CO}$$

碰撞分子对一旦落入势阱之中，就会短时间陷在吸引势阱之中并且相互振动直至有足够的能量集中到分离坐标而使分子解离为止。对于载气 He, $\Delta v = -1$ 的过程可以把足够的能量传输到解离振动而使络合物立刻解离；因而 $\Delta v = -1$ 的过程占优势。H₂ 也是一样。而对 Ar, N₂ 和 CO, 其 τ/τ_0 值较大，即 I₂Ar, I₂N₂ 和 I₂CO 络合物结合更紧些，要使它们解离， $\Delta v = -1$ 的过程就显得能量不足，而 $\Delta v = -2$ 或 $\Delta v = -3$ 的过程更有利。另一方面，分子内能量传输过程应服从能隙定律，即 $\Delta v = -1, -2, -3$ 的过程的几率逐步下降。把这两种因素结合起来， $\Delta v = -1, -2, -3$ 的过程会有大致相近的弛豫速率。而如果 τ/τ_0 比值很大，则最可几的弛豫过程就不再是 $\Delta v = -1$ 的过程。

Levy 等^[14]在研究 van der Waals 分子的光解实验中也发现了类似的现象。在 I₂Ar 和 I₂N₂ 的 van der Waals 分子实验中，他们未发现由于 $\Delta v = -1$ 和 $\Delta v = -2$ 的预解离过程而产生的任何布局。他们推测，这是由于 $\Delta v = -1$ 和 $\Delta v = -2$ 过程不能提供足够的能量来打破 van der Waals 键，所以只能发生 $\Delta v = -3$ 的过程。

支持我们观点的另一事实是前面所述的分支比 $\sigma(\Delta v = -2)/\sigma(\Delta v = -1)$ 从室温到低温射流的变化。分支比对 He 是下降的，因为对它来说， $\Delta v = -1$ 过程占优势；能隙定律起主导作用。而对 Ar, 分支比上升，因为室温下分子碰撞动能高，络合物寿命极短；在弛豫过程中不起主要作用，只是在低温下络合物才起重要作用，这时对 I₂Ar 络合物来说 $\Delta v = -2, -3$ 的过程更有利，所以比值上升。

如果单纯从能隙大小来考虑，对 N₂ 和 CO 作载气的情况，分子间 V-R 传能而使 I₂ 分子振动弛豫也是可能的。但用它来解释实验结果有几点困难：

1. Ar 是单原子分子，它也有同样的多量子传输现象。
2. Steinfeld 等^[15]研究了 I₂ B 态 $v' = 25$ 能级在各种不同碰撞对手的条件下的振动弛豫，得出了振动弛豫截面与碰撞对手的内部结构无关的结论。如果 V-R 传能确实促进了低温射流中的振动多量子传输，那么可以推论：低温促进了分子间的 V-R 传能过程。但至今仍未有这样的证据。
3. 用 N₂ 或 CO 作载气，最大布居不在 $\Delta v = -1$ ，此现象不能用 V-R 传能来解释，因

[注] 估算 τ/τ_0 时，利用了相同膨胀条件下 LIF 光谱测量得到的振动温度。

为按能隙定律, 能量差越大, 传能几率越小。

4. N_2 和 CO 分子有相同的质量和转动常数, V-R 传能的几率应相同, 但对它们却有不同布居分布 (图 2 (d) 和 (e)), 用 V-R 传能机理无法解释。但若用亚稳态络合物模型就可解释, 因为二者主要差别是极性不同, 因而势阱深度也不同。

至于 van der Waals 分子模型, 由于本实验中载气压力低, 射流中分子密度小, 不会有可观的 van der Waals 分子形成, 实验中确实未发现有关谱线。

最后, 实验结果中有一点难以解释: 直径 $180\mu m$ 喷管的结果与 $485\mu m$ 的有很大差别, 虽然计算的温差差别并不大, 特别是用 Ar 作载气的情况。我们推测, 对于直径 $180\mu m$ 的喷管, α 太大使得 N_0 太小, (5) 式中最后一项不能略去, 这样就要作更精确也更困难的计算才行。

本工作是在张存善教授指导下进行的。

参 考 文 献

- [1] Fitch, P.S.H., Wharton, L. and Levy, D.H., *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 48, 132.
- [2] McClelland, G.M., Saenger, K.L., Valentini, J.J. and Herschbach, D.R., *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 947.
- [3] Russell, T.D., Dekoven, B.M., Blazy, J.A. and Levy, D.H., (1)*J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 1292; (2)*J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 3001.
- [4] (1) Sulkes, M., Tusa, J. and Rice, S.A., *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 5733. (2) Tusa, J., Sulkes, M. and Rice, S.A., *J. Chem. Phys.*, 1979, 70, 3136.
- [5] Amirav, A., Even, U. and Jortner, J., *Chem. Phys.*, 1980, 51, 31.
- [6] Baba, H. and Sakurai, K., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 4977.
- [7] 马之雅, 黄瑞平, 物理化学学报, 1987, 3, 358.
- [8] Broyer, M., Vigue, J. and Lehmann, J.C., *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 5248.
- [9] Tellinghisen, J., *J. Quant. Spec. Radiat. Trans.*, 1978, 19, 148.
- [10] Kurzel, R.B. and Seinfeld, J.I., (1)*J. Chem. Phys.*, 1979, 53, 3293. (2)*J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 4822.
- [11] Raghuraman, P. and Dovidovits, P., *Phys. Fluids*, 1978, 21, 1485.
- [12] Levy, D.H., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1980, 31, 197.
- [13] Smith, I.W.M. "Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions", Butterworths London, 1980.
- [14] (1) Johnson, K.E. and Levy, D.H., *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 1506.
(2) Levy, D.H., "Advances in Chemical Physics" Vol. 47, 1981.
- [15] Seinfeld, J.I. and Klemperer, W., *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 3475.

**QUANTITATIVE MEASUREMENTS OF VIBRATIONAL
RELAXATION RATES IN SUPERSONIC
JETS OF I_2 $B(\nu' = 43)$ STATE**

Ma Zhiliu* Huang Ruiping

(Dalian Institute of Chemical Physics Academia Sinica)

ABSTRACT

A LIF technique that employs a varying view field has been developed to give quantitative measurement for the vibrational relaxation rates of I_2 $B(\nu' = 43)$ state in supersonic jets. The data for Ar, N_2 and CO are obtained for the first time. The results have shown that the measured vibrational relaxation rates in cold jets bear an inverse temperature dependence. For He and H_2 carrier gases, the dominant relaxation process is the usual $\Delta\nu = -1$ process. For Ar, N_2 and CO, however, the most probable relaxation pathway is no longer $\Delta\nu = -1$ process, which apparently violates the energy gap law. These observations are adequately explained by a metastable complex formation mechanism.