

Ar($^3P_{0,2}$) + NH₃ 初生态产物 NH₂(\tilde{A}^2A_1) 的内态分布*

邹胜利 董峰 王黎明 李学初**

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室 大连 116023)

崔执凤

(安徽师范大学物理系 芜湖 241000)

摘要: 首次报告了在分子束条件下, 研究 Ar($^3P_{0,2}$) + NH₃ 碰撞解离反应, 利用单光子计数方法进行测量, 获得了部分转动分辨的初生态产物 NH₂(\tilde{A}^2A_1) → (\tilde{X}^2B_1) 发射谱, 并详细地进行了标识. 发现主要为 (0, v_2' , 0) → (0, 0, 0) 跃迁 ($v_2' \leq 5$, $K'a \leq 6$, $J \leq 10$), 通过对部分分辨率较好的光谱范围进行了模拟, 得到反应生成的 NH₂(\tilde{A}^2A_1 , $v_2' = 2$, $k'a = 1$) 态绕 *b/c* 轴的转动温度为 1050 K, 高于母体分子 NH₃ 的转动温度 300 K. 由亚稳态碰撞传能电子交换机理认为这是由于碰撞对手 Ar 和母体 NH₃ 分离时反冲作用的结果. 碰撞传能解离机理和光解过程不同, 后者仅观察到 *a* 轴的转动激发.

关键词: NH₂; 碰撞解离; 产物态分布

中图分类号: O643.12 **文献标识码:** A

1 引言

NH₂ 是一个非对称陀螺三原子自由基, NH₂ 分子的两个较低能态 (\tilde{A}^2A_1 和 \tilde{X}^2B_1) 是由典型的 Renner-Teller 效应分裂而形成. 由于其光谱的复杂性, 直到 50 年代后期 Ramsay 研究小组对 NH₂(\tilde{X}^2B_1) 的吸收光谱进行了标识之后^[1], 才使得对这种三原子自由基的动力学特性作进一步的研究成为可能. Dixon 和 Dagdigian 小组都对 NH₂ 自由基的性质作了大量的工作. Dixon 等人对 NH₂ 在 193.3 nm 条件下的光解动力学和光解产物 NH₂(\tilde{A}^2A_1) 的振转布居进行了讨论^[2]. 由于缺少必须的线强度因子而没有得到其振转布居. 近年来 Mordaunt 等利用里德堡态 H 原子的平动能谱, 得到了 NH₂(\tilde{X}^2B_1) 态的转动布居^[3], 同时还发现当产物的转动激发比较低时, 逃逸的 H 原子处在分子构型为平面的激发态 NH₂ 分子的平面内. 而当产物的转动激发比较高时, 逃逸的 H 原子则处在和平面垂直的方向上. Woodbridge 等人用激光光解 NH₃ 观测了 NH₂(\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1) 770 ~ 1700 nm 的发光并求出了 NH₂(\tilde{A}^2A_1 , $v_2' = 2$, $v' < 3$) 的转动布居^[4], 他们认为 NH₂ 分子的转动激发能大部分来自母体 NH₃ 分子的面外弯曲振动. 前人对 NH₃ 解离生成 NH₂ 的研究主要集中在利用激光(例如: 193.3 nm)使 NH₃ 发生解离, 然后利用激光诱导荧

* 国家攀登计划和自然科学基金资助项目(No. 29873051).

** 通讯联系人, Email: xuechuli@ms.dicp.ac.cn

收稿日期: 1999-01-28; 修回日期: 1999-08-16.

光的方法测定产物 $\text{NH}_2(\tilde{X}^2\text{B}_1)$ 或用发射光谱测定 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2\text{A}_1)$ 的内态布居,然而在分子束条件下利用化学发光的方法测定碰撞离解产生的多原子自由基产物的种类和内态能量分布尚未见报道。

2 实验装置和方法

实验装置已有详细的描述^[9],这里只简要地介绍一下。装置由放电束源室、高真空主反应室和探测系统三部分组成,放电束源室由 300 L/s 的罗茨泵抽空,主室由 3000 L/s 油扩散泵抽空。在实验条件下 Ar 和 NH_3 在主室中的压力分别为 20 mPa 和 26 mPa,满足单次碰撞条件。亚稳态 Ar^* 用阴极放电方法制备。阴极放电管为内径 10 mm、出口小孔为直径 0.7 mm 的玻璃管,中间固定一根钨棒。放电管固定于束源室中央,出口与铜质漏勺用 He-Ne 激光对中。放电 (600 V, 10 mA) 是在钨棒和漏勺之间的 Ar 气中进行的,这样可产生高浓度的亚稳态 Ar^* ,它具有 11.6 eV 的电子能。 NH_3 是通过一个内径为 1 mm 的不锈钢管通入主室的。 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2\text{A}_1)$ 是通过 NH_3 与产生的 Ar^* 传能而得到的。碰撞离解产生的 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2\text{A}_1)$ 发光信号由透镜组收集后进入 1 m 单色仪 (Minuteman, 光栅 1200 条/mm, 闪耀波长 750 nm), 由冷冻的光电倍增管 (C31034) 接收,经鉴别器、光子计数器、Boxcar,最后通过计算机接口 SR265 送入计算机存贮处理。

3 实验结果

光谱标识中采用的符号为 $^{ka}\Delta N_{ka, kc}$, Δka 和 ΔN 分别为 $k'a - k''a$ 和 $N' - N''$, 当 Δka 和 ΔN 值为 -1, 0, +1 时,分别用 P, Q, R 来表示。 ka, kc 分别为上态分子总角动量子数 J 在 a 轴和 c 轴上的投影,在这里它们并不是好量子数,我们只是用它作为一个符号来对光谱进行标识。

$\text{NH}_2(\tilde{A}^2\text{A}_1)$ 态的计算:对于 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2\text{A}_1)$ 态能级的计算,我们采用文献[6]中的公式。 $\text{NH}_2(\tilde{X}^2\text{B}_1)$ 态的计算:由于 $\text{NH}_2(\tilde{X}^2\text{B}_1)$ 态为非对称陀螺,三个主轴的转动惯量都不相同,其 H 和 E 算符不再对易,因此不可能象对称陀螺那样给出一个确切的能量公式。为了得到分子的能量,我们必须首先求出 H 矩阵的非零矩阵元^[9]。然后利用 Jacobi 方法对矩阵 H 进行对角化,即可得到不同转动能级本征值和本征矢,即我们所要求的能量和相应的本征函数。

为了要获得有关初生态布居的信息,我们采用光谱模拟的方法。模拟中用到的计算光谱强度的公式下式所示:

$$I(N'_{k'ac} - N''_{K'aKc}) \propto n_{KaKc} g v^3 f(\lambda) a_{v', K'a}^{v, Ka} S_{N'K'aKc}^{N''K'aKc} / (2N + 1)$$

其中, n_{KaKc} 为布居数; g 为核统计权重; v 为跃迁频率; a 为振动跃迁矩; $f(\lambda)$ 为系统的响应曲线; S 为 Honl-London 因子。

实验中我们得到了 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2\text{A}_1 - \tilde{X}^2\text{B}_1)$ 450 ~ 890 nm 发射光谱,其中有代表性的部分光谱如图 1 所示,大部分的光谱被归属为 $(0, v_2', 0) - (0, 0, 0)$ 的跃迁,其中 $(v' \leq 5, k'a \leq 6, J' \leq 10)$ 。由于存在费米共振,实验中也发现了 $(1, v_2', 0) - (0, 0, 0)$ 的跃迁。我们对部分的光谱进行了拟合,将拟合光谱和实验光谱比较如图 2 所示。

应该看到,非对称陀螺多原子分子能级计算和线强度因子计算要考虑到多种相互作用。由于各种参数还不够精确,应该说,图 2 所给出的拟合光谱与实验光谱符合情况还是相当好。

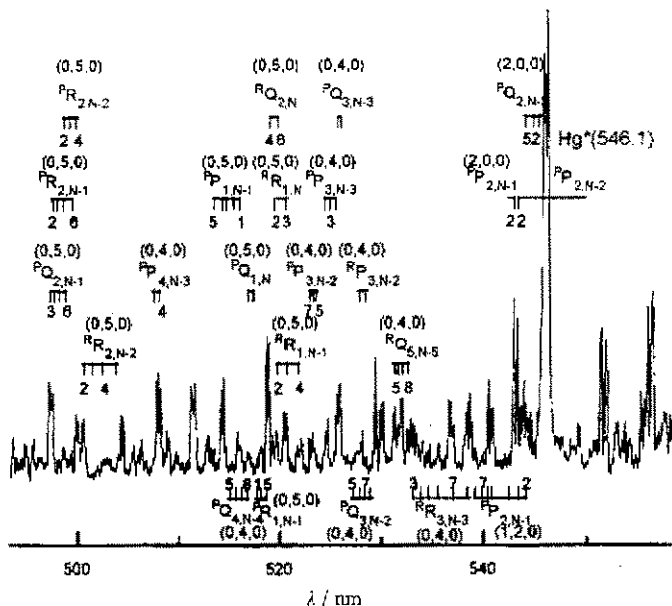


图 1 NH₃+Ar(³P_{0,2}) 产生的初生态 NH₂($\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$) 部分发光光谱图

Fig. 1 Partial spectrum of the nascent product NH₂($\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$) of NH₃+Ar(³P_{0,2})

4 讨论

从图 1 可以看出, NH₂(\tilde{A}^2A_1) 主要是弯曲振动模式被激发 $v_2' \sim 5$, 而且 $K'a$ 值可高达 5, 在这点上与光解有相似之处^[4]. 然而还必需考虑到, 在 Ar(³P_{0,2}) 与 NH₃ 碰撞传能后, 一部分能量将会作为平动能供 Ar 与 NH₃^{*} 推斥分离. 这样, NH₃^{*} 与 Ar 分离时将会得到一部分转动角动量, 而它的转动角动量取向将不会完全与 NH₃^{*} 离解产生 NH₂^{*}+H 时 NH₂^{*} 所产生的转动角动量方向一致. 因此将会出现 NH₂^{*} 的 b/c 轴上的转动激发. 为了证实这种想法, 我们进行了以下作图计算, 将 NH₂(\tilde{A}^2A_1) 自由基看作为近长对称陀螺构型, 则 Ka 是一个好量子数. 沿 b/c 轴的转动能可由下式给出.

$$E = (1/2)(B+C)[N(N+1) - K^2a]$$

对于 $v' = 2, k'a = 1$, 我们将不同的转动能的布居数 n , 以 $\ln(n/(2N+1))$ 对 b/c 的转动能 E 作图. 如图 3 所示, 其转动温度为 1050 K, 高于母体分子 NH₃ 的转动温度 300 K. 这说明 NH₂(\tilde{A}^2A_1) 自由基的转动激发除沿 a 轴外, 同时也有沿着 b/c 轴的激发. 这和 NH₃ 分子光解^[4] 产生 NH₂(\tilde{A}^2A_1) 激发态的结果是不同的. 由于光解过程中光子动量很小, 因而碰撞对的轨道角动量转化为母体 NH₃ 分子的转动能会很小, 当激发态 NH₃ 离解出一个 H 原子时, N-H 键断裂产生的斥力使 NH₂ 碎片沿 a 轴转动, 而 b/c 轴无激发, 而 Ar^{*} 原子与 NH₃ 分子的碰撞过程中轨道角

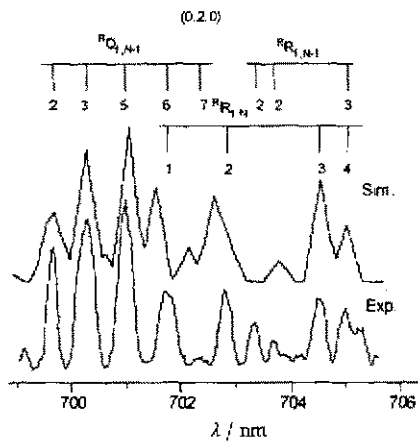


图 2 NH₃+Ar(³P_{0,2}) 产生的 NH₂($\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$) 部分实验光谱及其拟合

Fig. 2 Experimental and simulated spectra of NH₂($\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$) of NH₃+Ar(³P_{0,2})

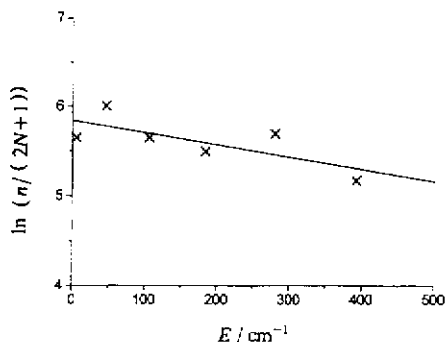


图 3 对于 $\text{NH}_3(\tilde{A}^2A_1)(0, 2, 0)$ ($v=2, k'a=1$), $\ln(n/(2N+1))$ 相对于 b/c 的转动能 E 作图

Fig. 3 Semi-log fitting of $\ln(n/(2N+1))$ vs rotational energy about the inertia axes b/c of $\text{NH}_3(\tilde{A}^2A_1)(0, 2, 0)$ ($v=2, k'a=1$)

动量转化为 NH_3 的转动激发则不能忽略。如何理解 b, c 轴的转动激发, 我们可以通过亚稳态传能机理来理解: 亚稳态传能, 可以用电子交换机理来解释, 如图 4 所示。

当亚稳态 $\text{Ar}({}^3P_{0,2})$ 与 NH_3 接近时, NH_3 分子中, 位于 N 原子上的孤对电子中 1 个电子进入亚稳态 Ar 的 3P 半空轨道, 而亚稳态 Ar 的 4S 电子进入 NH_3 的高层轨道形成 Rydberg 态 NH_3^* , 后者由于孤电子对失去一个电子, 因此对 N-H 的 σ 键排斥减弱, 使 NH_3 金字塔构型变成近平面构型。 NH_3 孤电子对与 Ar 的 3P 半空轨道要发生电子交换, 这需要两个轨道重叠, 这就要求 Ar 原子从 NH_3 分子的三角锥

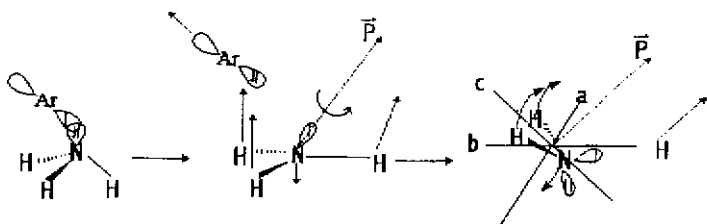


图 4 $\text{Ar}({}^3P_{0,2})$ 与 NH_3 传能生成 NH_3^* 自由基转动激发过程示意图

Fig. 4 Schematic showing of the rotational excitation of NH_3^* in the energy transfer of $\text{Ar}({}^3P_{0,2}) + \text{NH}_3$

顶方向去接近, 当 Ar 与 NH_3^* 传能后分离时, 根据动量守恒定理, 由于 Ar 原子反冲使 NH_3^* 碎片获得转动能, 而其转动角动量方向, 不可能正好与 NH_3^* 离解时所引起的 NH_2^* 绕 a 轴的转动方向一致。它会在碎片 NH_2^* 的 b/c 轴上表现出来, 这一设想已被本文求得绕 b, c 轴的转动温度高于母体分子 NH_3 的转动温度 300 K 所证实。

参 考 文 献

- [1] Dressler K, Ramsay D A. *Trans. Roy. Soc. London, Ser A*, 1959, **251**: 553
- [2] Dixon R N, Irving S J, Nightingale J R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, **87**: 2121
- [3] Mordaunt D H, Ashfold M N R, Dixon R N. *Chem. Phys.*, 1996, **104**: 6460
- [4] Woodbridge E L, Ashfold M N R, Leone S R. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**: 4195
- [5] Shen G, Chen H, Xu D, Li X, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **257**: 439
- [6] Jungen K E Ch, Hallin J, Merer A. *J. Molecular Physics*, 1980, **40**: 65

The State Distribution of $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$ Produced in the Collision of $\text{Ar}(^3\text{P}_{0,2}) + \text{NH}_3^*$

Zou Shengli Dong Feng Wang Liming Li Xuechu**

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute
of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023)

Cui Zhifeng

(Physical Department, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract Study on the state distribution of nascent product $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$ in the reaction of $\text{Ar}(^3\text{P}_{0,2}) + \text{NH}_3$ under beam condition has been reported firstly herein. The emission spectra of $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}} - \tilde{\text{X}})$ were assigned in detail. Most of the emission bands are attributed to $(0, v_2', 0) - (0, 0, 0)$ transition with $v_2' \leq 5$, $k'a \leq 6$, $J' \leq 10$. Rotational temperature around b/c axis of level $(0, 2, 0, K'a = 1)$ is 1050 K, which is higher than that of the parent NH_3 . It should be attributed to the recoil effect of collisive partner when Ar separates from NH_3 .

Keywords NH_2 , Collisional dissociation, Product state distribution

* Project supported by the National Committee of Science and Technology and National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed. E-mail: xuechuli@ms.dicp.ac.cn