

1003-7713/2001/01-0027-06

转动传能中 $\text{NH}_2(\tilde{A})$ 精细结构态变化的研究*

张敏, 沈关林, 李学初**, 王秀岩

(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)

摘要: 利用高分辨光谱技术观察了 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1, 090)_{4,23}(F_1/F_2)$ 在单次碰撞条件下的精细态色散荧光光谱, 发现 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ 在与闭壳层分子碰撞传能过程中, 母能级的自旋-转动耦合守恒, 从实验上直接证实了在开壳层-闭壳层分子碰撞过程中电子自旋为一旁观者的假设; 由于长程作用力造成子能级具有保持原来自旋-转动耦合的倾向。

关键词: NH_2 自由基; 转动传能; 精细结构态的改变

中图分类号: O643.12

文献标识码: A

1 引言

自由基是化学反应中的重要中间体, 研究自由基转动传能机理对于化学激光新体系的发现、燃烧过程中自由基的激光分析, 星际空间的微波激射均有着重要的意义, 同时对于了解相互作用势中长期部分各向异性也有着重要的意义, 因此也就使得这类研究成为传能研究中一个热门课题。而现代激光光谱和分子束技术以及非弹性碰撞散射理论的发展使开展开壳层的自由基的动力学的研究成为可能。 NH_2 自由基是大气化学和燃烧化学的重要的中间体, 研究它的非弹性碰撞的动力学过程可以深入了解化学反应的历程, 并且也反映了相对于碰撞分子间的轨道运动和转动运动耦合的相互作用势的各向异性。以前 NH_2 的研究主要集中在测量猝灭速率常数以及激发态寿命。首先对于 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ 非弹性碰撞研究的是 Dixon 小组^[1,2], 他们利用连续激光激发和高分辨的荧光探测技术在流动体系中研究 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ 和 H 碰撞的动力学过程, 尤其是在碰撞过程中精细结构态的改变, 并利用角动量理论对光谱结果进行了半定量的拟合。McCaffery 小组也在基本相同的实验条件下进行了 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ 荧光偏振性的研究^[3]。为了深入了解非对称陀螺多原子自由基的转动非弹性碰撞过程中精细结构态改变的机理, 最好在单次碰撞条件下进行研究。而进行这类实验的主要困难是制备的自由基的束密度低和碰撞布居能级的荧光强度太弱, 因此很少有文献报道。在单次碰撞条件下, 董峰等研究了 NH_2 的转动态-态传能机理^[4,5], Dagdigan 利用光解制备 $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$ 并对其进行了传能方面的研究^[6], 但他们都未对精细结构进行深入的研究。本文则详细报道在分子束条件下 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ 的转动态-态传能中的精细结构态的改变, 并从中得到一些结论。

2 实验装置与方法

实验的装置如图 1, 具体的报导见文献^[4,5]。这里我们仅将实验的基本原理简单描述: 通过 NH_3 和 Ar 混合物放电产生 $\text{NH}_2(\tilde{X})$ 自由基, 然后利用激光制备 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ 的单一转动精

* 国家自然科学基金资助项目(29873051)。

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

收稿日期: 2000-05-18; 修回日期: 2000-08-21。

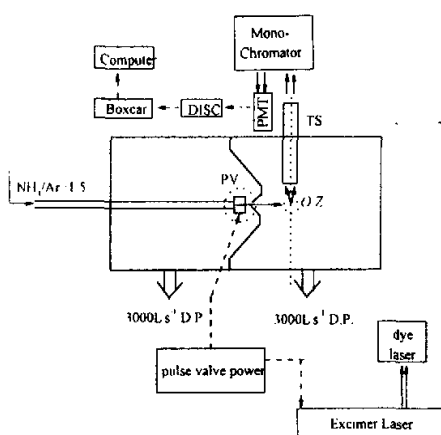


图1 $\text{NH}_2(\bar{A}^2A_1)$ 的转动传能的装置示意图

O. Z.: 观察区; PV: 脉冲阀; D. P.: 扩散泵; DISC: 甄别器
TS: 双透镜系统; PMT: 光电倍增管 EM19558QB;

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus to study the rotational energy transfer (RET) of $\text{NH}_2(\bar{A}^2A_1)$

O. Z.: observation zone; PV: pulse valve;

D. P.: diffusion pump; TS: two-lens telescope;

PMT: photomultiplier EM19558QB

细结构态 F_1/F_2 (母能级), 通过测量单次碰撞条件下碰撞传能产生的新转动态 (子能级) 的精细结构态所发射的荧光, 从而可以获得碰撞产生的新转动态的精细结构的布居, 就可以研究在碰撞过程中传能的机理。我们将要研究的碰撞分子 N_2 从与 $\text{NH}_2(\bar{A}^2A_1)$ 束垂直方向上通入, 形成一束碰撞传能, 观察它对 $\text{NH}_2(\bar{A}^2A_1)$ 电子自旋与核转动角动量耦合的影响。这时反应室的压力控制约在 2 Pa, 单色仪狭缝为 0.1 mm (分辨率为 2.5 cm^{-1}), 激光激发与探测时间延迟为 $1.8 \mu\text{s}$ 。依据气体分子碰撞理论确定在观测区 $\text{NH}_2(\bar{A}^2A_1)$ 自由基与碰撞气体的碰撞几率为 0.1, 从而确保了在整个实验是在单次碰撞条件下进行。色散荧光经光电倍增管接收后, 经放大进入甄别器、Boxcar (SR250), 和计算机连接, 采集和储存数据。在实验中我们要准确制备转动的精细结构态, 同时还要求尽可能强的束内的数密度, 因此要对 NH_2 的基态布居作充分了解, 所以在实验中我们首先观察了 NH_2 的激光激发谱, 如图 2。

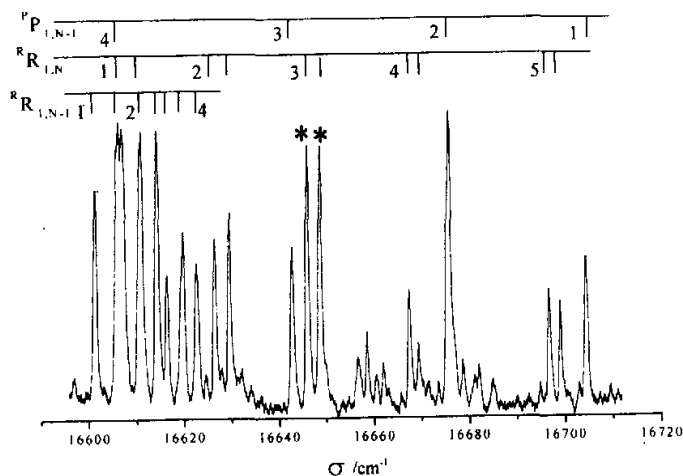


图2 $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ 放电产生的 NH_2 自由基 $\bar{A}^2A_1(090) \leftarrow \bar{X}^2B_1(000)$ 激光激发光谱

*: 4_{23} , F_1 和 F_2 精细态的发射峰

Fig. 2 Laser excited spectrum of $\bar{A}^2A_1(090) \leftarrow \bar{X}^2B_1(000)$ of NH_2 radicals produced in the D. C. discharge of $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ (*: the doublet structure of the 4_{23})

依据 Ramsay 等的 NH_2 的光谱数据^[7], 对 NH_2 的激光激发谱进行了标识。从激光激发谱中我们可以清晰地分辨出激光泵浦后 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1, 090)$ 的 4_{23} 能级的精细结构态 (F_1, F_2) 具有较多的布居, 故在以后的实验中我们主要选择了这个转动态的两个精细态进行研究。

3 结果与讨论

在利用激光制备 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1, 090)$ 的 4_{23} 能级的精细结构态 (F_1/F_2) 之后, 在反应室的压力在 0.01 Pa 左右, 观察此时的激光色散荧光光谱, 只能发现被激发的母能级跃迁所发出的荧光谱线, 而没有其它子能级跃迁所发出的荧光谱线; 当我们通入第二束碰撞气体 N_2 (即与之交叉的扩散束), 控制第二束进气以保持反应室压力在 2 Pa 左右, 这时会发现不仅有母能级的谱线, 碰撞之后产生的子能级的谱线也有相当的强度。图 3 给出了在通入碰撞气体 N_2 之后, $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1)$ 发射的部分荧光光谱图。其中碰撞的历程由图 4 给出。

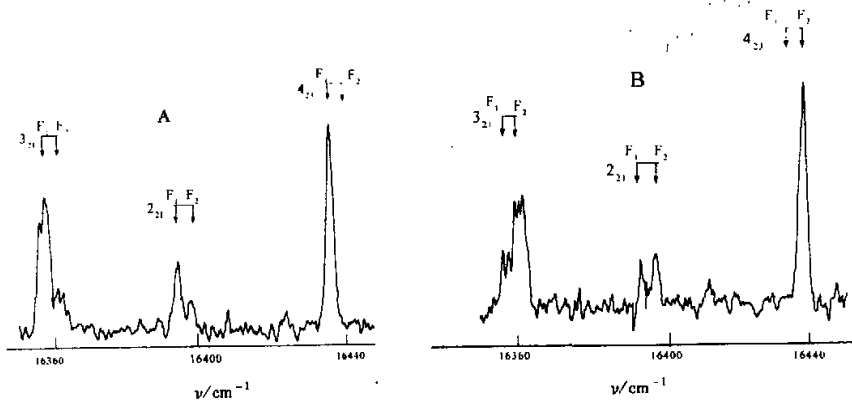


图 3 $\text{NH}_2(\tilde{A})$ 与 N_2 碰撞后初态能级 4_{23} 和子能级 $3_{21}, 2_{21}$ 的荧光发射光谱

A: 初始精细态 $4_{23}(F_1)$; B: 初始精细态 $4_{23}(F_2)$;

Fig. 3 Resolved doublet structure of the fluorescent emission spectra after single collision between NH_2 and N_2

A: Initial level $4_{23}(F_1)$; B: Initial level $4_{23}(F_2)$

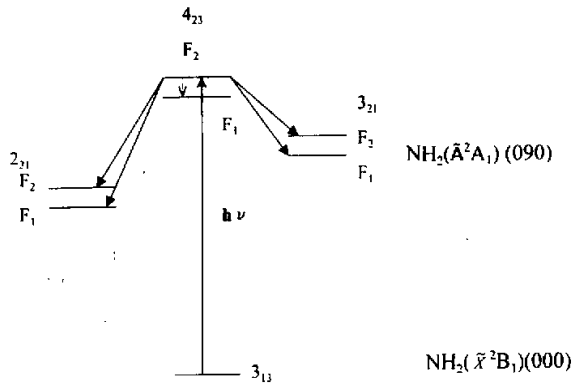


图 4 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1, 090)4_{23}F_2$ 与 N_2 碰撞传能的过程示意图

Fig. 4 The diagram of rotational energy transfer of $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1, 090)4_{23}F_2$ at single collision with N_2

图3中 3_{21} 能级的精细态的分裂 $|(F_1 - F_2)| = 3.0 \text{ cm}^{-1}$, 2_{21} 为 4 cm^{-1} , 4_{23} 为 3.5 cm^{-1} 。图3中 $4_{23}(F_1/F_2)$ 荧光峰是 $4_{23}(\bar{A}^2A_1) \rightarrow 4_{31}(\bar{X}^2B_1)$, 不是直接泵浦的 $4_{23}(\bar{A}^2A_1) \rightarrow 3_{13}(\bar{X}^2B_1)$ 。在实验中,当我们改变染料激光的波长来泵浦 4_{23} 态转动的另一精细结构态时(如 F_2),则必须相应移动单色仪的波长位置几个波数,方可观测到母能级 F_2 的色散荧光峰,而在原来单色仪的波长用来观察 F_1 荧光峰的位置上观测不到 F_2 的荧光峰。

通过实验我们发现,对于转动传能,包括核自旋在内的总宇称守恒;当母能级为正核自旋($Ka + Kc = \text{odd}$)时,传能产生的子能级的核自旋也均属于正态;反之亦然。这与前人所作的实验和理论结果均相符合。

从光谱图中可以看出碰撞产生的子能级 $3_{21}, 2_{21}$ 的强度不同,表明在碰撞过程中由 4_{23} 母能级向 3_{21} 能级跃迁的速率大于向 2_{21} 能级跃迁的速率。这与Polanyi提出的能隙规律^[8]相一致:能隙(ΔE)越大,传能速率越小。

人们经常使用电子自旋守恒规则来判断一个化学反应和传能过程能否进行,尤其是对较轻的分子更具有普适性。对于开壳层与闭壳层分子或闭壳层与闭壳层分子间发生碰撞传能或反应中,由于其相互作用势能与电子自旋无关,故电子自旋的方向在碰撞过程中不发生变化。由于电子自旋守恒,故在碰撞传能和反应中常将电子作为一旁观者。Alexander 便利用此原理和IOS近似^[9],对双原子自由基在非弹性碰撞过程中精细结构态的改变进行了理论处理。但迄今为止还没有报道描述在实验中直接证实电子在碰撞过程中守恒。在我们的实验中当泵浦母能级的某一精细态(如 $4_{23}(F_1)$),经过碰撞之后在色散光谱上仍仅能观察到母能级的 F_1 ,而在子能级上却可以观察到两个精细态的分布(如 3_{21} 能级的 F_1 和 F_2)。泵浦 F_2 时也有同样的现象。这表明了在碰撞过程中如果转动角动量不发生变化($\Delta N = 0$),而由电子自旋 S 和转动角动量 N 耦合而成的总角动量 J 也不发生变化,从而证明了电子自旋守恒。在实验中我们发现对于碰撞产生的子能级($3_{21}, 2_{21}$),无论泵浦的母能级是 F_1 或 F_2 均可以获得它们的两个精细态布居。这表明只有在转动角动量发生变化时,才会有电子自旋-转动角动量耦合方式发生改变,才有了子能级的两个精细态的分布。Kroll在观察 $\text{NH}_2(\bar{A}^2A_1)$ 的荧光光谱时^[10],发现当泵浦母能级的 F_1 或 F_2 ,经过碰撞之后发现可以观察到母能级另一精细态,我们分析这是由于反应的压力过高(133 Pa),已知 $\text{NH}_2(\bar{A}, 090)$ 的辐射寿命大于 $10 \mu\text{s}$ ^[11],因此在辐射过程会经历上百次碰撞而引起串级跃迁,使子能级的两个精细态回传到母能级。类似的情况也发生在Dixon的实验^[2]中。

对于开壳层-开壳层碰撞传能中产生的子能级的精细结构态的变化已有前人进行过研究。如 $\text{NH}_2(\bar{A})$ 和 H 这两种气体的碰撞^[1,2],这些作者认为对于这类碰撞传能的相互作用主要是价键力。由于电子自旋的取向的不同可耦合成单重态 1V 和三重态 3V 势能面,由于($^3V - ^1V$)不为零,产生了一电子自旋相关项,正是电子自旋相关项导致精细态的改变。据此他们对子能级的精细态的布居作了半定量分析,并对势能面作出了一定的解释。但在我们的实验中用闭壳层的分子 N_2 作碰撞对手,也可以发现子能级的两个精细态的布居(如表1)。从表1可以看出并非只有开壳层分子间的碰撞才可以发生;并且与闭壳层分子碰撞而引起的子能级的精细态的分支比与用开壳层分子碰撞的实验结果相接近。对于这种情况在研究双原子分子碰撞动力学时也有类似实验和理论报道。Jorg在实验中也观察到 $\text{OH}(A)$ 与闭壳层分子碰撞时所产生的子能级的精细结构态的改变^[11]。Alexander在理论上分析了对于双原子分子在洪特规则(a,b)的情况下与单重态原子的碰撞动力学过程^[8]。对两个分子碰撞的过程(开壳层与闭壳层分子或闭壳层分子之间),其分子间相互作用势与电子自旋无关,因此在碰撞过

程中电子自旋的方向不发生改变;但在碰撞过程中碰撞伙伴会使核转动角动量的大小和方向发生改变,导致电子自旋-转动耦合的改变。

表1 $\text{NH}_2(\bar{A}^2A_1, 090)4_{23}(F_1/F_2)$ 与 N_2 碰撞传能后产生的子能级精细结构态 F_1 和 F_2 的分支比

Table 1 The spin branching fractions for doublet states produced by single collision between $\text{NH}_2(\bar{A}^2A_1, 090)4_{23}(F_1/F_2)$ and N_2

Levels pumped	Levels populated	Statistical $F_1:F_2$	$\text{NH}_2(\bar{A}) + \text{H}^{(2)}$ $F_1:F_2$	$\text{NH}_2(\bar{A}) + \text{N}_2$ $F_1:F_2$
4_{23} (F_1)	3_{21} 2_{21}	0.58:0.42 0.60:0.40	0.72:0.28 0.72:0.28	0.71:0.29 0.70:0.30
4_{23} (F_2)	3_{21} 2_{21}	0.58:0.42 0.60:0.40	0.37:0.63 0.49:0.51	0.32:0.68 0.41:0.59

如图3和表1所示,对于泵浦的 F_1 和 F_2 母能级,其跃迁保持的倾向性不同:其中 F_1 能级具有较强的保持原来电子自旋-转动耦合的倾向。在双原子自由基 CN 与 Ar 碰撞传能过程中也观测到相似的现象^[13]。Alexander 等人认为部分原因可能是由于母能级的 F_1 向子能级的 F_2 跃迁是吸热过程,而向子能级的 F_1 精细态跃迁时是放热或吸热较少的过程,故 $F_1 \rightarrow F_1$ 的碰撞跃迁速率较快。但是在我们的实验中 $\text{NH}_2(\bar{A})$ 的 3_{21} 和 2_{21} 能级均低于 4_{23} 母能级,故母能级向子能级跃迁均为放热过程,因而无法用放热或吸热来解释电子自旋-转动耦合改变 ($F_1 \rightarrow F_2$ 与 $F_2 \rightarrow F_1$ 跃迁) 难易的程度。我们知道,对于分子间的碰撞,可以分为强碰撞和弱碰撞^[1,14]: 当碰撞作用时间短于分子的振动或转动周期时属于强碰撞,这时碰撞主要使激发态分子对原来的取向或其它分布“失忆”,使碰撞后的子能级 F_1 和 F_2 的分支比趋于统计分布;而弱碰撞过程则是在长程作用下,相互作用弱,碰撞后产生的子能级的精细结构态具有保持原来电子自旋-核转动耦合方式的倾向。从我们的实验结果(如图3和表1)来看,碰撞之后的产生子能级的精细结构态的分支比与统计权重存在较大的差别,因此在 $\text{NH}_2(\bar{A})$ 与 N_2 的碰撞是受长程力控制的弱碰撞过程。由于我们缺乏 $\text{NH}_2(\bar{A}) + \text{N}_2$ 的势能面的信息,故无法定量计算出这个分支比,但可以肯定的是这两种气体的碰撞过程主要受分子间多极矩相互作用所控制,并且由于这种作用造成了所碰撞产生的子能级的精细结构态具有保持原有母能级的精细态的倾向。

参 考 文 献

- [1] Dixon R N, Field D. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1979, **366**: 225
- [2] Dixon R N, Field D. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1979, **366**: 247
- [3] Truhins K, AlWahabi Z T, et al. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**: 3477
- [4] Dong F, Li X, Zhang M, et al. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**: 10578
- [5] Dong Feng(董峰), Zou Shengli(邹胜利), Chen Hong(陈宏), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1999, **15**: 812
- [6] Dagdigian P J. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**: 2617
- [7] Ross S C, Birss F, Vervloete M, et al. *J. Mol. Spectrosc.*, 1988, **129**: 436
- [8] Polanyi J C, Woodall K B. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**: 1563
- [9] Alexander M H. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**: 5974
- [10] Kroll M. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**: 1803

- [11] Halpern J B, Hancock G, *et al.* . *J. Chem. Phys.* , 1975, **63**: 4808
[12] Kienle R, Jorg A, Kohse - Hoinghaus K. *Appl. Phys. S.* , 1993, **56**: 249
[13] Alexander M H, Yang X, *et al.* . *J. Chem. Phys.* , 1982, **77**: 1855
[14] Van Vleck J H, Weisskopf V F. *Rev. Mod. Phys.* , 1945, **17**: 227

The Study of the Change of Fine - structures in Rotational Energy Transfer of $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}})^*$

Zhang Min, Shen Guanlin, Li Xuechu**, Wang Xiuyan
(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute
of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract By using the high resolution dispersion spectra of $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1, 090) 4_{23}(\text{F}_1/\text{F}_2)$ it is observed that the spin-rotational conservation transition is dominant for the parent levels. It confirms the assumption that the electron is a spectator at single collision between open-shell and close-shell molecules. As to the daughter levels, the tendency for the conservation of the spin - rotation coupling of the parent level is found and may be explained by the long range interaction between those molecules.

Key words NH_2 free radical, Rotational energy transfer, Change of fine - structure

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

** To whom correspondence should be addressed, Email address: xuechuli@ms.dicp.ac.cn