

大气氧谱带的实验研究*

宁利新, 程平, 王鸿梅, 曹德兆, 储焰南**

(中国科学院安徽光机所激光光谱学开放实验室, 合肥 230031)

摘要: 利用流动余辉装置, 首次报道了金属镍表面催化基态氧原子(α^3P)复合从而获得大气氧谱带 $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ 的(0,0)电子跃迁光谱。并且对反应管壁去激活 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ 的动力学过程进行了分析, 间接证实了 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ 的浓度在反应管中是非稳态的变化过程。最后对 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ 的形成机理进行了简单的讨论。

关键词: 流动余辉; 大气氧谱带; 能量转移

中图分类号: O644.12 文献标识码: A

1 前言

近半个世纪以来, 对于地球上层大气中存在的氧分子较低五个电子激发态($a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+, c^1\Sigma_u^-, A'^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+$)的研究一直是人们感兴趣的课题。由于它们相互之间以及到基态的跃迁是电偶极矩禁戒的, 因此都是亚稳态, 具有很长的辐射寿命(无碰撞辐射寿命大于 150 ms)。其中能量为 1.627 eV 的第二电子激发态 $b^1\Sigma_g^+$ 寿命长达 12 s, 在地球夜间辉光中观察到了它向基态($X^3\Sigma_g^-$)跃迁产生的荧光, 称为大气氧谱带。通过对 $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 跃迁光谱的地面和卫星测量, 可以了解上层大气中 $b^1\Sigma_g^+$ 态的形成和去激活过程, 对于了解地球上层环境具有重要的理论和现实意义。

1947 年, Kaplan 在充满氧气介质的氮气余辉中观察到了 $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 跃迁的(0,0)和(1,0)电子振动谱带^[1]; Herman 等人用 CO 与 O 混合爆炸的方法获得了(0,0)、(1,1)及(2,2)电子振动谱带^[2]; Branscomb 直接在氧气的余辉中观察到了比较弱的(0,0)谱带^[3]。在 1961 年, Harteck 首次发现金属镍表面对于基态氧原子(α^3P)复合形成 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ 有很强的催化作用^[4], 并得到比较强的 $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 跃迁的(0,0)电子振动光谱; Kenner 在 80 年代采用上述方法在流动余辉装置上观察到了 $O_2(c^1\Sigma_u^-, A'^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+)$ 及 α^1S 的跃迁光谱^[5], 并对它们进行了去激活的动力学研究。

本文首次报道了在流动余辉装置上, 采用镍表面催化的方法, 观察到了氧分子 $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 跃迁的(0,0)电子振动谱带, 同时对反应管壁去激活 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ 的动力学过程进行了分析, 并结合实验结果对 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ 的形成机理进行了讨论。

2 实验

有关流动余辉实验装置和技术已有文献详细介绍^[6], 这里仅对实验中的有关部分作进一

* 国家自然科学基金资助项目(29973040)。

** 通讯联系人, Email: ychu@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2000-09-08; 修回日期: 2001-03-08。

步说明。图 1 表示了实验装置中的放电和反应部分。

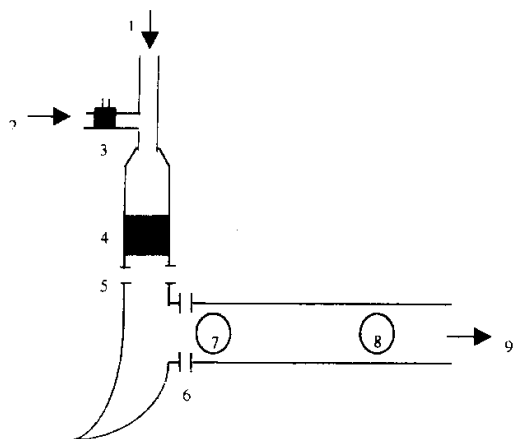


图 1 流动余辉装置中的放电区和反应区

1. 氧气入口; 2. 氩气入口; 3. 微波放电;
4. 镍片; 5. 第一试剂入口; 6. 第二试剂入口;
7. 第一观察窗口; 8. 第二观察窗口; 9. 真空泵组

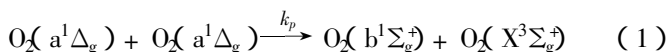
Fig. 1 Diagram of discharge and reaction tube in the flowing afterglow apparatus

1. O₂ inlet, 2. Ar inlet, 3. Microwave discharge,
4. Nickel surface, 5. First reagent inlet,
6. Second reagent inlet, 7. First observation window,
8. Second observation window, 9. To pump

实验时,高纯氧气(99.999%)经过三级分子筛纯化后通过微波放电(2450 MHz, 90 W)产生基态氧原子($O(^3P)$)。在纯化后的氩载气带动下氧原子到达镍片位置并在其表面上复合形成 $O_2(b)$ 。 $O_2(b) \rightarrow X$ 光谱信号经单色仪(44 W, 上海光学仪器厂)分光后,通过光电倍增管(RCA C31034)转换成电信号,送入光子计数器(EG&G 1109)计数,最后由 X-Y 记录仪记录其光谱。实验用的单色仪光栅为刻线 1200/nm,闪耀波长为 435.8 nm,为了减小热噪声,光电倍增管在 -30℃ 的环境下工作。

3 结果和讨论

通常采用流动管技术形成亚稳态 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$,是利用微波放电产生激发态 $O_2(a^1\Delta_g)$,再由两个 $O_2(a)$ 分子复合反应产生^[7]



反应速率常数 $k_p = 2.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在实验中我们首先尝试了这种方法,即实验时不用镍片,对氧气微波放电,但在各种氧气和氩气的压力下,甚至在第一个观察窗口处也没有观察到 $O_2(b)$ 的发射光谱。当在反应管中部加入一镍片圆筒后(见图 1),实验发现在第一或第二窗口处可以观察到较强的 $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^+)$ 的(0,0)电子振动跃迁光谱^[8]。图 2 是一典型的 $O_2(b)$ 的发射谱图。这表明镍表面可催化微波放电产生的氧原子复合形成 $O_2(b)$ 。

3.1 发射谱

$b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^+$ 跃迁的转动线总共有 4 支,即 R、P、Q 和 Q'。由于 $b^1\Sigma_g^+(v''=0)$ 的转动常数 B''_0 (1.4004 cm^{-1})小于 $X^3\Sigma_g^+(v''=0)$ 的转动常数 B''_0 (1.4377 cm^{-1}),用电子-振动-转动能级之间跃迁的谱线波数计算公式计算可得, R 和 R'Q 支形成带头,短波方向的谱峰比长波方向的高,与实验观察的光谱形状相同。



图 2 镍表面催化方法得到的 $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^+)$ 的(0,0)电子振动跃迁光谱

Fig. 2 The observed emission spectra of $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^+)$ (0,0)

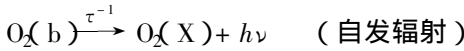
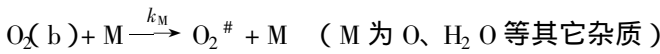
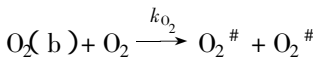
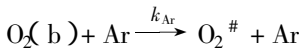
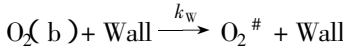
用 FORTRAN 语言编写了计算模拟光谱强度的程序,对于上下电子态两个特定振动能级,其相应转动能级跃迁(N', N'')谱线的光谱强度可用下式表示

$$I_{N'N''} \propto N_{N'} v_{N'N''}^3 S_{N'N''} D(\nu)$$

其中, $\nu_{N'N''}$ 、 $I_{N'N''}$ 分别为 $(\nu', N') \rightarrow (\nu'', N'')$ 跃迁的辐射频率和用光子数表示的光强, $N_{N'}$ 表示上转动能级 N' 的转动粒子数,并假设它满足玻耳兹曼分布; $S_{N'N''}$ 为转动线强度; $D(\nu)$ 为探测系统的响应。计算得到的($b^1\Sigma_g^+ \nu' = 0 \rightarrow X^3\Sigma_g^- \nu'' = 0$)的电子光谱如图 3 所示。所得到的 $b^1\Sigma_g^+$ 态 $\nu' = 0$ 能级的转动温度为 $(450 \pm 50) \text{ K}$ 。

3.2 反应管壁对 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ 的去激活过程

在反应体系中, $O_2(b)$ 在镍片上产生进入反应管后,去激活过程有以下几个通道:



$O_2^{\#}$ 为 $O_2(a^1\Delta_g)$ 或 $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ 。虽然在不用镍片的情况下没有观察到 $O_2(b)$ 的发射谱,但是如(1)式所示, $O_2(a)$ 复合产生的通道还是存在的。这样,可以推出 $O_2(b)$ 的浓度随时间变化的微分速率方程为

$$\frac{d[O_2(b)]}{dt} = k_f[O_2(a)]^2 - k_{total}[O_2(b)] \quad (2)$$

$$k_{total} = \frac{k_w}{P} + k_A[Ar] + k_{O_2}[O_2] + \frac{1}{\tau} + k_M[M] \quad (3)$$

经过粗略计算可知(3)式中 $k_A[Ar] + k_{O_2}[O_2] + 1/\tau$ 相对于墙壁猝灭很小,而且在反应体系中杂质的含量很少,因此 k_{total} 可近似等于 k_w/P 。假设 $k_{total}[O_2(b)] \gg k_f[O_2(a)]^2$, 则(2)式成为

$$\frac{d[O_2(b)]}{dt} = -\frac{k_w}{P}[O_2(b)] \quad (4)$$

式(4)积分为

$$\ln \frac{[O_2(b)]}{[O_2(b)]_0} = -\frac{k_w}{P} \Delta t \quad (5)$$

其中, $[O_2(b)]_0$ 为镍片附近 $O_2(b)$ 的浓度; $[O_2(b)]$ 为第二观察窗口处 $O_2(b)$ 的浓度; Δt 为气体从镍片处流到第二窗口处的时间。

$$\Delta t = \frac{CP}{[(n/t)_{Ar} + (n/t)_{O_2}]}$$

式中, C 为常数; P 为反应管的总压力; $(n/t)_{Ar}$ 和 $(n/t)_{O_2}$ 分别为氩气和氧气的流量。

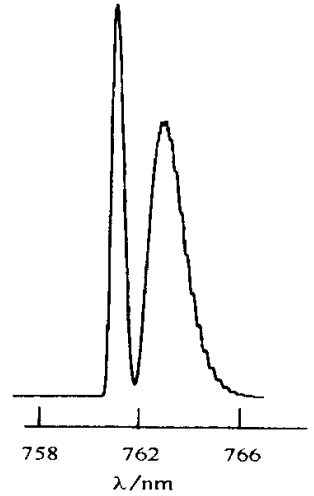


图 3 模拟得到的 $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ 的 $(0,0)$ 电子振动跃迁光谱
Fig.3 The simulated emission spectra of $O_2(b, \nu' = 0 \rightarrow X, \nu'' = 0)$

$[O_2(b)][O_2(b)]_0$ 可用相应的 $O_2(b)$ 的发射光谱强度 I/I_0 来表示。代入(5)式可得

$$\ln \frac{I}{I_0} = - \frac{Ck_w}{[(n/t)_{Ar} + (n/t)\lambda_2]} \quad (6)$$

实验时,在氧气流量不变的情况下,改变氩气流量同时测量第二观察窗口处相应的 $O_2(b \rightarrow X)$ 发射光谱强度,并用(6)式拟合,如图4。由图4可见,曲线a与b形状相同,且相应的 $O_2(b \rightarrow X)$ 发射光谱强度比曲线b大,原因是:a情况下氧气的流量大,微波放电产生的氧原子多,从而在镍表面上复合产生的 $O_2(b)$ 的浓度高。我们用非线性曲线拟合得到 $k_w = 8.98 \text{ kPa/s}$ 。气体在反应管中的扩散系数 $D_0 = k_w \lambda^2 N_0$, 其中 $\lambda^2 = [(\pi/L)^2 + (4.82/d)^2]^{-1}$, L 为气体流动的距离, d 为反应管的直径; N_0 是反应管中气体的粒子数密度,在我们实验中 $\lambda^2 = 0.269 \text{ cm}^2$, $N_0 = 8.42 \times 10^{14} \text{ molecule/(Pa cm}^3)$ 。使用这些数据可求出 $D_0 = 2.02 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

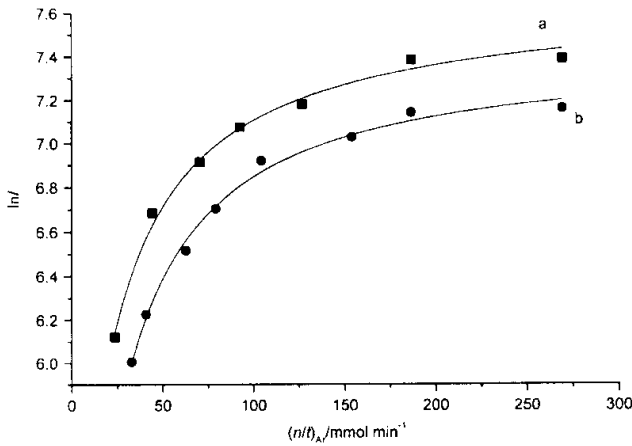


图4 $O_2(b \rightarrow X)$ 发射光谱强度与 Ar 流量的变化关系图

Fig.4 Semilogarithm plots of $O_2(b \rightarrow X)$ emission intensity at the second window vers Ar flux at 300K

a. $(n/t)\lambda_2 = 14.2 \text{ mmol/min}$, b. $(n/t)\lambda_2 = 20.7 \text{ mmol/min}$.

在上面的分析中,并没有考虑反应管中气体的流动线型。根据流体力学计算可以得出,实验中气体流动为抛物线型,因此墙壁猝灭的速率常数 k_w 和扩散系数 D_0 都要乘以一线型因子 $\eta = 1.6$ 。由此得出 $k_w = 14.4 \text{ kPa/s}$, $D_0 = 3.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。O'Brien 等曾经在流动管中测得墙壁猝灭 $O_2(b)$ 的速率常数 k_w 的值为 $16.0 \text{ kPa/s}^{[9]}$, 与我们的结果基本相同。

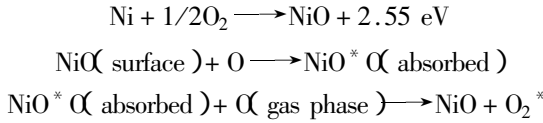
3.3 形成机理

Singh 等在流动管中对 $O_2(b)$ 与其它分子的电子-振动碰撞传能进行了研究^[7]。在他们实验中,首先由微波放电产生 $O_2(a^1\Delta_g)$, 然后两个 $O_2(a)$ 复合反应生成 $O_2(b^1\Sigma_g^-)$ 。在不加猝灭剂的情况下,由于反应管壁和杂质(主要是 H_2O)对 $O_2(b)$ 的去激活速率远大于形成速率(即(1)式的反应速率),因此 $O_2(b)$ 的浓度在流动管中是一稳态变化过程,即

$$[O_2(b)] = \frac{k_t [O_2(a)]^2}{k_w/P + k_{H_2O} [H_2O] + k_{O_2} [O_2]}$$

在我们实验中, $O_2(b)$ 主要是由氧原子在镍表面上复合产生的,虽然在反应管中,两个 $O_2(a)$ 复

合反应生成 $O_X(b)$ 的通道是存在的,但由于它的浓度与镍表面产生的 $O_X(b)$ 的浓度相比很小,因此可忽略不计,这一点在前面的墙壁对 $O_X(b)$ 的去激活过程的分析中得到了证实。正因为如此,所以 $O_X(b)$ 浓度在反应管中是非稳态的变化过程。基态氧原子在镍表面上复合形成 $O_2(b^1\Sigma_g^-)$ 的机理为^[4]:



考虑到 NiO 和 O 的结合能为 0.5 eV,氧分子的离解能为 5.1 eV,因此最后一个反应的放热为 4.6 eV,该能量足以将 O_2 激发到 $b^1\Sigma_g^-$ 态。从能量考虑, O_2^* 还可能达到三个 Herzberg 态,即 $A^3\Sigma_u^-$ 、 $A'^3\Delta_u$ 和 $c^1\Sigma_u^+$ 态(4.14.5 eV)。然而在实验中并没有观察到它们的发射光谱,原因可能为反应区氧的压力为 70 Pa 左右,远大于别人实验中氧的压力^[5](小于 10 Pa),加上 O_2 对 $O_X(A^3\Sigma_u^-, c^1\Sigma_u^+)$ 猝灭速率比较大,分别为 1.3×10^{-13} 和 $3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/(\text{molecule s})$,而 $O_X(b)$ 被 O_2 猝灭的速率常数^[10]仅为 $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/(\text{molecule s})$ 。因此,这三个 Herzberg 态产生后很快被氧分子完全猝灭了。

综上所述,虽然实验中存在由 $O_X(a^1\Delta_g)$ 复合产生 $O_X(b^1\Sigma_g^-)$ 的渠道,但与在镍表面上由基态氧原子复合产生这一渠道相比很小, $O_X(b^1\Sigma_g^-)$ 的浓度在反应管中是非稳态的变化过程。这将为我们的研究 $O_X(b^1\Sigma_g^-)$ 被其它分子去激活的动力学过程提供依据。

参 考 文 献

- [1] Kaplan J. *Nature*, 1947, **159**:673; *Phys. Rev.*, 1947, **71**:274
- [2] Herman R C, Hopfield H S, Hornbeck G A, Silverman. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**:982
- [3] Brancomb L M. *Phys. Rev.*, 1952, **86**:258
- [4] Mannella G, Harteck P. *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**:2177
- [5] Kenner R D, Ogryzlo E A. *Can. J. Chem.*, 1983, **61**:921
- [6] Li Shutao(李书涛), Ni Jinzhi(倪晋智), Chu Yannan(储焰南), Cao Dezha(曹德兆), Xia Yuxing(夏宇兴). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1992, **5**:349
- [7] Singh J P, Setser D W. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**:5353
- [8] Lee L C, Slinger T G. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**:4053
- [9] O'Brien R J, JR, Myers G H. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**:3832
- [10] Stuhl F, Welge K H. *Can. J. Chem.*, 1969, **47**:1870

Experimental Research on Atmospheric Oxygen Band^{*}

Ning Lixin , Cheng Ping , Wang Hongmei , Cao Dezhao , Chu Yannan^{**}

(*Laser Spectroscopy Laboratory , Anhui Institute of Optics and
Fine Mechanics , The Chinese Academy of Science , Hefei 230031*)

Abstract Using the Ni surface – catalyzed excitation method , we obtained the (0 0) electronic transition spectra of atmospheric oxygen band ($b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) from the recombination of ground state oxygen atoms O (3P) in flowing afterglow apparatus . We experimentally analysed the kinetic process of deactivation of O₂ (b) by the wall , which indirectly proved that the concentration of O₂ (b) changed in a nonsteady – state way in the flowing tube . Meanwhile , the formation mechanism of O₂ (b) was simply discussed .

Key words Flowing afterglow , Atmospheric oxygen band , Energy transfer

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29973040) .

** To whom correspondence should be addressed , Email : ychu@aiofm.ac.cn