

NO₂在第二电子吸收带的光解^{*}

李亚民, 孙巨龙, 尹鸿鸣, 韩克利^{**}, 何国钟

(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: 运用单光子激光诱导荧光方法, 研究了 NO₂ 分子在第二吸收带的光解反应动力学. 首次报道了 NO₂ (B²B₂ 态) 光解初生态产物 NO 自由基的 $v'' = 1, 2$ 的转动分布. 发现了 NO 自由基 $v'' = 1$ 的明显双模式分布. 进而提出了可能有两种竞争机理控制该反应.

关键词: 激光诱导荧光; NO; NO₂

中图分类号: O644.13 文献标识码: A

1 引言

NO₂ 光解机理的研究在大气化学中占有重要地位. 而且, NO₂ 作为小分子的原型, 其解理过程既有动力学因素, 又有统计力学的方面的特性. 因此, 国际上有很多小组对 NO₂ 的光解做了大量的研究, 尤其是在第一电子吸收带(可见—近紫外 300 nm 以上)^[1-3]. 最近, 随着研究的深入发展, 在第二吸收带 B²B₂ → X²A₁ (250 nm 以下) 的光解又引起了国内外化学家的兴趣. 本工作利用激光诱导荧光方法探测 NO₂ 在第二吸收带的光解产物 NO 自由基的转动分布, 进而提出了可能的解离机理.

2 实验

实验装置在文献[4]中已详细描述. 在本实验中, 使用的光源是 YAG 激光器(Quanta-Ray DCR-3G, 重复频率 10 Hz)三倍频用来泵浦染料激光器(Lumonics HD-500), 产生 440500 nm 激发光, 经配备有 BBO 晶体的二倍频装置(HT-1000, Lumoics)产生 230260 nm 的光. 同一激光脉冲来光解 NO₂ 和 NO(A—X)激光诱导荧光探测. NO A²Σ⁺ 产生的荧光利用光电倍增管(PMT, Hammamatsu R1460)接收, 经过 BOXCAR(Stanford SR250)平均后送入计算机处理. 为消除前脉冲所产生的驰豫 NO 的干扰, NO₂ 连续流动经过反应池(压力保持在 46.7 Pa).

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

通过扫描 NO X ̄ $v'' = 1, 2 \rightarrow A \Sigma^+ v' = 0$ 的跃迁得到 NO₂ 光解产物 NO 碎片基态的激光诱导荧光光谱. 由于在实验中一束激光同时用于解离和探测, 为了消除不同吸收交叉截面的影响, 得到的光谱用 NO₂ 的吸收光谱进行了归一化. 归一化的 NO X ̄ $v'' = 1, 2 \rightarrow A \Sigma^+ v' = 0$ 激光诱导荧光光谱如图 1 所示. 经过对光谱的模拟得到 NO 碎片 $v'' = 1, 2$ 的转动布居, 如图 2、图 3 所示. 从图 2 中可以看到, 其分布是双模式的并且其第一个峰的分布是反转的. 在 $v'' = 2$ 中只有一个峰并且其分布是反转的.

3.2 讨论

NO₂ 平衡构型中六个较低的二重态是: A²A₁、A²B₁、A²A₂、A²B₂、B²A₂、B²B₂. 其中最低的两个态是吸引型势能面, 而其余均为排斥型势能面. Tsukiyama 等曾提出预解离过程在整个第二吸收带都会发生, 并且在接近生成 O(¹D)的阈值附近预解离速度很快. 在我们的实验中, NO $v'' = 1$ 中第一个峰可能就是由 NO₂ 在 B²B₂ 态经由如内转换预解离到其它态的解离过程中产生的. 这个解离过程非常快, 以致于 NO 碎片的转动分布是反转的. 考虑到 NO₂ 在 B²B₂ 势能面是排斥态, 其 NO 碎片 $v'' = 1$ 转动分布中第二个峰则可能是直接解离过程中产生的, 所以,

* 国家自然科学基金资助项目(29953001). ** 通讯联系人, E-mail: klhan@ms.dicp.ac.cn

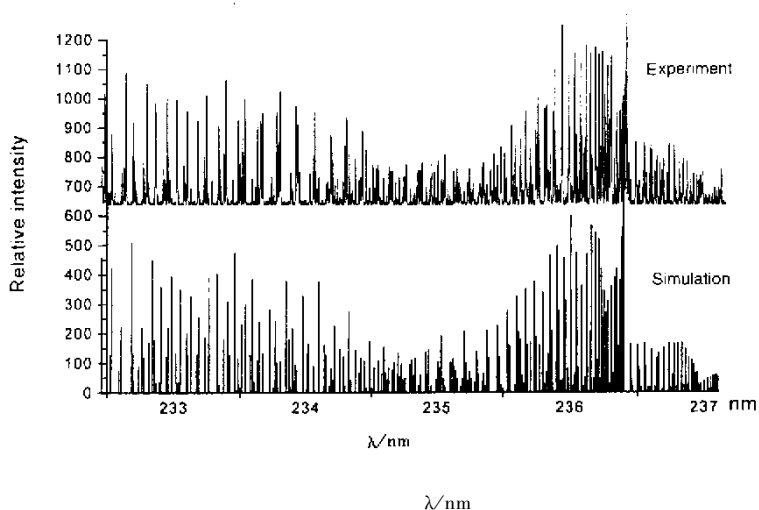


图1 用吸收光谱归一化后的 NO(X̃ 1̃) v''=1, 2 → Ã 2̃+ v'=0 激光诱导荧光光谱

Fig.1 The LIF spectrum after normalization to the absorption spectrum and the simulation one

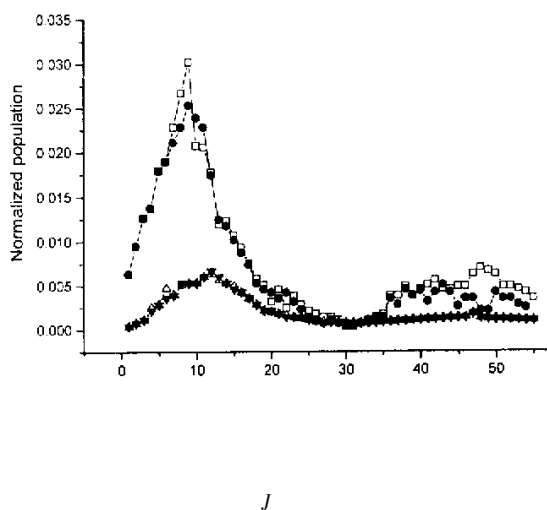


图2 NO(X̃ 1̃) v''=1 转动布居

Fig.2 NO(X̃ 1̃) v''=1 rotational-state population of NO₂

□ - ²Π_{1/2}A', ● - A'', ▼ - ²Π_{3/2}A', △ - A''

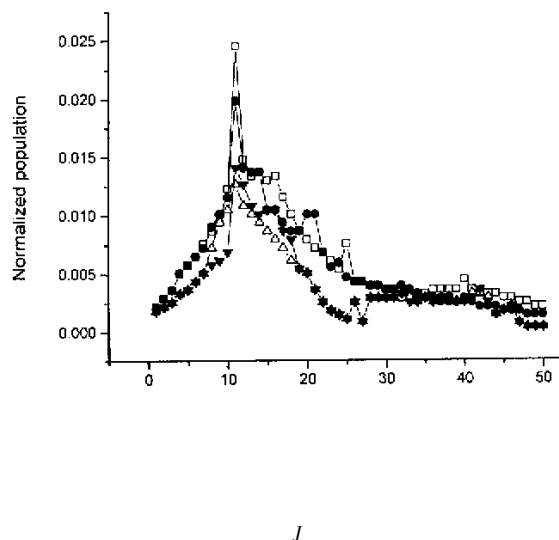


图3 NO(X̃ 1̃) v''=2 转动布居

Fig.3 NO(X̃ 1̃) v''=2 rotational-state population of NO₂

□ - ²Π_{1/2}A', ● - A'', ▼ - ²Π_{3/2}A', △ - A''

其转动激发程度很高,且这两种解离通道相互竞争.在 NO v''=2 中,NO₂ 通过直接解离生成 O(¹D)+NO(X)后,其可资用能接近于 0.这样,在实验中观察到通过第二条解离通道(直接解离)解离的很少,因此就只有一个峰出现.NO₂ 分子在 226 nm 下被激发到 B²B₂ 态时,其光解产物 O(³P_j)的分布也是反转的^[6],Zare 等发现在 226 nm O(³P_j)精细结构分布明显与在 355 和 266 nm 下不同,他们把此归结于在 B²B₂ 态时一条新的解离通道的出现.

4 小结

本文工作运用单光子激光诱导荧光方法研究了

NO₂ 分子在第二吸收带(B²B₂)的光解反应动力学.得到了其光解初生态产物 NO 自由基的 v''=1, 2 的转动分布.提出了可能有两种竞争机理控制该反应.一种是快速预解离,另一种是直接解离.

参考文献

- [1] Robie D C, Hunter M, Bates J L, Reisler H. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **193**: 413
- [2] Hunter M, Reid S A, Robie D C, Reisler H. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 1093
- [3] Miyawaki J, Yamanouchi K, Tsuchiya S. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 254; *Chem.*, 1994, **98**: 12260

- [4] Hideki Katagiri , Shigeki Kato. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **99** : 8805
- [5] Sun Julong (孙巨龙) , Li Yamin (李亚民) , Chen Maodu (陈茂笃) , *et. al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2001 , **14** : 129
- [6] Ruban H G , Van der Zande W J , Zhang R , Bronikeowski M J , Zare R N. *Chem. Phys. Lett.* , 1991 , **186** : 154

Photodissociation of NO₂ in the Second Absorption Band^{*}

Li Yamin , Sun Julong , Yin Hongming , Han Keli^{**} , He Guozhong
 (*State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics , Dalian Institute of
 Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023*)

Abstract Photodissociation of NO₂ in its second absorption band (B²B₂ state) has been studied by monitoring the nascent NO X²Π product using the single-photon laser-induced fluorescence (LIF) technique. The rotational distributions of the nascent NO photofragment after photodissociation of NO₂ at B²B₂ state have been firstly reported. In $v'' = 1$, the rotational distributions are bimodal. We proposed that there are two dissociation mechanisms that govern the product internal distributions and the photodissociation mechanism.

Key words Laser-induced-fluorescence , NO₂ , NO

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29953001).

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