C₂H₄-K 体系中振动态至电子态传能的研究*

李全新 俞书勤 陈从香 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要 用 TEA CO₂ 激光将 C₂H₄ 分子激发到高振动态, 高振动态的 C₂H₄ 分子与基态的 K 原子碰撞发生振动态 → 电子态 (V → E) 传能过程. 根据提出的能级组模型, 对测得的时间分辨原子荧光信号进行处理, 获得温度在 453-663K 范围内, C₂H₄-K 体系中 V → E 传能速率的数量级为 10⁻¹⁰/cm³ · molecule⁻¹ · s⁻¹, 对应的碰撞传能截面约为 30 ~ 80 Å². 随着反应温度升高, V → E 传能截面减小. 上述实验结果表明碰撞体间吸引相互作用在这种非共振的 V → E 传能过程中起主要作用. 利用多极相互作用势下的碰撞络合物模型对实验结果进行了讨论.

关键词: 高振动态, V → E 传能, 能级组模型, 碰撞截面, 碰撞络合物模型

分子间的碰撞传能过程一直引起人们极大的兴趣. 它的研究对于了解分子间相互作用、态-态化学反应及提供新的激光介质等方面起着重要的作用. 自从 Clouston 等^[1]用谱线反转的方法测量激发态 N₂ 分子的温度, 首次在实验上证实 V → E 传能过程存在以来, 人们已将微波技术、微波放电激发技术、交叉分子束及激光技术等诸多实验手段应用到 V → E 传能的研究^[2-5].

我们在文献 [4] 中提出了一种研究 V → E 传能新的实验方法. 用 TEA CO₂ 激光将 C₂H₄ 分子激发到高振动态, 再与基态的钠原子碰撞, 观察到 Na-D 线荧光发射, 并且确诊了这种荧光是由高振动态的乙烯向基态钠原子的 V → E 传能产生的. 对于上述的 V → E 传能过程, 我们曾提出了一种简洁的能级组动力学模型^[6], 以便从实验测得的时间分辨的荧光曲线计算出 V → E 传能速率常数. 此后, 用建立的热管炉-反应器装置, 测量了 400 °C 时 C₂H₄-Na 体系中 V → E 传能速率常数^[5]. 本文是在上述工作的基础上, 对热管炉-反应器装置和信号检测系统加以改进, 在较低的原子浓度下 (10⁻²-10⁻¹ Pa), 测量了温度 453—663K 范围内, K-C₂H₄ 体系中 V → E 传能速率常数、碰撞传能截面及其温度依赖关系. 用碰撞络合物模型, 对上述 V → E 碰撞传能过程机理进行了探讨.

1 实验

实验装置主要由热管炉-反应器、激光光源和信号探测系统三部分组成, 其细节已在文献 [5] 中作了报导. 与文献 [5] 不同的是: 在热管炉中产生的金属钾蒸汽, 由一路流量为 f_1 的 Ar 气和一路流量为 f_2 的 C₂H₄ 气体联合带入反应器, 另一路流量为 f_3 的 Ar 气作总压调节用. 这样反应器中 C₂H₄ 和 K 蒸汽的分压为

$$p_{C_2H_4} = f_2 / (f_1 + f_2 + f_3) \cdot P_t \quad (1)$$

1992-09-02 收到初稿, 1993-01-26 收到修改稿. 联系人: 李全新. * 国家自然科学基金资助项目

$$p_K = ((f_1 + f_2)/(f_1 + f_2 + f_3)) \cdot p_K^s(T_H) \quad (2)$$

式中 $p_K^s(T_H)$ 为热管炉温度为 T_H 时钾原子饱和蒸汽压, P_t 为系统总压。

在本实验中, 高振激发态的乙烯分子仍由被 NaCl 透镜 ($f/18\text{cm}$) 聚焦的 TEA CO_2 激光束 ($10.6\mu\text{m}$, $P(20)$) 辐照产生。我们对文献 [5] 中的信号探测系统做了部分改进。由 $V \rightarrow E$ 传能产生的 K 原子第一激发态发射的荧光信号 ($4^2P_{3/2} \rightarrow 4^2S_{1/2}$, $\lambda_0 = 7665\text{\AA}$), 通过窄带干涉滤波片 (中心波长为 $7665\text{\AA}$, 半宽为 $30\text{\AA}$)。由石英透镜 ($f/10\text{cm}$) 聚焦到 GDB-239 光电倍增管 (PMT) 中。PMT 的输出信号一部分由瞬态记录仪 (TCH-1000) 记录, 经 Mode-4203 信号平均器平均后, 由 X-Y 记录仪记录下来; 信号的另一部分直接显示在 V-1050F (100MHz) 示波器上用于观察或照相。为了消除杂散光的影响, 反应器内加若干光栏, 并在出光口加一羊角管。

实验中所用样品 C_2H_4 与 Ar 气的纯度均为 999990ppm, 金属 K 的纯度为 999500ppm。样品没有经过进一步纯化。

图 1 K 原子荧光信号曲线

Fig.1 Potassium atom fluorescence curve

图 2 $r_1 + r_2$ 值随 p_K 变化

Fig.2 The variation of $r_1 + r_2$ with p_K

2 结果与讨论

对于 C_2H_4 -K 体系中 $V \rightarrow E$ 传能过程, 采用我们以前提出的能级组动力学模型 [5,6] 处理。该模型将乙烯分子的振动能级分为两组, 一组是对 $V \rightarrow E$ 传能有较大贡献的高振激发态, 另一组为接近于基态的低振动态。基态的 C_2H_4 分子吸收多个红外光子达到高振激发态, 再与基电子态的原子碰撞, 至少应考虑以下动力学过程: 即高振激发态的乙烯 (C_2H_4^*) 离解过程, C_2H_4^* 与 K 原子间的 $V \rightarrow E$ 传能过程和逆过程 $E \rightarrow V$ 传能过程及由于 $V \rightarrow E$ 传能产生的电子激发态 K^* 原子自发发射过程。解动力学方程组可得到 K^* 原子荧光信号的强度随时间呈一指数变化 [5], 即

$$I \propto (\exp(-r_1 t) - \exp(-r_2 t)) \quad (3)$$

其中 r_1 和 r_2 是荧光信号的时间特性常数, 并且满足

$$r_1 + r_2 = k_{VE} p_K + A + r_d + (k_{EV} + q) p_{\text{C}_2\text{H}_4} \quad (4)$$

(3) 和 (4) 式中各量的物理意义与文献 [5] 相同。

在给定的实验条件下, 将测得的时间分辨荧光信号曲线去拟合上述的双指数函数 ((3) 式), 得到一系列 $r_1 + r_2$ 值。在某一给定的热管炉温度 T_H 和反应器温度 T_R 下, 保持乙烯的分压 $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ 和总压 $P_t = 6.4 \times 10^3 \text{ Pa}$ 仅通过调节流量 f_1 和 f_3 的比值来改

变反应器中钾蒸汽分压 p_K 。此时, (4) 式中右端后三项之和 $(A+r_d+(k_{EV}+q) p_{C_2H_4})$ 为一常数。因此将 r_1+r_2 对 p_K 作图, 其直线斜率即为该反应温度下的 $V \rightarrow E$ 传能速率常数。对不同的反应温度, 重复上述测量, 得到 $V \rightarrow E$ 传能速率常数对温度的依赖关系。

图 1 给出了一条典型的由于 $V \rightarrow E$ 传能产生的 $K^*(4^2P_{3/2})$ 荧光信号, 该曲线双指数拟合的结果给出 $r_1=0.046\mu s^{-1}$ 和 $r_2=0.138\mu s^{-1}$ 。图 2 给出了温度为 483K 时 r_1+r_2 值随 p_K 变化的直线关系, 由 (4) 式拟合直线的斜率可得该反应温度下 $V \rightarrow E$ 传能速率常数为 $k_{VE}=(6.5 \pm 0.8) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

通常, 我们将测得的速率常数按下式转化为平均碰撞截面:

$$\sigma_{VE} = k_{VE} / \bar{v} \quad (5)$$

式中 $\bar{v}$ 是平均相对速度 ($\bar{v}=\sqrt{8k_B T/\pi\mu}$, μ 为折合质量)。在不同的反应温度下, $V \rightarrow E$ 传能速率常数和相应的碰撞传能截面列于表 1 (括号中的值是用最小二乘法拟合 (4) 式的标准偏差)。本实验测量速率常数时, 主要误差来源有: 温度、流量的测量偏差和原子荧光自吸收的影响。前者直接影响到原子浓度测量的准确性, 后者造成荧光信号时间特性的改变。

从表 1 可以看出, 测得的 C_2H_4-K 体系中 $V \rightarrow E$ 碰撞传能截面均近于或大于气动截面。Hurle^[7] 曾经用激波激发 N_2 分子到高振动态, 与基态 Na 原子碰撞, 检测到激发态 Na 原子的荧光发射谱, 测得的碰撞传能截面为 $10\text{\AA}^2$, 与气动截面相当。他们认为, N_2-Na 体系中的 $V \rightarrow E$ 传能过程是近共振的。应当指出, 我们测得的 C_2H_4-K 体系中 $V \rightarrow E$ 传能过程不是态-态传能过程, 而是 C_2H_4 分子高振动态多个能级的联合贡献。将 $V \rightarrow E$ 传能过程与其逆过程 $E \rightarrow V$ 过程作一比较是有意义的。Earl^[8] 对电子激发态 $K^*(4^2P)$ 被 C_2H_4 分子猝灭过程进行了研究, 测得 873K 时 $K^*(4^2P)$ 猝灭截面为 $51 \pm 10\text{\AA}^2$, 与本实验测得的 $V \rightarrow E$ 碰撞传能截面很相近, 表明这种可逆的传能过程在发生传能机理上有相同之处。对于 C_2H_4-K 体系, 我们没有发现 $K^*(5^2P)$ 的荧光, 可能的原因是能量高于 3.06eV 的乙烯高振动态数目太少。

表 1 C_2H_4-K 体系中 $V \rightarrow E$ 传能速率常数及碰撞传能截面

Table 1 Rate constants and cross sections of V-E energy transfer for K- C_2H_4 system

T/K	$k_{exp} 10^{10} / \text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\sigma_{exp} / \text{\AA}^2$	$\sigma_{cal} / \text{\AA}^2$
453	5.4(1.5)	70.3(19.1)	146.4
483	6.5(0.8)	82.1(9.9)	143.2
513	3.9(0.7)	47.8(8.8)	140.4
533	6.8(1.3)	72.9(16.1)	138.6
543	5.5(1.2)	65.2(14.3)	137.8
553	5.0(1.3)	59.3(15.2)	137.0
563	3.1(0.9)	35.3(10.2)	136.2
573	4.9(0.7)	56.5(8.0)	135.4
603	2.5(1.0)	28.3(10.9)	133.2
633	5.1(0.6)	56.2(6.1)	131.0
663	4.0(1.0)	43.4(10.2)	128.9

据我们所知, 至今还未见任何体系 $V \rightarrow E$ 传能截面随温度变化关系的报导, 图 3 给出了 K- C_2H_4 体系中 $V \rightarrow E$ 碰撞传能截面随 $T^{-1/3}$ 的变化关系 (图中上方直线表示用碰撞络合物模型计算的传能截面)。很明显, 随着反应温度的升高, $V \rightarrow E$ 碰撞传能截面减小。这

种大于气动截面的 $V \rightarrow E$ 碰撞传能截面及其负的温度依赖关系, 表明碰撞体间的吸引力在传能过程中起主导作用。

图 3 C_2H_4-K 体系中 $V \rightarrow E$ 传能截面与 $T^{-1/3}$ 关系

Fig.3 The cross sections of $V \rightarrow E$ energy transfer as a function of $T^{-1/3}$ in C_2H_4-K system

图 4 实验测得的传能截面与碰撞络合物模型计算的最大截面间关系

Fig.4 The observed cross sections vs the maximum cross sections calculated on collision complex mode

用多极相互作用势下的碰撞络合物模型^[9-11]能对我们的实验结果作出半定量的解释。该模型的一个基本假设是: 分子间碰撞传能分两步进行, 首先激发态分子 A^* 与分子 B 碰撞形成碰撞络合物 A^*-B , 其后, 由于振动使络合物内部能量重新分配导致络合物解离。碰撞体间的有效势由离心势和多极相互作用势组成:

$$V_{\text{eff}} = \frac{Eb^2}{r^2} - \frac{C_3}{r^3} - \frac{C_4}{r^4} - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C'_6}{r^6} \quad (6)$$

其中 E 为碰撞体间相对平动能, b 为碰撞参数, C_3 、 C_4 、 C_6 和 C'_6 分别表示多极相互作用势中偶极-偶极、偶极-四极、偶极-诱导偶极和色散项的系数。

在碰撞中, 对于某一平动能 E , 存在一个碰撞参数 b_{max} , 使有效势最大值 $V_{\text{eff}}(b_{\text{max}})$ 与 E 相等。当 $b < b_{\text{max}}$ 时, 碰撞体可以越过离心势垒而形成络合物。因此, b_{max} 是能形成碰撞络合物的最大碰撞参数。碰撞传能截面为

$$\sigma_{VE} = P(E)\pi b^2(E) \quad (7)$$

式中 $P(E)$ 为络合物解离并生成指定产物的几率, 假设 $P=1$, 可得最大反应截面 (此处为最大 $V \rightarrow E$ 传能截面)。将 (7) 式对各种平动能下的 $b(E)$ 求平均, 可得平均碰撞传能截面。

对于 C_2H_4-K 体系, 由于 K 原子的偶极矩、四极矩为零, 因此仅有色散项 $-C'_6/r^6$ 对传能截面有贡献。常数 C'_6 由 Slater-Kirdwood 表达式^[12]给出

$$C'_6 = (3/2)(I_a I_b / (I_a + I_b)) \cdot \alpha_a \alpha_b \quad (8)$$

其中 a 、 b 表示两个碰撞分子, I 、 α 代表分子的电离势和极化率。因此最大碰撞传能截面可表述为

$$\sigma_{\text{max}} = \pi [81(I_a I_b / (I_a + I_b)) \cdot (\alpha_a \alpha_b / 8)]^{1/3} \Gamma(\frac{5}{3}) \cdot (1/k_B T)^{1/3} \quad (9)$$

式中 k_B 为 Boltzman 常数, 基态 K 原子、 C_2H_4 分子的电离势和极化率分别为

$$K: I_0 = 4.34\text{eV}, \alpha_0 = 43.4\text{\AA}^3 \quad C_2H_4: I_0 = 10.5\text{eV}, \alpha_0 = 4.25\text{\AA}^3$$

由于高振激发态 C_2H_4 极化率未知, 这里用基态的参数代替. 我们的实验很难确定某一具体的高振激发态 C_2H_4 到基态 K 原子的 $V \rightarrow E$ 传能, 因此在用 (9) 式计算传能截面时, 高振激发态 C_2H_4 的电离势采用基态 C_2H_4 的电离势减去 K 原子第一激发态的能量 (1.62eV), 即 $I_{C_2H_4} = 8.88\text{eV}$. 根据碰撞络合物模型计算的结果 (见表 1 和图 3). 从中可以看出, 计算的 $V \rightarrow E$ 传能截面数量级及其负的温度关系同实验测得的结果是一致的. 图 4 是将实验测得的 $V \rightarrow E$ 传能截面 σ_{exp} 对计算的截面 σ_{cal} 作图, 并强迫该直线经过原点, 因此从该直线的斜率便可得到碰撞络合物 ($C_2H_4^+ \cdots K$) 解离成产物 $C_2H_4 + K^+$ 的几率 $P=0.42$.

应当指出, 上述碰撞络合物模型本身是粗糙的, 它忽略了分子的取向效应, 也没有考虑碰撞体间排斥力的作用; 在计算过程中, 我们忽略了分子高振动态的性质, 因此上述碰撞络合物模型对 C_2H_4-K 体系中 $V \rightarrow E$ 传能的处理只能作为一种近似的理论处理方法.

参 考 文 献

- 1 Clouston J G, Gaydon A G, Glass I I. *Proc. R. Soc. London Sec. A.*, 1958, 248: 429
- 2 Lemont S, Flynn G W. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1977, 28: 261
- 3 Guigley G P, Wolag G J. *J. Chem., Phys.* 1976, 62: 4560
- 4 徐帼英, 马兴孝. *应用激光*, 1982, 2(2): 1
- 5 俞书勤, 曹晓林, 马兴孝, 南哲云. *化学物理学报*. 1990, 3(3): 162
- 6 严海星, 马兴孝. *中国激光*, 1989, 16: 398
- 7 Hurile I R. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60: 4568
- 8 Earl B L, Herm R R. *J. Chem Phys.*, 1974, 60: 4568
- 9 Holtermann D L, Lee E K C, Nanes R. *J. Chem. Phys.*, 1982, 77: 5327
- 10 Kenner R D, Ptanneenbery S, et al. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 6585
- 11 Chlid S, et al. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79: 1785
- 12 Slater J C, Kirkwood J G. *Phys. Rev.*, 1931, 37: 682

The Study of Energy Transfer from Vibrational State to Electronic State in C_2H_4-K System

Li Quanxin Yu Shuqin Chen Congxiang Ma Xingxiao

(Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026)

Abstract Ethylene molecules were excited to high vibrational states by a TEA CO_2 laser, and then collided with ground electronic state potassium atoms, in order to study the vibrational state to electronic state (V-E) energy transfer. The rate constants have been obtained by fitting the measured time-resolved potassium atom fluorescence to a proposed kinetic energy level group model. The measured rate constants of the V-E energy transfer in C_2H_4-K system are about $10^{-10}/\text{cm}^3 \cdot \text{molec} \cdot \text{s}^{-1}$. in the temperature range 453 —

663K. The corresponding cross sections vary from 30 — 80 Å² and decrease with increasing temperature. The experimental results indicate that attractive interaction play a role in the above non-resonant V-E energy transfer. This results have been discussed based on a collision complex model involving multipole interaction potential.

Keywords: High vibrationally excited state, V-E energy transfer, Rate constant, Cross section, Collision complex model, Energy level group model

《物理化学学报》已发表的文章获奖名单(四, 续一)

序号	作者	文章题目及所刊年、卷(期)、页	获奖名称
4-9	杜有如 孔渝华	沈联芳 胡爱国 几种典型国产活性炭吸附各种烃类的 NMR 研究 II、苯、环己烷、正戊烷和正己烷吸附的 ¹ H NMR 研究 1988, 4 (3): 250	武汉物理所年度优秀论文奖
4-10	黄忆宁 刘瑞麟	李芝芬 NMR 法研究 Na ⁺ 在二元混合溶剂中的溶剂化, 1988, 4(3): 279	国家教委科技进步二等奖
4-11	宋 航 胡 英	刘国杰 氢气在混合溶剂丙酮 - 水中的溶解度, 1988, 4(3): 285	国家教委科技进步二等奖
4-12	马志新	戴树珊 Mo ₂ 分子的 ab initio 研究, 1988, 4 (4): 347	云南省教育厅科研三等奖
4-13	蔡生民 杨文治	张久俊 氧化铁电极的半导体性能和光电化学 (IV), 1988, 4 (5): 473	北京大学科技进步三等奖
4-14	王好平 张曼霞	金 军 分散体系中任意形状的胶粒模型与相互作用能 I. 相同的球颗粒, 1988, 4 (6): 587	辽宁省优秀论文三等奖
4-15	赵 冰 梁映秋	刘举正 唐教庆 共轭与非共轭不饱和酯的振动光谱及其 EHMO 研究, 1988, 4 (6): 617	吉林大学科学论文二等奖
4-16	金 军 王好平	张曼霞 分散体系中任意形状的胶粒模型与相互作用能 II, 不同球颗粒, 1988, 4 (6): 641	辽宁省优秀论文三等奖
4-17	李书涛 刘厚详 吴丹悦	韩景诚 李昭临 Fe(CO) ₃ 多光子解离和电离动力学, 1988, 4(6): 669	安徽省科学技术协会优秀学术论文二等奖