

氨基氰分子在 193 nm 的光离解动力学¹⁾

解 笑 湘

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

I. A. McLaren J. B. Halpern

(美国 Howard 大学化学系)

W. M. Jackson

(美国加州大学 Davis 分校化学系)

1986 年 4 月 21 日收到

提 要

本文研究了氨基氰分子 (H_2NCN) 的光离解动力学。利用激光诱导荧光技术 (LIF) 检测了这一分子在 193 nm 下光解所生成的 $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ 基, 在激光能量为 0.35 mJ/脉冲的条件下, $\text{CN}(X)$ 基的 LIF 信号十分弱, 其 0—0 带的转动温度为 $1590 \pm 90\text{K}$; 当激光能量较高时, LIF 信号明显增加, 并观察到 $v'' = 2$ 能级上的布居。在 50°C 的温度下, 本实验测量了氨基氰分子的紫外吸收光谱, 在 193 nm 其吸收截面小于 $2.4 \times 10^{-19}\text{cm}^2$ 。二次光解机理可用来解释本实验的结果。

引 言

近年来人们已在星际空间中发现了氨基氰 (H_2NCN) 分子^[1], 研究这一分子对于星际化学以及彗星的研究是十分有意义的。

以前人们对这一分子是以氰化物 (H_2NCN) 形式存在还是以碳化二亚胺 (HNHCNH) 形式存在有过争论。后来理论计算^[2]和实验结果^[2,6]均证实了它几乎全是以氰化物形式存在。1942 年, Imanishi 等人^[3]报道了它的气相吸收光谱。因为氨基氰蒸汽压比较低, 为了获得足够的蒸汽压, 他们将实验气温加至 100°C。直至 1973 年, Rabalais 等人^[4]发现, Imanishi 等人获得的吸收光谱是由于 H_2NCN 分子热分解所生成的 NH_3 分子的光谱。

但是, 对于光化学的研究, 至今未见有关这一分子的报道。而这方面的结果对星际化学和彗星的研究有现实的意义。从基础理论的角度来看, 在研究氨基氰分子的光解过程时, 所有可能的的光解碎片, 如 NCN , NH_2 , CN , NH 和 H , 均可被检测^[7-15], 因此可以全面地研究光解后能量在光碎片中的分配。

本文描述了在 190—300 nm 波长范围内的气相吸收光谱的测量, 以及研究了在 193 nm 的光离解过程。

1) 本工作是在美国 Howard 大学完成的。

实 验 装 置

实验装置与文献[16]的相同。简单地说,用一台 Beckman DU-7 型紫外-可见光谱仪测量氨基氰的气相紫外吸收光谱。吸收池长 1 cm, 加热到 50℃。光谱仪的狭缝为 2 mm, 分辨率为 2 nm, 扫描速度为 120 nm/min。整个仪器由微处理机控制。电容式压力计 (ABS 10 Torr) 用于测量它的室温蒸汽压。

在研究光离解动力学时,其实验装置如图 1 所示。ArF 激光束以 10 Hz 的重复频率通过荧光池。荧光池的窗口材料为 CaF_2 , 并带有长的消光臂,以消除散射的激光。染料激光束与 ArF 光束共线反向传输。

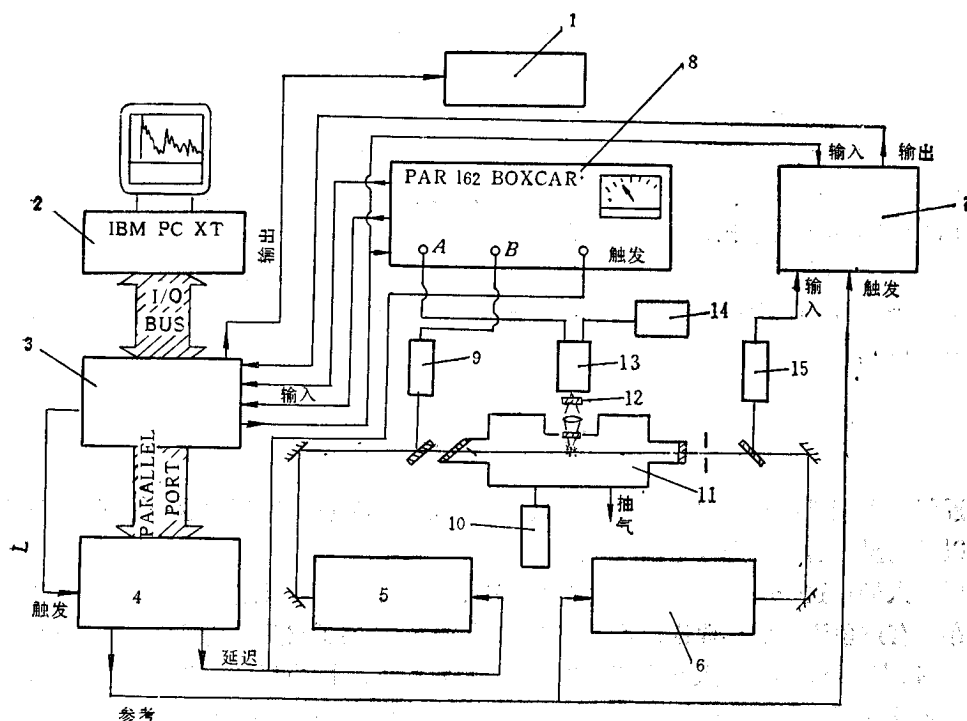


图 1

1 为 X-Y 记录仪; 2 为微处理机; 3 为接口板 (TECMAR LABMASTER); 4 为程序式的延迟发生器 (EVANS 4145-2); 5 为 N_2 激光泵浦的染料激光器; 6 为 ArF 激光器; 7 为门积分器 (EVANS 4130); 8 为 Boxcar (PAR 162); 9 为光电二极管; 10 为电容式压力计; 11 为真空室; 12 为滤光片; 13 为光电倍增管; 14 为高压电源; 15 为光电二极管

染料激光诱导的荧光可在与激光束垂直的方向检测。用一透镜将荧光收集到光电倍增管上 (EMI 9789QB), 在光电倍增管前放置一滤光片, 其中心波长为 388 nm。整个实验体系均由 IBM XT 计算机控制, LIF 信号已对两激光器能量变化归一化, 并被数字化, 存入计算机, 与此同时也可由 X-Y 记录仪输出。

发射光谱的测量是由一台 0.25 m 光栅单色仪进行的, 其狭缝为 0.25 mm, 分辨率约为

1nm.

氨基氰 (H_2NCN) 是由美国 Aldrich 化学公司出品, 室温下为固体, 纯度为 99%. 实验时未经进一步纯化.

实 验 结 果

1. 吸收光谱

由于在室温下氨基氰分子的蒸汽压很低, 图 2 的吸收光谱是在 50℃ 的条件下测量的.

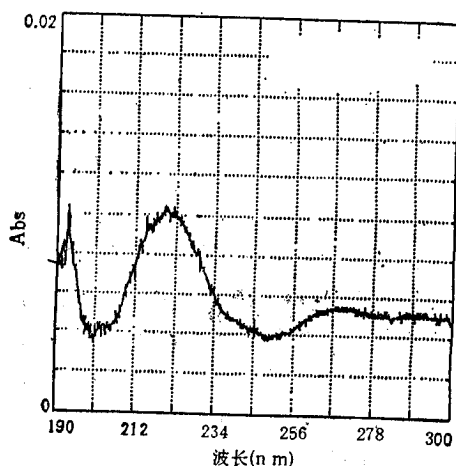


图 2 气相氨基氰分子 (H_2NCN) 的紫外吸收光谱

$\text{Abs} = 2.303 \sigma n l$; σ 为吸收截面 (cm^2);

n 为分子数密度 (cm^{-3}); l 为吸收池长度 (cm)

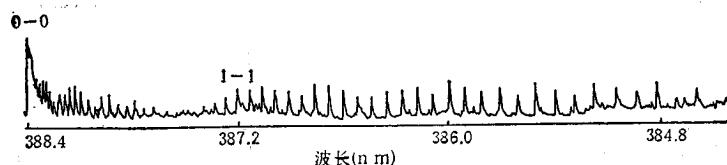


图 3

尽管氨基氰的吸收光谱已有过报道^[3,4], 但是对于光谱的可靠性仍有争论. 其原因是室温下低的蒸汽压以及小的吸收截面, 不足以观察到它的光谱吸收, 而在较高的温度下可能产生热分解而生成氨分子. 在本实验中, 室温下除了少量由于 O_2 分子的吸收外, 没有观察到任何吸收. 当吸收池加热到 50℃ 时, 检测到了两个吸收峰, 如图 2 所示. 当把吸收池再冷却至室温, 此峰随即消失. 室温下测得的氨基氰分子的蒸汽压为 0.06 ± 0.02 Torr, 由此可估计, 此分子在 193 nm 或在 216 nm 的吸收截面小于 $2.4 \times 10^{-19} \text{cm}^2$.

2. $\text{CN}(\text{X}^2\Sigma^+)$ 基的激光诱导荧光光谱 (LIF)

图 3 和图 5 表示氨基氰 (H_2NCN) 在 193nm 光解后 $\text{CN}(\text{X}^2\Sigma^+)$ 基的 LIF 光谱.

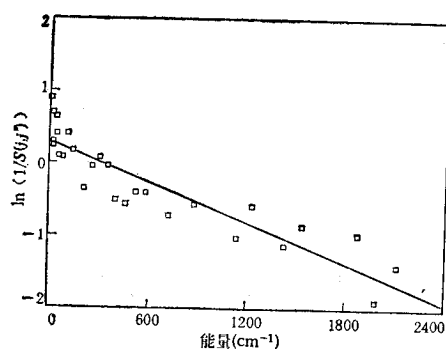


图 4

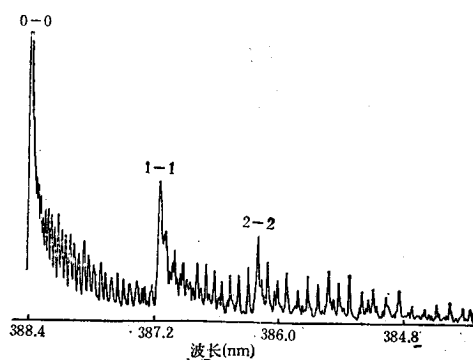


图 5

图 3 是在实验气压为 1 m Torr 和激光能量为 0.35 mJ/脉冲的条件下进行的, 并且对光解激光和探测激光的强度进行了归一化。两激光之间的延迟时间为 0.5 μ s。由此可知, 光碎片处于无碰撞状态, 所得到的光谱应表示新生态转动分布。

从图 3 可见, 实验中观察的 LIF 信号十分弱, 但仍能看到 CN 基 X 态 1—1 带在 387.14 nm 的带头。最高可观察的 CN 基态转动线为 $R_{00}(34)$ 。以图 3 光谱的 0—0 带各转动线的相对强度为转动能级的能量的函数, 其关系表示于图 4, 其中实线为计算的 Boltzmann 分布, 因此, CN 基态 0—0 带的转动温度 $T_r = 1590 \pm 90$ K。

当激光能量增加时, LIF 信号强度也增加。图 5 是在激光能量为 6 mJ/脉冲和实验气压为 10 m Torr, 延迟时间为 0.5 μ s 的条件下获得的氨基氰分子 CN(X) 基的 LIF 光谱。从图 5 中可见, 不仅在 $v'' = 0$ 和 $v'' = 1$ 能级上的粒子数布居增加, 而且在 $v'' = 2$ 能级上也出现有分子的布居, 估计的振动温度为 4000 ± 200 K。这一事实说明, 在高激光能量的条件下, 这一分子具有不同的光解机理。

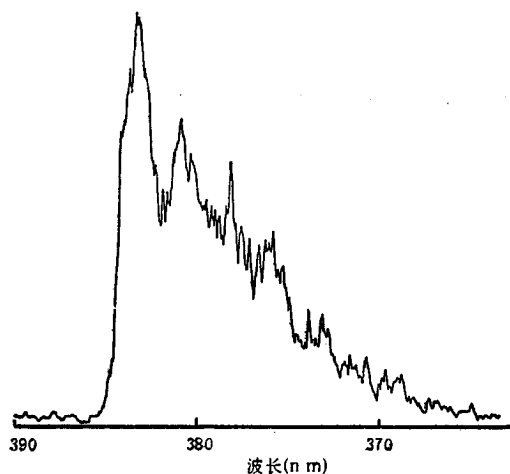


图 6 氨基氰分子在 193 nm 光解后, 其光解碎片 CN($B^1\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) 跃迁的发射光谱 氨基氰分子的实验气压为 10 m Torr

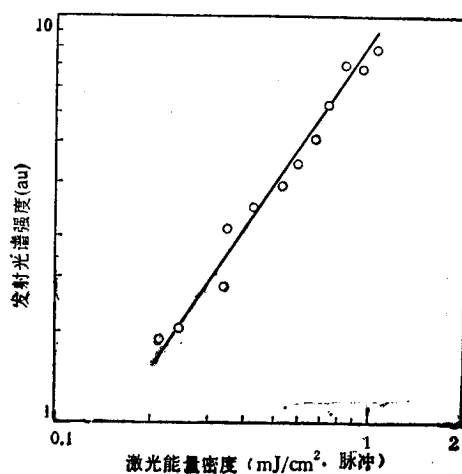


图 7

3. CN(B²Σ⁺) 基的发射光谱

当准分子激光能量比较高时, 在激光触发后立即观察到了 CN 基的 B²Σ⁺ → X²Σ⁺ 跃迁, 其光谱示于图 6. 但是单色仪的分辨率不足以区分光谱中的每一个带. 当把单色仪固定在 388.3 nm 时, 发射光谱强度随准分子激光能量密度的变化规律示于图 7. 图 7 中直线的斜率为 1.6 ± 0.2.

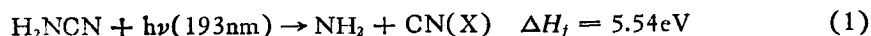
讨 论

为了便于讨论氨基氰分子的光解机理, 先将此分子光解后可能产生的自由基的热化学数据列于表 1.

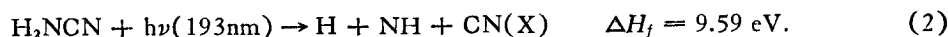
表 1 一些分子和自由基的生成热 (eV)

分子或自由基	$\Delta H_f(\text{eV})$	文 献
H ₂ NCN	0.61	[17]
NCN	4.90	[18, 19]
NH ₂	1.77	[19]
CN	4.38	[19]
NH	3.58	[19]
H	2.24	[19]
N	4.88	[19]

氨基氰光解后生成 CN(X²Σ⁺) 基主要有以下过程:



或者



从 ΔH_f 值可以明显地看出, 在比较低的激光能量的条件下, 单光子的反应式(2)是不可能进行的, 因为一个 193 nm 光子能量只有 6.42 eV. 反应式(1)是产生 CN(X) 基的主要过程.

一般来说, 193 nm 光子的光解反应, 当 $\Delta H_f = 5.54\text{eV}$ 时应能有效地进行; 而用 LIF 方法可十分灵敏地检测 CN(X) 基. 因此如果反应式(1)是主要的光解过程, 则应该检测到比较强的 LIF 信号. 但是实验上观察的 LIF 信号十分弱, 这一事实说明, 可能还有另外一个反应支配着光解过程.

从分子的角度来看, 氨基氰 (H₂NCN) 分子中, H₂NC—N, H₂N—CN 和 H—N 键的键级分别为 2.7, 1.5 和 0.96^[21]. 由于 CN 基团上的电子云可以进入 N 原子上的孤对电子轨道, 使之成为一个共轭体系, 其结果使 N—CN 键增强, 而使 N—H 键减弱.

Okabe 等人^[18] 在研究 N₃CN 分子在真空紫外区的光解过程时发现, N₃—CN 键的键能为 4.16 eV, 但是他们确定的 N₂—NCN 键的键能只有 0.30 eV. 因此 N₃CN 分子光解后产生了 N₂ 分子以及电子激发的 NCN 基. 在 H₂NCN 分子的情况下, H₂的消除反应

同样是有可能的,即

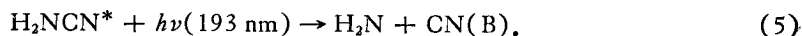


这一反应所需的能量比反应式(1)小. 与 N_3CN 分子比较, H原子比N原子小得多, 因此 $\text{H}_2\text{—NCN}$ 键要比 $\text{N}_2\text{—NCN}$ 键强得多, 而 NCN 基(000)—(000)的跃迁波长为 $3295 \text{ \AA}$ (3.76 eV)^[7], 故反应式(3)不可能产生电子激发的 NCN 基.

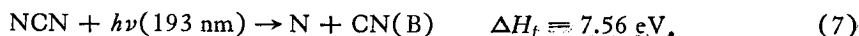
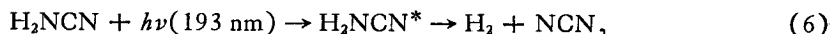
氨基氰分子的单光子光解过程主要应为 H_2 分子的消除反应, 而极少部分的光解过程产生 CN(X) 基.

在较高的激光能量条件下, 观察到了 CN 基 B 态的紫带发射光谱. 从图 7 可见, 光谱强度的对数与准分子激光能量密度的对数成线性关系, 其斜率为 1.6. 这一数据说明了产生 CN(B) 基的过程是一个双光子吸收过程.

第一个光子的吸收如前所述. 第二个光子的吸收只有三种可能性. 一是由 CN(X) 基吸收一个光子跃迁到 CN(B) . 但这一跃迁的 Franck-Condon 因子只有 10^{-13} — 10^{-14} 的数量级^[20], 由此可见, CN(X) 吸收一个光子产生 CN(B) 的几率是十分小的. 二是由激发的 H_2NCN^* 分子吸收一个光子而产生 CN(B) 基, 即



由于氨基氰分子在 193 nm 的吸收截面具有 10^{-19} cm^2 的数量级(估计其电子激发态的寿命小于 100 ns), 激发的 H_2NCN^* 处于预离解状态, 因此, 第二个光子的吸收过程与分子的离解过程竞争, 可能由于 H_2 分子的消除反应而使离解过程更易进行. 第三种可能性是二次光解过程



从反应式(7)的 ΔH_f 值来看, 似乎一个光子的能量不足以使反应进行. 在反应式(3)中, 一个光子的能量除去离解 H_2NCN 并产生 H_2 分子外, 还有 2.11 eV 的能量留在光碎片的内部自由度和平动自由度中. 如果大于 1.2 eV 的光子能量分配在 NCN 基的内部自由度中, 一个光子的能量是可以使反应式(7)进行. 因为 NCN 基的内部自由度比 H_2 分子多, 更多的光子能量分配在 NCN 基内是完全可能的.

由于准分子激光能量增加, 一方面增加了产生 CN(X) 基的几率, 另一方面, CN 基 $\text{B} \rightarrow \text{X}$ 态的跃迁大大增加了基态各振动能级的布居, 由此可解释图 5 的 LIF 光谱.

另外一个双光子过程是产生 CN(A) 基. 但是由于 CN(A) 基的红带发射光谱太弱, 在本实验的条件下没有观察到. 这一事实并不意味着没有产生 CN(A) 基, 而是需要更灵敏的方法来检测.

当然, 如果有合适的光源, 可以从实验上来测定 H_2 和 HCN 基的存在以及能量在它们之中的分布, 这对于更清楚地分析氨基氰分子的紫外光解及其动力学是十分有意义的.

作者解笑湘感谢美国国家航天署 (NASA, NSG-5071) 的资助; I. A. McLaren 感谢俄亥俄标准石油公司 (Standard Oil Company of Ohio) 的资助; J. B. Halpern 感谢美国国家科学基金 (NSF, CHE-82099) 的资助.

参 考 文 献

- [1] L. L. Wilkening, Comets, The University of Arizona Press, Tucson, Arizona, (1982).
- [2] W. H. Fletcher and F. B. Brown, *J. Chem. Phys.*, **39**(1963), 2478.
- [3] S. Imanishi and T. Tachi, *J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect.*, **63**(1942), 492.
- [4] J. W. Rabalais, J. M. McDonald, V. Scherr and S. P. McGlynn, *Chem. Rev.*, **71**(1973), 73.
- [5] H. F. Henneike and R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**(1968), 5112.
- [6] D. R. Lide, Jr., *J. Mol. Spectry.*, **8**(1962), 142; D. J. Miller, G. Topping and D. R. Lide, Jr., *ibid.*, **8**(1962), 153.
- [7] G. J. Pontrelli and A. G. Anastassiou, *J. Chem. Phys.*, **42**(1965), 3735.
- [8] H. W. Kroto, *J. Chem. Phys.*, **44**(1966), 831.
- [9] V. M. Donnelly, A. P. Baronavski and J. R. McDonald, *Chem. Phys.*, **43**(1979).
- [10] F. Rohrer and F. Stuhl, *Chem. Phys. Lett.*, **111**(1984), 234.
- [11] J. B. Halpern, G. Hancock, M. Lenzi and K. H. Welge, *J. Chem. Phys.*, **63**(1975), 4808.
- [12] Wm. Hayden Smith, J. Brzozowski and P. Erman, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 4628.
- [13] G. Nakamura and T. Shidei, *Jap. J. Phys.*, **10**(1934), 5.
- [14] F. L. Whitaker, *Can. J. Phys.*, **47**(1969), 1291.
- [15] W. M. Jackson and H. Okabe, Photodissociation Dynamics of Small Molecule, to appear in Vol. 13 of the Advances in Photochemistry, (1985).
- [16] X. Xie, V. R. McCrary, J. B. Halpern, E. Pugh and W. M. Jackson, *J. Phys. Chem.*, **90**(1986), 2670.
- [17] J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, Twelfth Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, (1979).
- [18] H. Okabe and A. Mele, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969), 2100.
- [19] H. Okabe, Photochemistry of Small Molecules, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1978).
- [20] W. M. Jackson and J. B. Halpern, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 2373.
- [21] A. Mangini, Advances in Molecular Spectroscopy, The Macmillan Co. New York (1962) p305, W. J. Jones and W. J. Orville-Thomas, Hyperconjugation in simple Hetero-nuclear Molecules.

THE PHOTODISSOCIATION DYNAMICS OF CYANAMIDE AT 193 nm*

XIE XIAO-XIANG

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

I. A. McLAREN J. B. HALPERN

(Department of Chemistry, Howard University, Washington, D. C. 20059, USA)

W. M. JACKSON

(Department of Chemistry, University of California, Davis, CA 95616, USA)

ABSTRACT

The photodissociation dynamics of cyanamide have been investigated. Laser-induced fluorescence (LIF) was used to study the formation of $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ radical in the photodissociation at 193 nm. A very weak LIF signal from the $\text{CN}(X)$ radical was detected at a laser intensity of 0.35 mJ/pulse and the rotational temperature is 1590 ± 90 K. When the laser intensity is high, the LIF signal increased obviously and the population in the $v''=2$ level was observed. The absorption cross section we measured at 193 nm is less than $2.4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ at a temperature of 50°C. A secondary photolysis mechanism can be used to explain the experimental results.

* This work was done in Howard University, Washington, D. C., USA.