

## 碰撞诱导离解 (CID) (II)\*

### $I_2(B^3\Pi_{0,+u})$ 在高振动态 ( $v'=62$ ) 的 碰撞猝灭机理实验研究

向天翔 李重德 王理宗 吴 敏 黄 纛

南京大学化学系, 南京, 210008

1989 年 7 月 10 日收到

本文研究了  $B^3\Pi_{0,+u}$  激发态  $I_2$  分子在高振动态  $v' = 62$  时的碰撞猝灭过程。实验中得到了该能级  $I_2$  分子和其自身以及与其他气体分子 ( $He, Ar, Kr, H_2, CO, N_2, O_2, CH_4, NH_3, C_2H_6, CCl_4$ ) 的碰撞猝灭速率常数, 并且发现, 在  $I_2$  与  $NH_3$  的碰撞过程中非稳态中间体的形成可能是碰撞猝灭的主要途径之一。极性分子  $CO$  与  $I_2$  碰撞的猝灭效率较非极性分子 (如与之等电子的  $N_2$ ) 大, 表明分子间偶极-诱导偶极相互作用对促进分子反应起着不可忽视的作用。更为重要的是, 文献[2]中提出的分子碰撞诱导离解(CID)理论能较圆满地模拟实验结果, 说明在此高振动态, 分子碰撞直接离解是猝灭过程的主要途径。

PACC: 3350; 3450

## 一、引 言

有关  $I_2$  分子的猝灭动力学过程的研究, 已经有过不少的报道<sup>[1]</sup>。但对于  $I_2$  分子激发态 ( $B^3\Pi_{0,+u}$ ) 上高振动态的猝灭过程的研究还比较少。由于高振动态的动力学过程与各种化学反应, 特别是高温裂解反应, 密切相关。对其进行深入研究以揭示各种分子参数对其的影响, 无疑具有重大的理论和应用价值, 在本文所论述的实验中, 利用  $Ar^+$  激光的波长为  $5017 \text{ \AA}$  的较弱单谱线将  $I_2$  分子激发至电子激发态 ( $B^3\Pi_{0,+u}$ ) 上的高振动近离解能态  $v' = 62$ 。通过测量其荧光强度变化规律, 获得了有关各种猝灭过程的信息。本文研究的一个主要目的是测量各种碰撞分子与激发态  $I_2^*$  的猝灭速率常数, 并分析各种分子间相互作用形式对碰撞猝灭效率的影响。本文研究的另一重要目的是将文献[2]中提出的半经典碰撞诱导离解理论模型和 Selwyn 等人<sup>[3]</sup>提出的碰撞诱导预离解理论模型与实验结果进行比较, 以决定各种分子碰撞诱导离解途径对该能态分子猝灭速率的贡献。

## 二、实 验

实验中所使用的激发光源是 A-240 氙离子激光器。此激光器在 35A 工作电流情况

\* 国家科学技术委员会资助的课题。

下,全谱线最大输出功率为 15W 以上。本实验使用较弱的 5017 Å 单谱线,该谱线激光输出功率约为 200mW,可用 SD2490 数字激光功率计在记录仪上连续检测,此功率计定期与厂家标准进行校正,误差范围为  $\pm 5\%$ 。

图 1 所示为实验装置构型。荧光室有两个窗口和两个侧孔,两个侧孔分别接装有 I 的试管和真空系统。实验使用的是化学纯的 I。自猝灭实验时,装 I 的试管放在超级恒温槽中,温度可用最小刻度 0.5°C,量程  $\pm 50^\circ\text{C}$  的温度计测量。实验时恒温槽温度变化在  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  之间,  $\text{I}_2$  分子在各个温度时的蒸气压可查文献[4]。在有外来气体存在的猝灭实验中,装 I 的试管放在冰浴中,保持其气压恒定 (0.0307Torr)。外来气体收集于贮气瓶中,通过真空系统进入荧光室。外来气体的气压可用转动式麦氏真空规测量。为防止生成碘化汞,反应器与真空系统之间使用了冷阱。实验所用气体纯度如下: He, Ar, Kr 都为 99.999%;  $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$  都为 99.8%; CO 为 99.9%;  $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$  都为高纯气;  $\text{NH}_3$  气体来自高压液氨钢瓶;  $\text{CCl}_4$  为分析纯,进入荧光室以前经过了反复抽空除气。

激光光束经一端窗口进入荧光室后产生激光诱导荧光,荧光由另一个窗口射出,经透镜聚焦后由 ND-2 型可变频率双参考斩光器,将连续的荧光调制成按对称方波变化的光信号,便于光电变换后进行选频放大和相干检测,并同时输出与调制频率同步的参考电压方波,作为锁相放大器的参考信号。经斩光器后的荧光通过狭缝进入 WDG05-III 型单色仪 ( $f = 500\text{mm}$ , 谱线半宽度  $\leq 2 \text{ \AA}$ ), 光信号通过英国产 9558QB 光电倍增管后,输出的电信号经过 JD-1 调制式微弱信号测试仪放大,最后由 LZ3-204 函数记录仪记录结果。

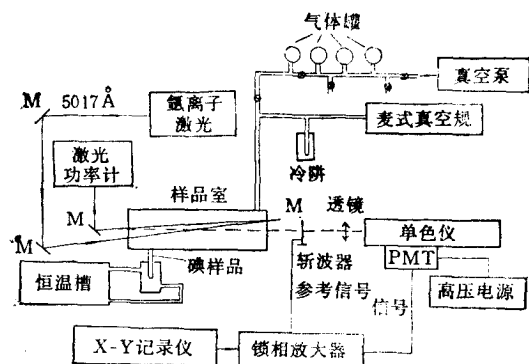


图 1 实验装置示意图 M 为反射镜;  
PMT 为光电倍增管

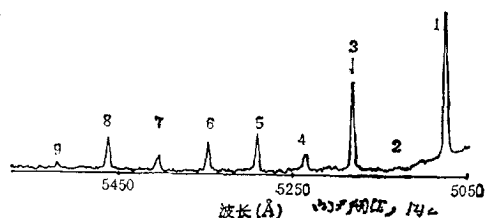
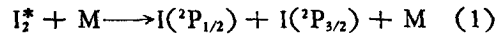


图 2  $\text{I}_2$  分子 ( $\text{B}^1\Pi_u^+, v' = 62$ )  $\rightarrow$  ( $\text{X}^1\Sigma_g^+, v'' = n$ ) 跃迁荧光谱  $n$  已在图中标出

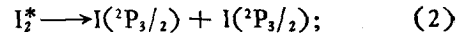
图 2 为激光诱导荧光发射谱,其中箭头所指 (5183 Å) 为第三级 Stokes 荧光峰 ( $\text{B}, v' = 62 \rightarrow \text{X}, v'' = 3$ ), 由于此峰所处位置本底较平缓,故在以下的猝灭动力学实验中,取此峰作为研究对象,研究其峰的强度随  $\text{I}_2$  分子的蒸气压或外来气体的气压的变化规律。实验时把单色仪波长定为 5183 Å。自猝灭实验时,改变恒温槽的温度,记录谱峰强度。在有外来气体存在的猝灭实验时,改变外来气体的气压,记录谱峰强度。

## 三、原 理

波长为  $5017 \text{ \AA}$  的光子将基态  $X'\Sigma_g^+$  的  $I_2$  分子激发到振动量子数为  $v' = 62$  的激发态 ( $B^3\Pi_u^+$ ) ( $62-0, R(62)$  跃迁), 当激发态  $I_2$  分子跃回到基态时发出荧光. 图 3 为  $I_2$  分子的势能图. 由文献[5]可得  $T_e = 15769.48 \text{ cm}^{-1}$ . 其激发态离解时距离基态势能面最低点相差  $20139.2 \text{ cm}^{-1}$ , 所以, 当  $V' = 62$  (振动能为  $4251.5 \text{ cm}^{-1}$ ) 时, 直接离解



( $M = I_2$  或外来碰撞分子), 所需能量为  $\Delta E = 20139.2 - 15769.48 - 4251.5 = 118.22 \text{ cm}^{-1}$ , 而常温下分子热运动平均能量为  $3kT/2 (= 309.94 \text{ cm}^{-1})$ . 由此可见, 激发态  $I_2$  分子经碰撞直接离解是可能的. 与此同时, 也可能存在着预离解过程. 该过程表示激发态  $I_2$  分子从  $B^3\Pi_u$  跃迁到  $1U(^1\Pi_u)$  非束缚态后离解为两个基态  $I$  原子. 该过程可以是自发的, 即



也可以通过碰撞进行,

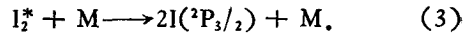
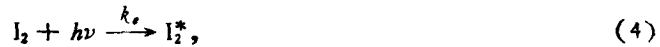


图 3  $I_2$  分子有关电子能态位能面图

下面讨论数据处理的理论依据并推导 Stern-Volmer 方程:

在猝灭实验中, 体系里有基态碘分子 ( $I_2$ ), 激发态碘分子 ( $I_2^*$ ) 激发态碘原子 ( $I^*$ ), 基态碘原子 ( $I$ ). 在有外来气体存在的猝灭实验中, 除上述的分子原子外还有外来气体分子 ( $F$ ). 在实验条件下, 显然基态  $I_2$  分子的浓度远远大于其它碘分子原子的浓度. 猝灭动力学机理可以表示为



式中  $k_e$  由分子吸收系数和入射辐射强度的乘积所决定;  $k_f$  表示  $I_2^*$  的去激发荧光过程速率常数;  $k_c$  表示自发预离解过程速率常数;  $k_d$  为  $I_2^*$  与  $I_2$  碰撞诱导直接离解的速率常数;

$k_p$  为  $I_2^*$  与  $I_2$  碰撞诱导预离解的速率常数;  $k_{fd}$  为  $I_2^*$  与外来气体 (F) 碰撞诱导直接离解的速率常数;  $k_{fp}$  为  $I_2^*$  与外来气体 (F) 碰撞诱导预离解的速率常数。

首先考虑自猝灭过程。对  $I_2^*$  采用稳态近似, 由上面机理 (4)–(10) 式及荧光强度与  $[I_2^*]$  成正比的关系,  $I = K'[I_2^*]$ , 可得 Stern-Volmer 方程

$$1/I = K(1/[I_2] + Q'_i), \quad (11)$$

式中  $Q'_i = (k_d + k_p)/(k_f + k_c)$ , 单位为  $1/\text{mol}$ 。

对于有外来气体参与的猝灭过程, 对  $[I_2^*]$  采用稳态近似, 由机理 (4)–(10) 式可得

$$1/I = 1/I_0 + Q'[F]/I_0(1 + Q'_i[I_2]), \quad (12)$$

此即有外来气体存在下的 Stern-Volmer 方程。式中  $Q' = (k_{fd} + k_{fp})/(k_f + k_c)$ , 单位为  $\text{mol}^{-1}$ 。  $Q'_i$ ,  $Q'$  除以辐射寿命可得猝灭速率常数  $Q_i$  和  $Q$ , 单位均为  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$ 。当  $\nu' = 62$  时, 激发态  $I_2$  分子的寿命为  $\tau = 8.8 \times 10^{-6} \text{s}$ <sup>[6]</sup>。利用下式可得猝灭碰撞截面  $\sigma_i^2$ :

$$\sigma_i^2 = Q(\mu/8\pi kT)^{1/2}, \quad (13)$$

$\mu$  为  $I_2$  分子与碰撞分子的折合质量,  $k$  为玻耳兹曼常数,  $T$  为温度。碰撞猝灭几率  $P_c$  由下式求得:

$$P_c = \sigma_i^2 / R_c^2, \quad (14)$$

式中  $R_c$  为硬球碰撞半径,

$$R_c = 1/2[\sigma(Y) + \sigma(I_2^*)], \quad (15)$$

$\sigma(Y)$  为外来气体或  $I_2$  分子的直径, 分子直径可查文献 [7, 8]。

#### 四、结果与讨论

处理 I 的自猝灭实验结果时, 以压强的倒数为横坐标, 以谱峰强度的倒数为纵坐标作图, 如图 4 所示。利用 Stern-Volmer 方程 (11) 可得自猝灭速率常数  $Q'_i$ 。对有外来气体存在的猝灭过程, 以外来气体压强为横坐标, 以谱峰强度的倒数为纵坐标作图。利用 Stern-Volmer 方程 (12) 可得  $I_2^*$  与外来气体碰撞的猝灭速率常数  $Q'$ 。这里给出  $O_2$ ,  $CO$  的图 (图 5 和图 6)。由 (13), (14) 式可分别求出  $\sigma_i^2$  和  $P_c$ , 所得结果列于表 1 中。

重复实验表明  $NH_3$  分子对  $I_2$  分子的碰撞猝灭呈现特殊的气压依赖关系, 如图 7 所

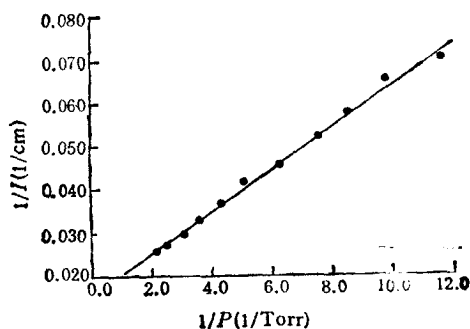


图 4  $I_2^*$  自猝灭数据, 以  $1/I$  对  $1/P$  作图

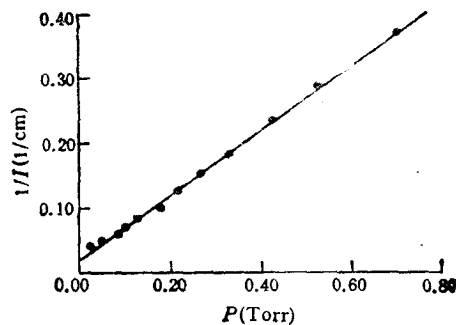


图 5  $I_2^*$  与  $O_2$  分子碰撞猝灭数据, 以  $1/I$  对  $P$  作图

示,数据点不呈直线关系。当用二次曲线  $1/I = AP^2 + BP + C$  ( $A, B, C$  为拟合参数) 模拟时,发现数据点能较好地符合二次曲线方程,所得结果为  $A = 2.256\text{Torr}^{-2}$ ,  $B = 1.102\text{Torr}^{-1}$ ,  $C = 0.1388$ 。

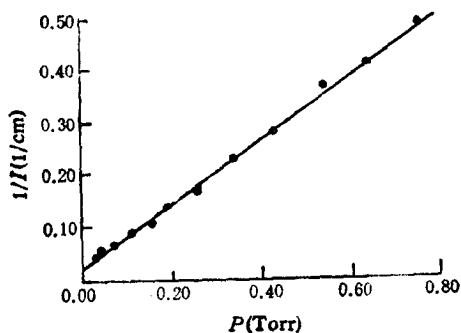


图6 同图5,但为  $I_2^*$  与 CO 分子碰撞猝灭数据

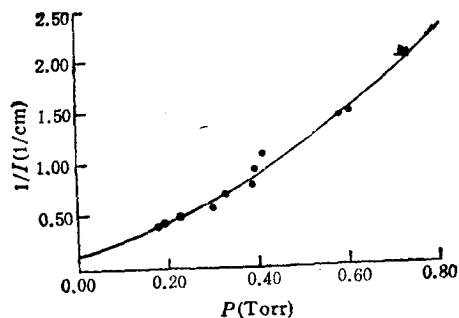


图7 同图5,但为  $I_2^*$  与  $NH_3$  分子碰撞猝灭数据

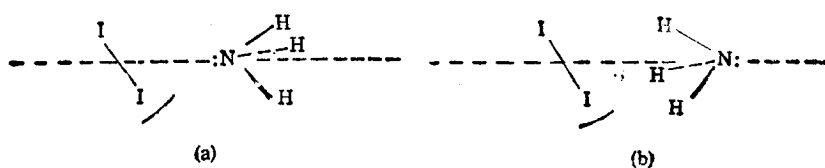
表1  $I_2^*$  分子  $v'' = 62$  态的双分子碰撞荧光猝灭数据

气 体	$Q (\times 10^{10} \text{mol}^{-1} \cdot \text{s})$	$\sigma^2 (\times 10^{-16} \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$P_s$
He	2.980	1.262	0.074
Ar	3.623	4.531	0.218
Kr	1.306	2.225	0.103
$H_2$	2.42	0.730	0.039
$N_2$	2.303	2.461	0.112
$O_2$	4.818	5.465	0.257
CO	6.827	7.294	0.338
$CH_4$	2.152	1.766	0.078
$NH_3$	1.825	1.541	0.079
$C_2H_6$	4.025	4.410	0.172
$I_2$	0.642	1.538	0.054
$CCl_4$	0.883	1.841	0.050

对于  $NH_3$  的结果偏离 Stern-Volmer 方程 (12) 的事实,可能的碰撞机理是: 当  $NH_3$  分子与  $I_2$  分子碰撞时,可能有如图 8(a) 和 (b) 的两种空间取向,在图 8(a) 中,由于 N 的孤对电子较靠近  $I_2$  分子,且  $NH_3$  有较强的偶极矩 ( $M = 1.47D$ )<sup>[8]</sup>, 而  $I_2$  分子很容易被极化,两分子间的 Van der Waals 长程吸引相互作用预料将十分强烈。这时,在碰撞过程中可能形成非稳态中间体 (metastable complex)。如果中间体的寿命足够长,则可能和第三个气体分子发生碰撞。由此可见,  $NH_3$  的猝灭过程除原理中的机理 (4) — (10) 式外,还可能有如下碰撞过程发生:



利用机理 (4) — (10) 式和 (16) 和 (17) 式,对  $[I_2^*]$  及中间体  $[I_2^* \cdots F]$  采用稳态近似得

图 8  $I_2$  和  $NH_3$  的两种可能分子碰撞取向构型

$$1/I = 1/I_0 + \{ (Q' + k_a/(k_f + k_c))(k_b + k_s[F]) - k_a k_b / (k_f + k_c) \} [F]/I_0(1 + Q'[I_2]) (k_b + k_s[F]). \quad (18)$$

在不太高的气压下, 如果有  $k_b \gg k_s[F]$ , 则上式可写为

$$1/I = 1/I_0 + Q'[F]/I_0(1 + Q'[I_2]) + Q''[F]^2/I_0(1 + Q'[I_2]) = C + BP + AP^2, \quad (19)$$

式中  $Q' = (k_{fd} + k_{fp})/(k_f + k_c)$ ;  $Q'' = k_a k_b / (k_b(k_f + k_c))$ ;  $C = 1/I_0$ ;  $B = Q'/RT I_0(1 + Q'[I_2])$ ;  $A = Q''/RT I_0(1 + Q'[I_2])$ . 方程(19)即为在处理  $NH_3$  数据时采用的模拟曲线. 由方程(19)得到两个猝灭速率常数  $Q'$  与  $Q''$ . ( $Q' = 1.606 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $Q'' = 0.605 \times 10^3 \text{ mol}^{-2}$ ). 经过量纲换算可得双分子碰撞猝灭速率常数为

$$k' = 3.031 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{mol ecule} \cdot \text{s},$$

三分子碰撞猝灭速率常数为

$$k'' = 1.896 \times 10^{-27} \text{ cm}^6/\text{mol ecule}^2 \cdot \text{s}.$$

由此可见, 以上提出的中间体碰撞机理是和实验结果一致的. 这一实验结果并不是一个孤立的现象. 近 10 年来的大量实验结果和理论研究<sup>[9]</sup>表明, 非稳态中间体的形成是诱导许多动力学过程, 特别是振动能级跃迁的重要途径. 从表 1 中可以看出,  $NH_3$  与  $CH_4$  的双分子碰撞几率非常接近, 显然当  $NH_3$  和  $I_2$  按照如图 8(b) 所示的取向碰撞时与  $CH_4$  和  $I_2$  碰撞时的取向及分子间相互作用势十分相近. 从表 1 中还可以看出, 和其他分子, 特别是和与之等电子的  $N_2$  相比,  $CO$  的碰撞猝灭几率较大, 这可能与  $CO$  有一定的偶极矩有关 ( $M = 0.13D$ ). 这时,  $CO$  与  $I_2$  分子接近时, 除了由于电子云的重叠而引起的排斥相互作用外, 还有偶极-诱导偶极长程吸引相互作用. 这些发现是意味深长的, 因为在一般的非弹性碰撞处理中, 通常假设分子间的排斥势起着主导作用. 以上实验结果表明, 对原子质量较大且处于高振动态的分子, 分子间碰撞的有效作用时间可能较长(或有效作用距离较长), 这时, 分子间的 Van der Waals 长程相互作用(如较强的偶极-诱导偶极相互作用)可能起着不可忽视的作用.

对碰撞诱导预离解占主导地位的过程, Selwyn 和 Steinfeld<sup>[3]</sup> 曾导出猝灭碰撞截面  $\sigma_0^2$  与  $I\alpha\mu^3/R^3$  成正比的理论模型. 这里  $I$  和  $\alpha$  分别为外来碰撞分子的第一电离势和极化率,  $\mu$  为折合质量. 以  $I\alpha\mu^3/R^3$  为横坐标,  $\sigma^2$  为纵坐标作图(见图 9), 发现数据点完全不呈直线关系.

在文献[2]中, 利用半经典理论详细研究了碰撞诱导直接离解过程 (CID), 并提出了一个有关 CID 的分析理论模型. 利用此模型计算了激发态  $I_2^*(B^3\Pi_{g,u})$  的 CID 几率与碰撞分子折合质量  $\mu$  的关系. 当分子间相互作用势的“软度”参数定为  $R = 1.4$  时, 计算结果能很好地重现实验结果(见图 10). 由此可见, 在  $\nu' = 62$  高振动态时, 分子碰撞诱

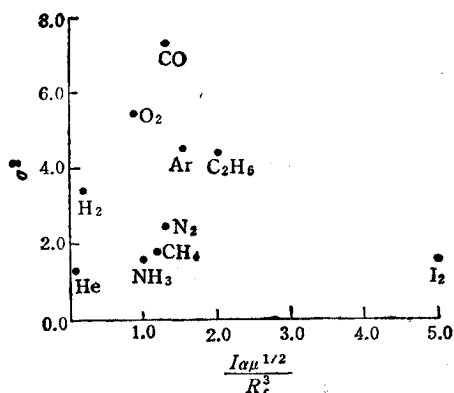


图9 “Selwyn” 参数,  $I a \mu^{1/2} / R_c^2$  对  $\sigma_0$  关系图

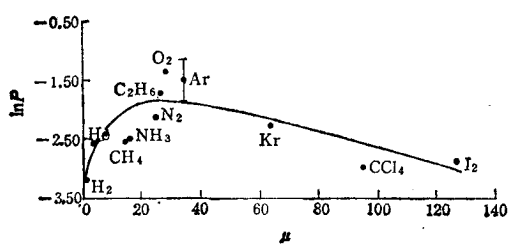


图10 猝灭几率的对数与折合质量  $\mu$  作图  
实践为文献[2]的理论模型模拟的结果

导直接离解途径(从振动束缚态跃迁至振动连续态的非弹性碰撞过程)可能起着主导的作用。

在研究  $I_2^*$  分子猝灭机理的同时,还尝试从实验中探测分子在  $V' = 62$  态时的振动-振动跃迁非弹性碰撞过程。如图 11 所示,确实观察到了,在有一定量外界气体时,荧光峰 ( $\nu' = 62 \rightarrow \nu'' = 3$ ) 的两侧底部有稍微的升高。它们的位置正好相应于荧光跃迁 ( $\nu' = 62 \pm 1 \rightarrow \nu'' = 3$ ) 的位置(如  $\nu' = 62$  和  $\nu' = 63$  间的能量差为  $12.8\text{cm}^{-1}$ )。这一实验结果表明,由于分子间的碰撞,有少量初始激发态的  $I_2$  分子由  $\nu' = 62$  态跃迁至  $\nu' = 62 \pm 1$  态。从峰的强度还可以看出,与分子猝灭过程相比,振动-振动跃迁几率是较小的。

Nesbitt 和 Hynes 对  $I_2$  分子所作的准经典轨迹计算表明<sup>[10]</sup>,当  $I_2$  分子处于高振动近离解态时,分子碰撞的平均能量跃迁  $\Delta E > 0$ ,显然和一般的非弹性碰撞规律相反( $\Delta E < 0$ )。正如这些作者所指出的,这表明此时碰撞诱导直接离解过程是起主导作用的。他们的计算还表明,当分子振动能级约为离解能的 90% 时分子碰撞离解产率呈现与图 10 相似的质量依赖关系。这些都是与我们所提出的理论模型的计算结果相一致。

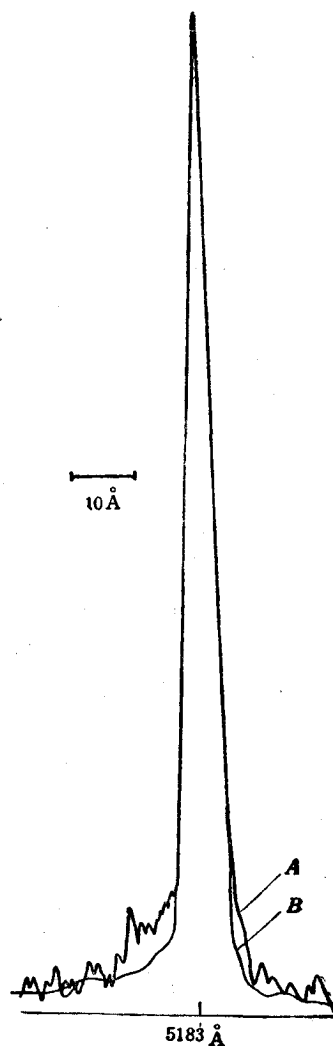


图11  $I_2^*$  的荧光谱中的第三级 Stokes 峰在不同 Ar 气压下的峰形 峰的高度是随意的; A 为  $P = 100\text{mTorr}$ ; B 为  $P = 0.0\text{ mTorr}$

## 五、结 语

综上所述, 激发态  $I_2$  分子处于高振动态  $v' = 62$  时的碰撞猝灭过程与碰撞分子的物理化学性质, 特别是分子间的相互作用势和折合质量, 有着密切的联系。由于  $I_2$  分子具有很大的极化率, 即使对于极性较弱的分子(如 CO), 偶极-诱导偶极相互作用仍起着重要的作用。对于极性较强的分子(如  $NH_3$ ), 分子间甚至可能形成非稳态的中间体。对于非极性分子之间的碰撞, 文献[2]提出的分子碰撞诱导离解 (CID) 理论能圆满地重现实验结果, 表明在此高振动态, 分子碰撞直接离解是猝灭过程的主要途径。

作者感谢陈懿教授和美国加利福尼亚州立大学伯克利分校李远哲教授对本实验室工作的支持。

- [ 1 ] J. I. Steinfeld, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**(1984), 445.
- [ 2 ] 向天翔, 本刊本期.
- [ 3 ] J. Selwyn and J. I. Steinfeld, *Chem. Phys. Lett.*, **4**(1969), 217.
- [ 4 ] L. J. Gillespie and L. H. D. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**(1936), 2260.
- [ 5 ] K. P. Huber and G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1978).
- [ 6 ] J. A. Paisner and R. Wallenstrin, *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 4317.
- [ 7 ] J. I. Steinfeld and B. S. Kurzel, *J. Chem. Phys.*, **56**(1965), 1784.
- [ 8 ] S. C. Chan, B. S. Rabinovitch, J. T. Bryant, L. D. Spicer, T. Fujimoto, Y. N. Lin, S. P. Pavlou, *J. Phys. Chem.*, **74**(1970), 3160.
- [ 9 ] R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 1676.
- [ 10 ] D. J. Nesbitt and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 6002.

**COLLISION INDUCED DISSOCIATION (CID) (II)****THE STUDY OF THE COLLISION-INDUCED QUENCHING MECHANISM OF  
 $I_2(B^1\Pi_{g,u})$  AT HIGH VIBRATIONAL LEVEL  $V'=62$** 

XIANG TIAN-XIANG    LI CHONG-DE    WANG LI-ZONG    WU MIN    HUANG YING

*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008*

(Received 10 July 1989)

## ABSTRACT

This paper covers our recent study of the quenching processes of  $I_2(B^1\Pi_{g,u})$  at high vibrational level  $v'=62$ . In the experiments, quenching rate constants of  $I_2^*$  with itself and with other molecules (He, Ar, Kr, H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) were determined, and it was found that in the collision process of  $I_2^*$  and NH<sub>3</sub>, the formation of the metastable complex ( $I_2^* \cdots NH_3$ ) might be one of the major processes for fluorescence quenching. The quenching efficiency of the polar molecule, CO, is larger than other molecules, such as the isoelectronic molecule, N<sub>2</sub>, showing that intermolecular dipole-induced dipole interaction may play an important role in enhancing the molecular quenching. More important, the theory for collision-induced dissociation (CID) proposed in paper I can satisfactorily model the experimental results, indicating strongly that in such high vibrational level, collision-induced direct dissociation is the dominant path.

PACC: 3350; 3450