

超声射流中 CS₂ 分子转动弛豫的研究*

张清*** 张志萍 戴静华 刘世林**

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

摘要 通过 CS₂ 分子 352.4 ~ 352.7 nm 的 R³B₂(150) ← X¹Σ_g⁺(0, 0, 0) 激光诱导荧光 (LIF) 激发谱, 测量了沿超声射流轴线上 X/D = 3 ~ 15 的 19 个不同点处 CS₂ 分子的转动温度, 得到转动温度随平动温度的变化关系, 进而由弛豫方程得到转动弛豫几率与平动温度的关系。结果表明, 在低温范围内随着温度的降低, 转动弛豫几率增大, 说明吸引力对传能过程起主导作用。

关键词 激光诱导荧光 转动弛豫 转动温度 R-T 传能几率

1 引言

分子的转动是分子内部运动的基本形态之一, 分子转动-平动 (R-T) 能量转移或者说转动弛豫是分子间相互作用而导致的非弹性散射的一种。一般来说, 在各种非弹性散射中, R-T 能量转移的过程是最快的。到目前为止, 人们已经在理论和实验上对分子的转动弛豫进行了大量研究, 而在低温范围内的研究则是近 20 年间的事情, 并且实验工作主要是在超声射流中进行的。例如, 时间飞行 (TOF) 质谱技术^[1]、激光诱导荧光 (LIF)^[2]、电子轰击荧光^[3]、Raman 光谱^[4], 但这些实验都只测量了射流中某一点的分子转动温度, 即使有人测出了射流中不同位置的转动温度, 也仅仅是给出了 T_r 随轴线不同位置的变化曲线^[5], 并没有研究发生 R-T 弛豫的有效碰撞截面及其随平动温度的变化。本文通过对 CS₂ 分子在 352.4 ~ 352.7 nm 处的 LIF 谱的测量和分析, 研究了沿超声射流轴线上不同点处 CS₂ 转动能级的弛豫, 得到转动温度随观察点的变化关系及 R-T 传能几率随平动温度之间的关系, 并对结果进行了讨论。

2 实验

本实验采用一台 XeCl 准分子激光器泵浦一台染料激光器 (Lambda Physik FL2002), 输出的激光与射流气束垂直相交于腔体内探测点, 超声射流系统除可移动的喷咀升降机构外, 与前人描述类似。

CS₂ 的荧光经光学成像, 使射流轴线附近的分子发出的荧光被光电倍增管 (GDB56 北京) 接收, 再通过前置放大器放大后送到 Boxcar (PRINCETON R482) 信号积分平均器 A 通道, 同时送到示波器上观察。在腔体出射窗口用光电管接收激光能量并送到 Boxcar 信号平

* 国家自然科学基金资助课题。

** 通讯联系人。 *** 现在华东冶金学院, 马鞍山, 243000。

收稿日期: 1998-03-25; 修回日期: 1998-09-10。

均器的 B 通道, 使用 Boxcar 的 A/B 功能, 平均后的信号 (已消除了激光能量变化的影响) 输入 X-Y 记录仪。双脉冲信号发生器相继触发喷咀和准分子激光器, 它们之间的延迟约 0.98 ms。样品气 CS₂ 与 Ar 气以 1:100 的比例混合, 滞止压力为 9.8×10^4 Pa。腔体用油扩散泵抽运, 背景气压及工作气压分别为 0.3 和 2 mPa。

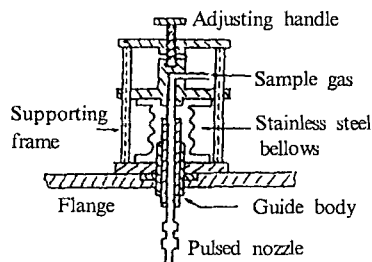


图 1 喷咀升降架结构

Fig. 1 Schematic framework of movable nozzle

选择 352.4 ~ 352.7 nm 的 CS₂ 的 R³B₂(150) ← X'¹Σ_g⁺(0, 0, 0) 跃迁的 LIF 激发谱, 探测 CS₂ 分子的转动温度 T_r。该谱带为平行跃迁光谱, 由跃迁选择定则知该光谱由 P、R 支组成。同时由于核交换对称性的限制, 处于 X'¹Σ_g⁺ 态的 CS₂ 分子只有在转动量子数为偶数的能级上有布居。据此, 可对所得光谱予以标识。

在探测点与喷咀之间的距离 X/D = 3 ~ 15 内, 得到 19 幅不同探测点处 CS₂ 的 LIF 激发谱, 图 2 是 X/D = 3 和 X/D = 15 处的光谱, 可以看到图 2b 转动温度已经明显冷却。

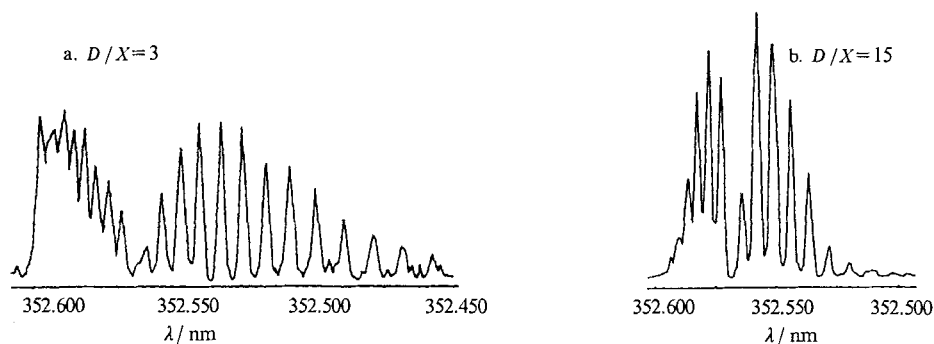


图 2 射流轴线 X/D = 3 和 15 处 CS₂ 分子的 LIF 谱

Fig. 2 The LIF spectrum of CS₂ in the Ar free jet for X/D = 3 and 15

假定分子转动布居近似地服从 Boltzmann 分布并且由转动温度 T_r 描述, 由得到的 19 幅不同点处 CS₂ 的 LIF 激发谱得到转动温度 T_r 随探测距离 X/D 的变化关系曲线 (图 3)。

由转动弛豫方程

$$\frac{dT_r}{dt} = -\frac{1}{\tau_r}(T_r - T)$$

式中, τ_r 为转动弛豫时间; T 为平动温度。可得:

$$\frac{1}{\tau_r} = -\frac{u}{T_r - T} \frac{dT_r}{dx}$$

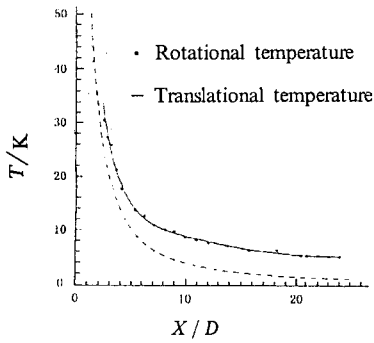


图3 转动(平动)温度随探测距离变化关系

Fig. 3 T along the free jet axis in companion with the T_r 分子数密度之间有以下关系:

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/(\gamma-1)} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1/(\gamma-1)}$$

式中, N_0 和 T_0 分别为滞止室的分子数密度和温度; $\gamma = C_p/C_v$, 为热容比, 对 CS₂/He 混合气: $\gamma = 5/3$; M 为马赫数。

Anderson 曾在不同滞止压力下测出马赫数 M 与 X/D 的关系曲线^[6], 利用其中滞止压力 $P_0 = 100$ kPa 曲线得到 $T/T_0 = T(X/D)$, 见图 3。

最后我们得出 R-T 转动弛豫几率 P_{R-T} 与平动温度 T 之间的关系, 见图 4。

4 讨论

CS₂ 与 Ar 的 R-T 转动弛豫过程中, 由于 CS₂: Ar = 1:100, 没有考虑 CS₂-CS₂ 之间的碰撞传能, 弛豫几率 P_{R-T} 对应于 CS₂-Ar 碰撞。

通过测量 CS₂ 的 LIF 激光谱, 分析转动谱线的相对强度, 可看出电子基态的各个振动能级的转动分布与 Boltzmann 分布相差不多, 因此可以用 T_r 来描述转动能级。

由图 4 可见, 在超声射流中弛豫几率随平动温度 T 的降低而增大。这与高温情形正好相反。可以理解为在低温区吸引势不可忽略。随着温度的降低, 分子的平动能减小, 在引力势区的时间变长, 则发生的弛豫几率变大, 也就是弛豫几率 P_{R-T} 与平动温度 T 之间的“负”关系。

R-T 转动弛豫中没有考虑振动弛豫的影响。这是因为 CS₂ 浓度很低, V-T/R 弛豫对平动温度影响不大。在实验中我们做了射流轴线上不同点处的 CS₂ 分子的 LIF 振动谱及常温下 LIF 的振动谱, 通过分析、比较, 扣除超声射流膨胀分子数密度的变化因素, 发现各振动谱带的强度变化不大, 即振动布居变化不大。而且实际测量区域(离喉道的距离 $X/D > 2$) 碰撞频率已经降低, 因此振动布居已接近不变, V-T/R 弛豫过程已不明显, 振动弛豫 V-T/R

式中, u 为束流速度。因此, 平均转动弛豫截面 σ_r 、平均有效碰撞数 Z_r 、平均转动弛豫几率 P_{R-T} 分别由下式可求:

$$\sigma_r = \frac{1}{\tau_r N V}$$

式中, N 为束流的分子数密度; V 为平均相对速度, 由平动温度 T 决定;

$$Z_r = \sigma_i / \sigma_r, \quad P_{R-T} = 1 / Z_r,$$

$$\sigma_i = 42 \text{ \AA}^2 \text{ (CS}_2\text{-Ar 刚球碰撞气动截面)}$$

由于射流膨胀是等熵过程, 束流的平均温度与

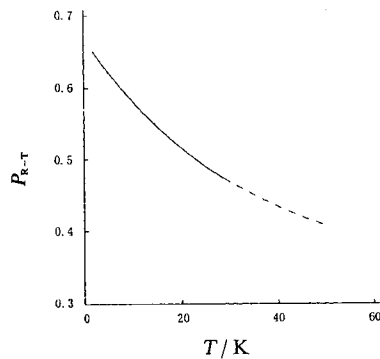


图4 CS₂+Ar 碰撞的 P_{R-T} 随 T 的变化曲线

Fig. 4 The temperature dependence of the R-T translation possibility P_{R-T} for the CS₂+Ar collision

对 T_r 的影响亦不考虑。

通常电子激发态 CS_2 (${}^1\text{B}_2$) 的猝灭必将影响荧光强度, 从而干扰测量结果。根据实验室曾经测量的 Ar 对 CS_2 猝灭常数 $K_q = 7.76 \times 10^{-16} \text{cm}^3/\text{s}$, 而 $K_{\text{R-T}} \approx 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$, 因此 Ar 对 CS_2 的猝灭可以不考虑。即使有点猝灭, 也只能使总荧光强度降低, 基本上不改变各转动谱线相对强度。因此, 我们得到的 LIF 激发谱可以反映转动能级的布居情况。

参 考 文 献

- [1] Gallagher R J, Fenn J B. *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**: 3487
- [2] Farthing J W, Fletcher I W, Whitehead J C. *Mol. Phys.*, 1983, **48**: 1067
- [3] Marrone P V. *Phys. Fluids*, 1967, **10**: 521
- [4] Silvera I F, Tommasini F. *J. Chem. Phys.*, 1976, **37**: 136
- [5] Ma Yuanliu (马元骝), Huang Duanping (黄端平). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1987, **3**: 385
- [6] Anderson J B. *AIAA. J.*, 1972, **10**: 112

Resolved Rotational Relaxation of CS_2 in Argon Free Jet*

Zhang Qing Zhang Zhiping Dai Jinghua Liu Shilin**

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Rotational relaxation of CS_2 in argon free jet was studied using laser-induced fluorescence (LIF) excitation spectrum of the $\text{R}^3\text{B}_2(150) \leftarrow \text{X}^1\Sigma_g^+(0, 0, 0)$ band in the range of 352.4 ~ 352.7 nm. The rotational temperatures T_r were derived from the LIF spectra detected at 19 different points along the jet axis from $X/D=3$ to 15. Then the variation of T_r with the translational temperature T was obtained. Based on the relaxation equation, the relationship between the rotation-translation relaxation probability $P_{\text{R-T}}$ and T was derived. The result shows that in the range of low T , $P_{\text{R-T}}$ probability increases with the decreasing of T , indicating that the attracting force between CS_2 and Ar plays a major role in the relaxation process.

Keywords Rotational relaxation Laser-induced fluorescence Rotational temperature R-T transition possibility

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

** To whom correspondence should be addressed.