

文章编号: 1007-5461(2001)01-0009-07

## 上层大气氧分子 Herzberg 态动力学研究进展

宁利新, 王鸿梅, 程平, 储焰南, 曹德兆

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放实验室, 合肥 230031)

**摘 要** 氧分子的三个电子激发的 Herzberg 态 ( $A^3\Sigma_u^+$ ,  $c^1\Sigma_u^-$ ,  $A'^3\Delta_u$ ) 在地球上层大气低温条件下的光化学动力学行为的实验研究为上层大气模型的建立提供重要的理论基础。本文介绍利用流动余辉技术和激光技术测量  $A^3\Sigma_u^+$  和  $c^1\Sigma_u^-$  态与大气分子碰撞反应速率常数的实验和结果, 分析和讨论  $A^3\Sigma_u^+$  和  $c^1\Sigma_u^-$  态的高振动能级和低振动能级碰撞失活速率常数的巨大差别, 并结合前人分析的结果提出自己的看法。最后, 展望了实验研究上层大气中 Herzberg 态动力学行为的前景。

**关键词** Herzberg 态; 碰撞失活; 猝灭; 流动余辉技术; 激光双共振

**中图分类号**: O433.5; O644.12 **文献标识码**: C

## 1 引 言

近半个世纪以来, 关于氧分子的电子激发态在地球上层低温 (150~250 K) 大气中的动力学行为一直成为人们感兴趣的课题。图 1 为氧分子的最低六个电子态的势能曲线。特别是处于高解限 (4~5 eV) 附近的三个电子态 (通常称为 Herzberg 态)  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $c^1\Sigma_u^-$  和  $A'^3\Delta_u$  态, 在地球和金星夜间辉光<sup>[1]</sup> 中已观察到了来自这三个态的  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ,  $c^1\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  和  $A'^3\Delta_u \rightarrow a^1\Delta_g$  跃迁荧光, 且地球夜间辉光光强分布呈现特定的地球大气氧的激发态的辉光特征, 即  $A^3\Sigma_u^+$  态的  $v = 4 \sim 7$ ,  $c^1\Sigma_u^-$  态的  $v = 5 \sim 10$ ,  $A'^3\Delta_u$  态的  $v = 5 \sim 8$ 。大气中这三个激发态被公认为由两个氧原子经第三体碰撞复合产生, 它们一旦形成, 可经历两种失活过程: 荧光辐射和碰撞失活。由于这三个 Herzberg 态相互之间和到下面的三个电子态之间的电偶极跃迁是禁戒的, 它们都是亚稳态, 有很长的辐射寿命 (无碰撞辐射寿命大于 150 ms), 因此即使在较低的地球上层大气压力条件下 (100 km 处约为 0.133 Pa), 碰撞过程将直接影响它们的荧光强度。正因为如此, 通过对这些电子态发射光的地面或卫星测量, 再借助于大气模型理论计算后便可监测到上层大气组分特性及其变化情况。

为了正确了解大气中氧分子的 Herzberg 态的发射强度和其振动能级的布居情况, 在大气模型计算中就需要这些电子态在上层低温条件下被其它大气分子  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar, He 等碰撞失活移去的反应速率常数。因此, 展开对氧分子的 Herzberg 态与大气分子碰撞的光化学反应动力学研究就显得特别重要。本文着重介绍前人在这三个 Herzberg 态动力学行为方面所作的研究工作, 并对其结果进行一些简单的讨论。

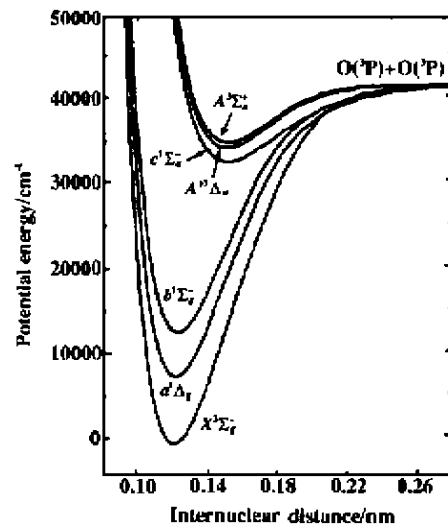


Fig.1 Potential energy diagram for the Herzberg and lower-lying states of  $O_2$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 29973040)。

收稿日期: 1999-11-29; 修改日期: 2000-01-11

## 2 实验和结果

在 1932 年, Herzberg 首次报道了在氧气的吸收光谱中探测到  $A^3\Sigma_u^+$  态, 后来相继发现了  $c^1\Sigma_u^-$  和  $A'^3\Delta_u$  态. Brodia 和 Gaydon 在 1954 年首次在实验室中观测到  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  的发射谱 (Herzberg I)<sup>[4]</sup>. 从那以后, 有一些关于  $A^3\Sigma_u^+$  态和  $c^1\Sigma_u^-$  态与  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar, He 等大气分子的光化学反应的研究工作发表, 实验方法由开始的流动余辉技术发展发展到 90 年代的激光双共振多光子电离方法, 实验结果也从只能得到  $A^3\Sigma_u^+$  态和  $c^1\Sigma_u^-$  态的低振动能级的碰撞失活速率常数发展到能获得这两态高振动能级达  $v=9$  的碰撞失活速率常数, 但是他们的实验结果存在很大差异, 目前还很难给出一个圆满的解释. 且迄今为止, 关于  $A'^3\Delta_u$  态的光化学反应的实验室研究还未见报道. 下面我们对其中主要的实验及其结果进行简单的介绍.

### 2.1 利用流动余辉技术

60 年代, Young<sup>[2]</sup> 和他的同事用 N 原子和 NO 反应产生氧原子, 然后使其与  $N_2$  碰撞产生  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态, 当 Ar, He 或  $N_2$  压力大于 60 Pa 时, 观测到  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  (Herzberg I) 谱带强度  $I = 2.3 \times 10^{-21} [O]^2$ . 但问题在于, 若用上层大气 100 km 处的氧原子粒子数浓度代入上式计算, 所得强度数值比地球夜间辉光实际观察到的强度小两个数量级. McDeal 和 Durana<sup>[3]</sup> 在 1969 年用对氧气放电的方法产生的氧原子与氧分子碰撞产生  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态, 并报道了当氧气的压力为 60~1200 Pa 时, Herzberg I 谱带的强度为  $I = 2.5 \times 10^{-21} [O]^2$ . 这与 Young 的实验结果基本相同. 可用如下机理解释实验过程:



在 Young 实验中 M 为  $N_2$ , 而在 McDeal 的工作中为  $O_2$ . 由上面三式得高压条件下二级化学发光反应速率常数为  $k_1k_2/k_3$ . 然而令人奇怪的是, 在  $O_2$  比  $N_2$  猝灭  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态快的情形下, 化学发光速率常数却是相同的. 他们猜测, 原因可能在于  $O_2$  作为第三体产生  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态比  $N_2$  要快. 由于普通的快速流动装置  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态产生区有限的高低压变化范围, 所以很难区分添加剂产生  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态和猝灭  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态的效果, 通常只能获得  $k_1/k_3$  的比值, 而不能获得单独的产生和猝灭  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态速率常数. 而且因为当时不知道是否有其它过程也参予形成  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态及它的辐射寿命, 因此从他们的结果不能得到总的电子态猝灭速率常数.

Harteck 和他的同事在实验中发现<sup>[4]</sup>, 镍金属表面对氧原子复合产生  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态有很强的催化作用. 由于在他们的实验中,  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  衰减的非常快, 达  $10^{-5}s$ , 故并没有能够利用这一技术来对  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态进行动力学研究. 80 年代, Kenner<sup>[4]</sup> 等人实验发现氧分子对  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态的猝灭非常快. 若将实验装置中氧气的分压减小三个数量级,  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态的寿命就会足够长以至在普通的快速流动管中便可对其衰减速率进行测量. Kenner<sup>[4]</sup> 等人所用的流动余辉装置如图 2 所示. 它主要由三部分组成: (1) 氧原子产生区. 这一区域在流动反应管的前端, 通过对氧气的 2450 MHz 的微波放电产生氧原子, 放电管与反应管做成  $90^\circ$  的直角转弯状, 并且放电管的终端作成牛角状光陷阱, 以吸附放电区的杂散光, 排除杂散光对探测区的干扰. (2) 反应区. 反应区是反应物之间发生相互作用的场所. 反应区压力为 250~550 Pa, 综合考虑增加气体流动速度和减小激发态粒子在管内壁的碰撞, 实验确定反应管直径为 3.8 cm, 长度为 75 cm. 它的主要特点是反应区的前部设置一薄片. (3) 检测系统. 氧原子浓度是通过加入定量的 NO 并检测  $NO_2$  发射谱强度获得的. 如图 2 所示的光纤就是为这一目的而设置的.  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态的发射谱的强度信号由一可移动的单色仪分光后, 通过光电倍增管转化为电信号再输给光电计数器, 光子计数器输出的信号传给计算机进行数据处理, 便可得到  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态的猝灭速率常数.

Kenner 等人利用这一实验装置观测到  $O_2$  的  $A^3\Sigma_u^+$  的  $v \leq 5$ ,  $c^1\Sigma_u^-$  的  $v \leq 2$  和  $A'^3\Delta_u$  的  $v \leq 5$  的发射谱带<sup>[4,5]</sup>, 并测量了  $A^3\Sigma_u^+$  态  $v = 2$  和  $c^1\Sigma_u^-$  态  $v = 0$  被  $O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $N_2O$ 、 $He$ 、 $Ar$  等分子的碰撞失活的速率常数。如表 1 所示。比较表中数据, 有如下几个特点: (1)  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态  $v = 2$  的碰撞失活速率常数大于相应的  $O_2(c^1\Sigma_u^-)$  态  $v = 0$  的碰撞失活速率常数, 原因可能在于  $A^3\Sigma_u^+$  态  $v = 2$  的能量转移比  $c^1\Sigma_u^-$  态  $v = 0$  更容易; (2)  $O_2$  对  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态  $v = 2$  碰撞失活的速率常数比对  $O_2(c^1\Sigma_u^-)$  态  $v = 0$  的要大, 这一结果与 Slinger<sup>[1]</sup> 等人分析地球夜间辉光谱所得的结论是一致的。(3)  $CO_2$  对  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  态  $v = 2$  碰撞失活的速率常数比对  $O_2(c^1\Sigma_u^-)$  态  $v = 0$  的要大得多, 这与金星夜间辉光中  $c^1\Sigma_u^-$  发射谱带较强,  $A^3\Sigma_u^+$  发射谱带较弱是相符合的。

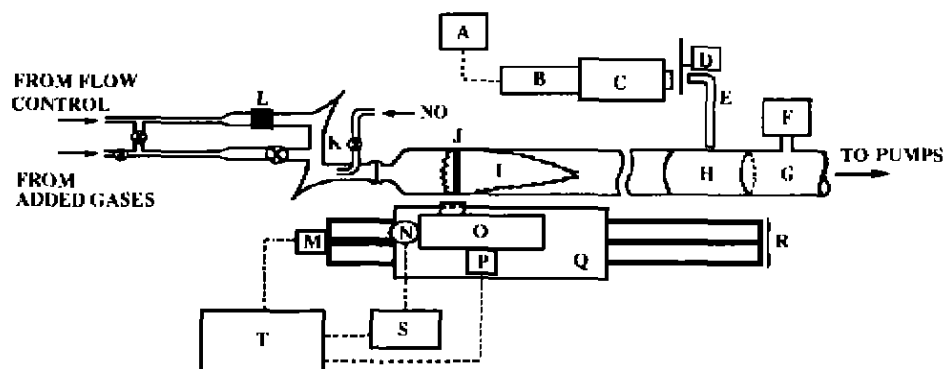


Fig.2 Diagram of flow-discharge apparatus: A, lock-in amplifier; B, intrinsic Ge-detector; C, quarter-meter monochromator; D, light chopper; E, quartz light fiber; F, capacitance manometer; G, 38 mm id flowtube; H, aluminum reflector; I, emitting region; J, nickel screen; K, light traps; L, microwave discharge; M and P, stepping motors; N, photomultiplier; O, quarter-meter monochromator; Q, monochromator stage; R, guide rail for monochromator stages; S, photon counter; T, minicomputer

Table 1 Rate constants for quenching of  $O_2(A)v = 2$  and  $O_2(c)v = 0$  by various gases

Quenching Species	$O_2(A^3\Sigma_u^+)v = 2$	$O_2(c^1\Sigma_u^-)v = 0$
$O(^3P)$	$(1.29 \pm 0.1) \times 10^{-11}$	$(5.9 \pm 0.6) \times 10^{-12}$
$O_2(a^1\Delta_g)$	$(8.1 \pm 1.6) \times 10^{-11}$	$(6.0 \pm 2.4) \times 10^{-12}$
$O_2$	$1.3 \times 10^{-13}$	$3 \times 10^{-14}$
$CO_2$	$7 \times 10^{-13}$	$< 6 \times 10^{-14}$
$SF_6$	$6 \times 10^{-13}$	$2 \times 10^{-13}$
$N_2O$	$1.8 \times 10^{-12}$	$4 \times 10^{-13}$
$He$		$6 \times 10^{-15}$
$Ar$	$7.2 \times 10^{-16}$	$6 \times 10^{-16}$

All units are  $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ .

## 2.2 利用激光技术

Kenner 等人连续几年一直用镍表面催化氧原子复合的方法产生  $A^3\Sigma_u^+$ 、 $c^1\Sigma_u^-$  和  $A'^3\Delta_u$  态, 并测定了  $A^3\Sigma_u^+$  和  $c^1\Sigma_u^-$  态低振动能级碰撞失活的速率常数。然而, 在实验过程中可能有其它渠道也参与形成  $A^3\Sigma_u^+$  态 (例如,  $c^1\Sigma_u^-$  和  $A'^3\Delta_u$  态的高振动能级甚至  $^5H_g$  态), 因此, 猝灭可能并不是直接的过程。原则上, 采用激光诱导荧光或光解的方法可产生  $O_2$  的这三个激发态。但这样的光解过程至今尚未发现。利用 UV 激光直接将  $O_2$  激发到  $A^3\Sigma_u^+$  态, 这样可避免采用氧原子复合方法所出现的问题。

1984 年, Slanger<sup>[7]</sup> 等人直接用激光将 O<sub>2</sub> 分子激发到 A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 态的 v' = 8 能级, 试图检测相应的 A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>(v' = 8) → X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> 跃迁荧光, 但他们在当时的实验条件下并没有检测到, 由此得出 O<sub>2</sub> 猝灭 A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>(v' = 8) 的速率常数 k ≥ 8 × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Slanger 后来将此值修改为 k ≥ 1.8 × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. 1991 年, Wildt<sup>[8]</sup> 等人直接激发 O<sub>2</sub> 分子到 A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 态的 v' = 7 和 v' = 8 能级, 并通过碰撞导致的 b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> → X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> 762 nm 辐射来检测碰撞的结果. 虽然实验条件限制了时间分辨率, 但还是估算了 O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> v = 7, 8) 速率常数下限为 1 × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

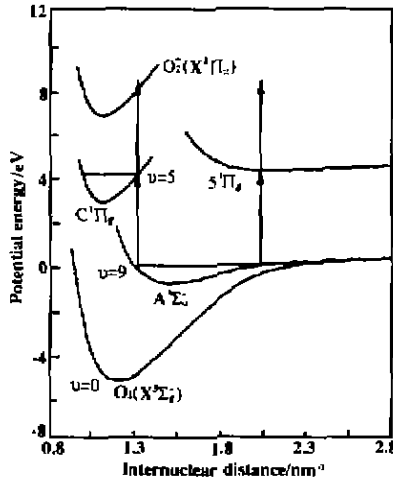


Fig.3 Schematic potential energy curves for O<sub>2</sub>. The arrows illustrate the two resonance-enhanced ionization pathways used in this work for monitoring A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state population

90 年代, Knutsen 和 Copeland<sup>[9,10]</sup> 等人采用了激光双共振多光子电离的实验方法. 他们是用第一束激光将分子激发到激发态, 然后用第二束激光检测激发态粒子数的变化, 测量了 O<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 6, 7, 9) 与 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, He 以及 O<sub>2</sub>(c<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>, v = 9) 与 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He 的碰撞反应速率常数. 下面简单介绍他们的实验方法和实验结果.

2.2.1 实验方法

简而言之, 用第一束脉冲激光照射装有氧气和碰撞气体的流动反应池, 将 O<sub>2</sub> 从基态激发到特定的振转能级, 另一束脉冲激光延迟一段时间后采用共振多光子电离的方法来监测激发态分子数随时间的演化过程, 如图 3 所示. 然后将检测到的信号强度拟合成时间的函数, 并通过改变氧气和碰撞气体的压强得到某一特定振动态的碰撞失活速率常数. 关于实验装置的详细描述参见文献 [10]. 为了得到最大的 O<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 6, 7, 9) 布居, 他们把激光波长选择在谱带精细结构 F<sub>2</sub> 部分的 R<sub>23</sub> 和 P<sub>21</sub> 支谱线, 因为这两支谱线重合于激光脉宽之内 (~0.5 cm<sup>-1</sup>). 对于 (6, 0) 谱带量子数 N 为 9, (7, 0) 谱带为 3, (9, 0) 谱带为 9, 这是由于这些转动谱线与邻近的 c<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> 和 A<sup>3</sup>Δ<sub>u</sub> 态跃迁谱线无重叠. 第二束激光通过 C<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> 里德堡态及 5<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> 价态将 O<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 6, 7, 9) 激发电离并用电极板来接收离子信号. 关于 O<sub>2</sub>(c<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>, v = 9) 的激光制取和探测也采用类似的方法, 这里不在赘述.

2.2.2 实验结果

实验中, O<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 6, 7, 9) 与 O<sub>2</sub>(c<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>, v = 9) 态的信号衰减常数可用如下公式描述:

$$\tau^{-1} = kP + D/P$$

τ<sup>-1</sup> 为最优化的信号衰减常数, P 为反应池中气体的压强, k 为总的振动态移去速率常数, D 为实验条件下有效扩散系数. 上式两边同乘 P 得:

$$P\tau^{-1} = kP^2 + D$$

由 Pτ<sup>-1</sup> 对 P<sup>2</sup> 作图, 求出斜率即为总的振动态移去速率常数.

采用上述实验方法, 得出 O<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 6, 7, 9) 与 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, He 以及 O<sub>2</sub>(c<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>, v = 9) 与 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He 的碰撞反应速率常数如表 2,3 所示, 表中同时列出了 Kenner 等人测的 O<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 0-5) 以及 O<sub>2</sub>(c<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>, v = 0) 被各种气体碰撞反应速率常数. 比较表 2,3 中的数据, 发现具有如下主要特点: (1) O<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 6, 7, 9) 与所有气体碰撞反应的速率常数与振动能级有关, 从 v = 9 向 v = 6 递减. 例如, 对于碰撞气体 O<sub>2</sub>, 速率常数从 v = 9 到 v = 7 减小 1.6 倍, 从 v = 7 到 v = 6 减小 1.3 倍. (2) A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v = 6, 7, 9 和 c<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>, v = 9 碰撞失活速率常数与碰撞气体的种类有关, CO<sub>2</sub> 猝灭最快, 其次为 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar 和 He. 值得注意的是, 它们与 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 的反应速率常数基本相同, 考虑到地球上层大气 O<sub>2</sub> 的电子激发态布居在能级上, 以及 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的相对

含量, 可推测  $N_2$  在上层大气中猝灭  $A^3\Sigma_u^+$  和  $c^1\Sigma_u^-$  态中处于主导地位. (3) 将表 2、3 中数据与前人研究工作, 与 Slanger 等人得出的  $O_2$  碰撞移去  $A^3\Sigma_u^+(v=8)$  相应的速率常数  $\geq 8 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$  以及 Wildet 等人得出的  $O_2$  碰撞移去  $A^3\Sigma_u^+(v=7, 8)$  相应的速率常数  $\geq 1 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$  是相符合的. 但  $A^3\Sigma_u^+(v=6, 7, 9)$  与  $CO_2, O_2, N_2, Ar, He$  以及  $c^1\Sigma_u^-(v=9)$  与  $O_2, He$  的碰撞反应速率常数分别比 Kenner 等人测得的  $A^3\Sigma_u^+(v=0 \sim 5)$  及  $(c^1\Sigma_u^-, v=0)$  的相应速率常数高 2~5 个数量级和 2~3 个量级. (4) 比较表 2 和表 3 中数据发现, 虽然  $A^3\Sigma_u^+(v=6)$  能量稍高于  $c^1\Sigma_u^-(v=9)$ , 但前者比后者与  $O_2$  反应的速率常数大 5 倍, 对于  $N_2$  差别小些.

### 3 讨 论

综上所述, 我们从实验技术的角度出发, 集中介绍了利用流动余辉技术和激光技术研究  $O_2$  的  $A^3\Sigma_u^+$  和  $c^1\Sigma_u^-$  态被其它分子碰撞移去的动力学过程的实验和结果. 这两种技术各有成功之处, 也有一定的局限性. 利用激光制备 Herzberg 态高振动能级虽然取得成功, 但由于  $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-, A^3\Delta_u)$  电子态的平衡核间距 (分别为  $r_e=0.1522, 0.118, 0.1517 \text{nm}$ ) 比  $O_2$  基电子态  $X^3\Sigma_g^-$  平衡核间距 ( $r_e=0.1208 \text{nm}$ ) 大得多, 且正常情况下, 从  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  态的  $v=0$  能级跃迁到激发态  $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-, A^3\Delta_u)$  低振动能级的 Franck-Condon 因子很小; 再加上跃迁选择定则的限制, 因而利用激光激发制备  $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-, A^3\Delta_u)$  态的低振动能级非常困难. 而 Kenner 等人的镍表面催化 O 原子复合产生低振动能级的方法可以克服这一困难, 也为利用流动余辉技术研究 Herzberg 态光化学反应动力学提供了一种有效的途径.

Table 2  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  vibrational-level-specific removal rate constants

Vibrational Level	Collider	$k(\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1})$
9	$CO_2$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
	$O_2$	$(5.7 \pm 0.4) \times 10^{-11}$
	$N_2$	$(4.3 \pm 0.3) \times 10^{-11}$
	Ar	$(2.9 \pm 0.2) \times 10^{-11}$
	He	$(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-11}$
7	$CO_2$	$(7.2 \pm 1.5) \times 10^{-11}$
	$O_2$	$(3.5 \pm 0.3) \times 10^{-11}$
	$N_2$	$(2.4 \pm 1.0) \times 10^{-11}$
	Ar	$\sim 1 \times 10^{-11}$
	He	$(1.4 \pm 0.6) \times 10^{-11}$
6	$O_2$	$(28 \pm 0.3) \times 10^{-11}$
	$N_2$	$(1.4 \pm 1.4) \times 10^{-11}$
0~5	$CO_2$	$7 \times 10^{-13}$
	$O_2$	$(2.9 \pm 2.0) \times 10^{-13}$
	$N_2$	$(9.3 \pm 1.7) \times 10^{-15}$
	Ar	$(8.6 \pm 8.0) \times 10^{-16}$

All units are  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Table 3 Comparison of removal rate constant measurements  
for  $O_2(c^1\Sigma_u^-)$  electronic states

Collider	$c^1\Sigma_u^-; v=9$	$c^1\Sigma_u^-; v=0$
$O_2$	$(5.2 \pm 0.6) \times 10^{-12}$	$3 \times 10^{-14}$
$N_2$	$(3.2 \pm 0.4) \times 10^{-12}$	
He	$(7.5 \pm 0.9) \times 10^{-12}$	$6 \times 10^{-15}$

All units are  $cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ .

利用激光技术研究  $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-)$  的高振动能级被其它分子碰撞失活的速率常数比利用流动余辉技术研究它们的低振动能级的结果分别高 2~5 和 2~3 个数量级, 对于这么大的差别, 对其解释仍处于众说纷纭和莫衷一是的阶段。参照前人的讨论, 暂且认为这些测量没有巨大误差, 那么在这种前提下, 我们能给出的解释是: Copeland 等人所研究的  $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-)$  高振动能级的的移去过程可能包含电子态内高振动能级向低振动能级的快速能量转移过程, 即碰撞导致的振动能级弛豫过程。这种电子激发态分子的振动弛豫比整个电子态猝灭快得多现象也是较为普遍的, 例如,  $IF(B)^{[12]}$  分子被  $N_2, He$  猝灭的速率常数  $\leq 10^{-14} cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ , 但  $N_2, He$  对  $IF(B)$  电子态内  $v=4 \rightarrow 3$  的振动能级弛豫的速率常数为  $\sim 10^{-12} cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$  数量级。

#### 4 结束语

前人在室温条件下对  $O_2$  的 Herzberg 态的光化学反应动力学过程的实验研究结果不仅存在很大数据区别, 而且 Herzberg III 态  $O_2(A^3\Delta_u)$  的动力学数据完全缺乏。况且, 地球中圈气温范围为 150~250 K, 严格说上述测量的数据(假设正确的话)还不能直接应用于大气模型计算中。据我们所知, 到目前为止, 关于  $O_2$  的 Herzberg 态低温条件下光化学反应动力学研究更是寥寥无几。仅有一篇文献<sup>[11]</sup>报道了  $A^3\Sigma_u^+(v=9)$  与  $O_2, N_2$  碰撞作用中  $A^3\Sigma_u^+(v=9)$  在室温以下被碰撞失活的速率常数的测量, 结果表明: 在温度为 150 K 时  $A^3\Sigma_u^+(v=9)$  被移去的反应截面分别为室温情况下的 2 倍和 1.6 倍, 这意味着  $O_2$  的 Herzberg 态在低温下的光化学行为与室温下是有区别的。室温下的反应速率常数将不能直接应用于大气理论模型, 电子激发的  $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-, A^3\Delta_u)$  态的低温反应动力学数据测量将是未来地球上层大气光化学研究的一个重要方向。

#### 参 考 文 献

- 1 Slanger T G. Metastable oxygen emission band [J]. *Science.*, 1978, 202: 751
- 2 Young R A, Sharpless R L. Chemiluminescent reactions involving atomic oxygen and nitrogen [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, 39: 1071
- 3 Mcneal R J, Durana S C. Absolute chemiluminescent reaction rates for emission of the  $O_2$  herzberg bands in oxygen and oxygen-inert-gas afterglow [J]. *J. Chem. Phys.*, 1969, 51: 2955
- 4 Kenner R D, Ogryzlo E A. Deactivation of  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$  by  $O_2, O$  and Ar [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1980, 12: 501
- 5 Kenner R D, Ogryzlo E A. Quenching of  $O_2(c^1\Sigma_u^-)v=0$  by  $O(^3P), O_2(a^1\Delta_g)$  and other gases [J]. *Can. J. Chem.*, 1983, 61: 921
- 6 Slanger T G, Huestis D L.  $O_2(c^1\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  emission in the terrestrial nightglow [J]. *J. Geophys. Res.*, 1981, 86: 3551
- 7 Slanger T G, Bischel W K, Dyer M J. Photoexcitation of  $O_2$  at 249.3 nm [J]. *Chem. Phys. Letters.*, 1984, 108: 472

- 8 Wildt J *et al.* Laser excitation of the  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $c^1\Sigma_u^-$ , and  $A'^3\Delta_u$  states of molecular oxygen [J]. *Chem. Phys.*, 1991, 156: 497
- 9 Copeland R A *et al.* Collisional removal of  $O_2(c^1\Sigma_u^-, v = 9)$  by  $O_2$ ,  $N_2$  and He [J]. *J. Chem. Phys.*, 1996, 105: 10349
- 10 Karen Knutsen *et al.* Laser double-resonance study of the collisional removal of  $O_2(A^3\Sigma_u^+, v = 6, 7, \text{ and } 9)$  with  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar and He [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101: 7415
- 11 Hwang E S, Copeland R A. Temperature dependence of the collisional removal of  $O_2(A^3\Sigma_u^+, v = 9)$  with  $O_2$  and  $N_2$  [J]. *Geophys. Res. Letters.*, 1997, 24: 643
- 12 Piper L G *et al.* The excitation of  $IF(B^3\Pi_{0+})$  by  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1985, 82: 2321

## Research Development on Kinetic Behavior of the Herzberg States of $O_2$ in the Upper Atmosphere

Ning Lixin, Wang Hongmei, Cheng Ping, Chu Yannan, Cao Dezhao

( Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,  
the Chinese Academy of Science, Hefei 230031 )

**Abstract** The experimental study of the kinetic behavior of the three electronic-excited Herzberg states of  $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^- \text{ and } A'^3\Delta_u)$  in the earth's upper atmosphere provides important basis for the modeling of the upper atmosphere. In this paper, we introduce the experiments, in which using the flowing afterglow and laser techniques, they measured the rate constants of the collisional reactions of  $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-)$  with atmospheric molecules. The great difference in the quenching rate constants between the high and low vibrational levels of  $O_2(A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-)$  is also discussed. We also present our views on this problem. In the end, we introduce the prospects of the experimental study of the kinetic behavior of the Herzberg states of  $O_2$ .

**Key words** Herzberg states; collisional removal; quenching; flowing afterglow; laser double-resonance

宁利新 (9174-), 男, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生.