

## CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 与 He(2<sup>3</sup>S)、Ne(3P<sub>0,2</sub>) 的解离激发反应

于化忠\*\* 王黎明 李学初 顾月妹\*\* 孙琦\*\* 印永嘉\*\*

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

**摘要** 利用分子束和化学发光技术, 在单次碰撞条件下, 首次研究了亚稳态原子 He(2<sup>3</sup>S)、Ne(3P<sub>0,2</sub>) 与 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 的解离激发反应, 探测到反应的激发态产物 CH(A)、CH(B)、CH(C) 的化学发光, 在 He(2<sup>3</sup>S)/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 反应中同时探测到 H(Balmer) 的发射. 利用 He(2<sup>3</sup>S)+N<sub>2</sub> → N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B)+He+e<sup>-</sup> 作参考反应, 测定了反应 He(2<sup>3</sup>S)/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 产生的 CH 的 A-X, B-X, C-X 以及 H 原子的发射速率常数. 利用化学发光光谱的计算机模拟, 求得了激发态产物 CH(A) 的初生态振动布居和转动温度. 结合相空间理论对解离过程 CH(A) 的形成通道进行了讨论, 认为 CH(A) 的形成是经由中间体 CH<sub>3</sub> 的二体解离过程.

**关键词:** 解离激发, 发射速率, 振转布居

CH 自由基是燃烧化学中非常重要的中间体, 同时硝基甲烷又是环境化学与大气化学所关注的对象之一. 研究各种碳氢化合物与亚稳态原子的碰撞解离反应的解离过程与解离机理、研究产物生成速率与态分布具有重要的应用意义, 一直受到人们的极大重视. Tsuji 等人在流动体系与分子束装置中研究了 He(2<sup>3</sup>S)/CH<sub>4</sub><sup>[1]</sup>, 以及亚稳态原子 Ar(3P<sub>2</sub>)、Kr(3P<sub>2</sub>)、Xe(3P<sub>2</sub>) 与 CH<sub>3</sub> 自由基的解离激发反应<sup>[2]</sup>, 得到了激发态产物 CH(A) 的振动布居和 CH(A, v' = 0, 1, 2) 及 CH(B, v' = 0) 的转动温度, 并利用信息论对解离机理进行了简单的讨论. 近来, Gu, Guo 等人在流动余辉装置中研究了 He(2<sup>3</sup>S) 与卤代甲烷<sup>[3,4]</sup> 系列化合物的解离激发反应, 得到了 CH(A, v' = 0) 的转动布居和各激发态产物的发射速率. 本文在分子束条件下, 利用化学发光技术, 考察了 He(2<sup>3</sup>S)、Ne(3P<sub>0,2</sub>) 与 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 的解离激发反应.

### 1 实验

实验装置如图 1 所示, 在文献<sup>[5]</sup> 的基础上, 对装置进行了改进, 提高了亚稳态原子束强度和信号强度.

装置由放电光源室、高真空主反应室和探测系统三部分组成. 放电光源室由一 300 L·s<sup>-1</sup> 的罗茨泵(前级泵为 15 L·s<sup>-1</sup> 的机械泵) 抽空. 阴极放电管为内径 10 mm、出口小孔直径 0.7 mm 的玻璃管, 中间固定一根钨棒. 放电管固定于光源室中央, 出口与铜质漏

1993-12-25 收到初稿, 1994-04-05 收到修改稿. 联系人: 李学初. \* 国家自然科学基金资助项目

\*\* 山东大学化学系, 济南 250100

勺 (Skimmer, 孔径为 2 mm) 用于 He-Ne 激光对中. 放电方式为束放电, 漏勺为正极 (地电位), 钨棒为负极, 使进入主室的正离子数目减少. 利用亚稳态原子束  $\text{He}^*$  与  $\text{N}_2$  进行反应, 没有探测到  $\text{N}_2^+(C)$  和  $\text{N}_2^+(B, v' \leq 3)$  的发射, 证实反应中不存在稀有气体离子的作用. 在实验条件下 He、Ne 的压力在束源室中分别为 0.13 Pa、0.12 Pa, 在主室中分别为  $2.6 \times 10^{-2}$  Pa、 $2.0 \times 10^{-2}$  Pa, 主室中  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  的压力均为  $2.5 \times 10^{-2}$  Pa.

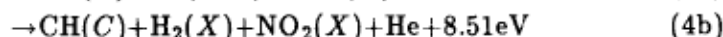
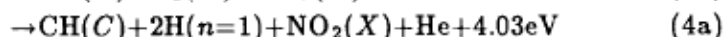
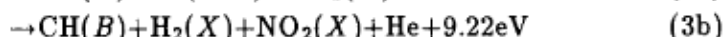
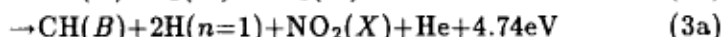
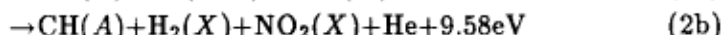
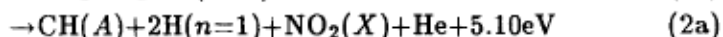
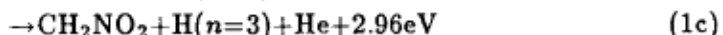
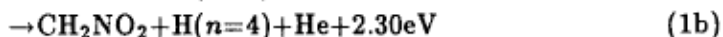
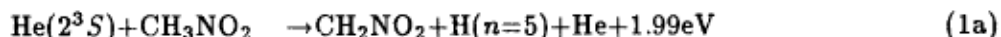
在上述条件下, 稀有气体经直流放电后, 形成超音速亚稳态原子束射入主室, 在单次碰撞条件下与试剂分子进行反应. 主室直接坐在一台  $3000 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  的油扩散泵上. 另一反应物分子则由一内径为 0.5 mm 的不锈钢管导入, 与亚稳态原子束的方向垂直. 在收光系统对面装有一凹形镀铝反射镜, 用以提高信号强度. 发光信号经由 1 m 单色仪 (Minuteman, 光栅 1200 条/mm, 闪跃波长 200 nm)、冷冻的光电倍增管 (9558QB)、鉴别器 (EG&G Model 1121A)、光子计数器 (EG&G Model 1121)、取样平均器 (SR250) 最后送入计算机存贮和处理. 检测系统响应由标准碘钨灯予以校正.

实验所用氦气、氖气均为高纯气体 (99.998%),  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  为分析纯试剂, 在进入主室前经脱气处理.

## 2 结果和讨论

### 2.1 发射光谱归属和激发过程

图 2 为实验测得的解离激发反应  $\text{He}(2^3S)/\text{CH}_3\text{NO}_2$  和  $\text{Ne}(^3P_{0.2})/\text{CH}_3\text{NO}_2$  的化学发光光谱图. 在 250–450 nm 范围内, 分别为  $\text{CH}(A^2\Delta - X^2\Pi)$ 、 $\text{CH}(B^2\Sigma^- - X^2\Pi)$  和  $\text{CH}(C^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$  以及  $\text{H}(\gamma)$  ( $\text{He}(2^3S)$  的反应) 的发射, 其中  $\text{CH}(B)$ 、 $\text{CH}(C)$  和  $\text{H}^*$  的发光都比较弱. 生成上述激发态的可能通道:



解离过程中的反应热数据是利用现有的有关热力学及光谱数据求得<sup>[6,7]</sup>, 由于经由反应  $\text{Ne}(^3P_{0.2})/\text{CH}_3\text{NO}_2$  生成激发态氢原子  $\text{H}(\text{Balmer})$  的通道为吸热过程, 故无  $\text{H}$  的发射.

在分子束条件下, 无二次过程发生, 可以排除由离子-电子复合过程生成各种激发态碎片的可能性, 以上所示通道 (1)–(4) 直接解离激发是形成激发态碎片的主要过程.

### 2.2 激发态碎片的发射速率

反应  $\text{He}(2^3S)/\text{CH}_3\text{NO}_2$  中解离激发过程 (1)–(4) 的发射速率通过参考反应法求得. 参考反应  $\text{He}(2^3S) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0) + \text{He} + e^-$  的速率常数为  $2.87 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[8]</sup>.

激发态碎片的发射截面与反应速率常数的关系为

$$\sigma_{em} = k_{em}/(8kT/\pi u)^{1/2}$$

在热池温度  $T=300K$  计算结果列入表 1 中, 利用参考反应法测定激发态碎片的发射速率的误差小于 20%.

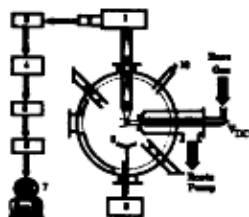


图 1 反应装置示意图

Fig.1 Schematic of the beam apparatus

(1) 1m monochromator, (2) cooled PMT, (3) discriminator, (4) photon counter, (5) boxcar averager, (6) computer interface, (7) PC computer, (8) capacitance manometer, (9) mirror, (10) Ion gauge. The reagent is introduced into the reaction chamber perpendicular to paper plane

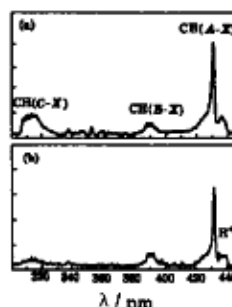


图 2 分子束条件下亚稳态 Ne(a) 及 He(b) 与硝基甲烷反应的化学发光光谱, 光谱分辨率为 0.8nm

Fig.2 Emission spectra from reactions of  $CH_3NO_2$  with  $Ne(^3P_{0.2})$  (a) and  $He(2^3S)$  (b) in the beam experiments

Resolution is 0.8nm

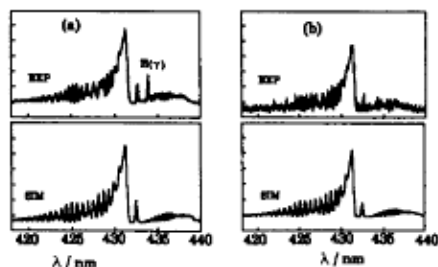


图 3 (a) 反应  $He(2^3S)/CH_3NO_2$ , (b) 反应  $Ne(^3P_{0.2})/CH_3NO_2$  产生的  $CH(A, v')$  的实验光谱与模拟光谱

Fig.3 Experiment and simulation spectra of  $CH(A, v')$  produced from the reaction

Resolution is 0.18nm

(a)  $He(2^3S)/CH_3NO_2$ ,  
(b)  $Ne(^3P_{0.2})/CH_3NO_2$

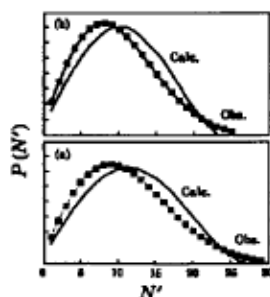


图 4  $CH(A, v' = 0)$  的实验转动分布与理论分布

Fig.4 The observed and calculated rotational distributions of  $CH(A, v' = 0)$

(a)  $He(2^3S)/CH_3NO_2$ ;  
(b)  $Ne(^3P_{0.2})/CH_3NO_2$

如果不考虑非辐射衰减和由于碎片在辐射中被抽离观察区, 碎片的发射速率便等于形成速率(激发速率). 在我们的实验条件下, 次级过程和碰撞猝灭以及被抽离观察区的部分可不考虑(碎片在观察区停留时间约为  $15\mu\text{s}$ , 而  $\text{CH}(A)$  的寿命为  $530\text{ns}$ ,  $\text{CH}(B)$  为  $380\text{ns}$ ,  $\text{CH}(C)$  为  $89\text{ns}$ ), 但必需考虑由于各电子态的预解离造成的发射速率与激发速率的差别.  $\text{CH}(A, v' = 0)$  没有预解离,  $\text{CH}(A, v' = 1)$  的预解离发生在  $N' > 11$ ,  $\text{CH}(B, v' = 0)$  发生在  $N' > 14$ , 而  $\text{CH}(C, v' = 0)$  在  $N' > 0$  便有预解离发生<sup>[1,9]</sup>. 由于  $\text{CH}(A-X)$  发生主要是非预解离能级的发射, 所以  $\text{CH}(A)$  的发射速率与激发速率基本相等, 而  $\text{CH}(B, v' = 0)$  约有 26% 发生了预解离. 考虑到  $\text{CH}(C)$  的预解离常数为  $k_{\text{prd}} = 8.6 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ , 其激发速率比发射速率大约大 9 倍.

表 1 反应  $\text{He}(2^3S)/\text{CH}_3\text{NO}_2$  激发态碎片的发射速率和发射截面

Table 1 Emission rate constants and cross sections of excited fragments produced from the  $\text{He}(2^3S)/\text{CH}_3\text{NO}_2$  reaction

Fragment	Transition	$10^{13} k_{em}$	$10^2 \sigma_{em}$
		$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{\AA}^2$
CH	A - X	7.32	5.64
CH	B - X	2.14	1.65
CH	C - X	0.59	0.34
H	Balmer	< 0.2	< 0.15

(n=3,4,5 → n=2)

考虑到取代烷烃系列化合物对于亚稳态原子的猝灭速率一般都在  $10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  左右, 因而解离激发过程只是一个次要通道. 由于亚稳态原子的能量高于  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  的电离能 ( $\sim 12\text{eV}$ ), 毫无疑问电离通道是最主要的反应通道<sup>[1]</sup>.

### 2.3 $\text{CH}(A, v' = 0, 1, 2)$ 的初生态振转布居及其形成机理

通过  $\text{CH}(A-X)$  化学发光光谱  $\Delta v = 0$  序的计算机模拟, 在转动线部分分辨的情况求得了  $\text{CH}(A)$  的初生态振转布居. 有关利用计算机模拟化学发光光谱的基本原理及程序编写, 文献<sup>[10]</sup> 已有详细的报道. 由分子光谱学的定义, 特定振转能级 ( $v', J'$ ) 与 ( $v'', J''$ ) 之间发射强度 (光子  $\cdot$  秒<sup>-1</sup>) 表示为

$$I_{v'J', v''J''} \propto N_{v'} P_{v'}(J') R_e^2(r_{v'v''}) Q_{v'v''} \nu_{v'J', v''J''}^3 S_{J'J''} / (2J' + 1)$$

式中电子跃迁距  $R_e(r_{v'v''})$  在这里视为常数. Franck-Condon 因子取自文献<sup>[1]</sup>, 对于  $\text{CH}(A-X)$  的  $\Delta v = 0$  序有  $Q_{0,0} = 0.9907$ 、 $Q_{1,1} = 0.9794$ 、 $Q_{2,2} = 0.9793$ . 转动线强度因子  $S_{J'J''}$  由 Kovacs<sup>[11]</sup> 的公式求得. 单色仪狭缝函数近似取为三角形函数. 光谱模拟中设定转动分布  $P_{v'}(J')$  符合 Boltzmann 分布. 图 3(a)、图 3(b) 分别给出了解离激发反应  $\text{He}(2^3S)/\text{CH}_3\text{NO}_2$  以及  $\text{Ne}(^3P_{0,2})/\text{CH}_3\text{NO}_2$  产生的  $\text{CH}(A, v' = 0, 1, 2)$  的模拟光谱. 所得布居结果列入表 2 中. 模拟结果误差范围由单独调整某一振动布居或转动温度观察模拟光谱与实验光谱至出现明显差别而确定. 由于  $\text{CH}(B)$  和  $\text{CH}(C)$  的强度较弱, 对它们的光谱没有进行模拟.

由  $\text{CH}(A)$  的新生态振动布居我们求得  $\text{CH}(A)$  的平均振动能和转动能为

$$\langle E_{v'} \rangle = \frac{\sum_{v'} N_{v'} E_{v'}}{\sum_{v'} N_{v'}}$$

$$\langle E_r \rangle = \frac{\sum_{v', J'} N_{v', J'} E_r(J')}{\sum_{v', J'} N_{v', J'}}$$

式中  $\langle E_v \rangle$  和  $\langle E_r \rangle$  分别表示平均振动能和转动能. 通过上式求得 CH(A) 的  $\langle E_v \rangle$  和  $\langle E_r \rangle$  为 0.319eV、0.308eV 以及 0.296eV、0.242eV(相应于反应 He( $2^3S$ )/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 与反应 Ne( $^3P_{0.2}$ )/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>). 反应总反应能由公式  $\langle E_{total} \rangle = \Delta H^0 + 3RT$  给出<sup>[1]</sup>. 激发态产物 CH(A) 的生成过程中, 成为 CH(A) 的转动能和振动能的分支比分别表示为

$$\langle f_v \rangle = \langle E_v \rangle / \langle E_{total} \rangle$$

$$\langle f_r \rangle = \langle E_r \rangle / \langle E_{total} \rangle$$

表 2 反应 He( $2^3S$ )[Ne( $^3P_{0.2}$ )]/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 产生的 CH(A,  $v'$ ) 的新生态振转布居  
Table 2 Rovibrational distributions of CH(A $^2\Delta$ ) produced from reactions of the He( $2^3S$ ) and Ne( $^3P_{0.2}$ ) with CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>

	He( $2^3S$ )			Ne( $^3P_{0.2}$ )		
	$N_{v'}$	$T_R/K$	$N_{v'}^*$	$N_{v'}$	$T_R/K$	$N_{v'}^*$
$v'=0$	100	3800±200 K	100	100	3000±200 K	100
$v'=1$	38±5	3100±400 K	34	30±5	2400±400 K	26
$v'=2$	8±2	2400±400 K	9	6±2	1800±400 K	4

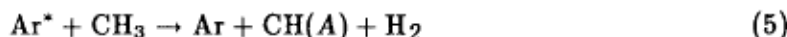
a) Calculated vibrational distribution by means of Two-Body dissociation

从能量上看 CH(A) 的形成可能有 2(a)、2(b) 两种通道, 利用上述公式分别求得反应 He( $2^3S$ )/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 及 Ne( $^3P_{0.2}$ )/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 产生的激发态产物 CH(A) 的平均振动能及转动能分支比列于表 3 中.

表 3 CH(A) 的平均振动能和转动能的分支比  
Table 3 The fractions of average vibrational and rotational energies deposited into CH(A) from the total reactive energies

		Channel 2 (a)	Channel 2 (b)
		He	$\langle f_v \rangle$
	$\langle f_r \rangle$	0.060	0.032
Ne	$\langle f_v \rangle$	0.148	0.047
	$\langle f_r \rangle$	0.121	0.038

CH(A) 态的  $\langle f_v \rangle$  和  $\langle f_r \rangle$  值表明大部分的反应能进入了其他产物的相对平动能或内能. Ar<sup>\*</sup>、Kr<sup>\*</sup> 与 NH<sub>3</sub><sup>[12]</sup>、CH<sub>3</sub><sup>[2]</sup> 的碰撞反应也得到了相似的结果. 同时由于 Ar( $^3P_{0.2}$ ) 与 CH<sub>3</sub> 碰撞得到的 CH(A) 的内态分布和 Ne( $^3P_{0.2}$ ) 与 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 碰撞得到的结果极为接近:

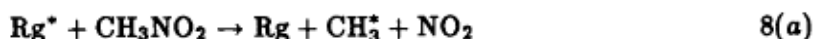


$$N_0 : N_1 : N_2 = 1 : 0.28 : 0.04$$



$$N_0 : N_1 : N_2 = 1 : 0.30 : 0.06$$

而  $\text{He}(2^3S)$  及  $\text{Ne}(^3P_{0,2})$  和  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  碰撞的结果也相差不大, 因此有理由认为  $\text{CH}(A)$  态的生成是经由相似的机制, 即激发态产物  $\text{CH}(A)$  的形成是经由 2(b) 通道, 首先解离成为  $\text{CH}_3^*$  和  $\text{NO}_2$ , 然后经由  $\text{CH}_3^*$  的两体解离过程:



三体解离过程



的  $\Delta H^0=12.0\text{eV}$  大大高于  $\text{CH}_3$  的电离能 ( $9.26\text{eV}$ ), 因而不可能发生的。

我们采用最简单的相空间理论检验了  $\text{CH}(A)$  生成的两体解离过程. 最简单的统计理论在不考虑角动量守恒情况下, 唯一的约束是能量守恒. 两体解离模式的振转能级的形成几率正比于相应的态密度:

$$\rho_{(v,N)} = (2N+1) \sum_{v_{\text{H}_2}} \sum_{J_{\text{H}_2}} (2J+1) \rho_T(E_T) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \rho_T(E_T) &\propto E_T^{1/2} \\ &= (E_{\text{avail}} - E_{\text{VCH}} - E_{\text{rCH}} - E_{\text{VH}_2} - E_{\text{rH}_2})^{1/2} \end{aligned} \quad (11)$$

式中,  $E_{\text{avail}}$  为解离过程的可资用能,  $E_{\text{VCH}}$ 、 $E_{\text{rCH}}$ 、 $E_{\text{VH}_2}$ 、 $E_{\text{rH}_2}$  分别为  $\text{CH}(A)$  以及  $\text{H}_2(X)$  的振动能和转动能.

解离过程可资用能  $E_{\text{avail}}$  的确定是一个关键的问题. 由于反应  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}(A) + \text{H}_2(X)$  的  $\Delta H^0=7.51\text{eV}$ , 因此中间体  $\text{CH}_3^*$  的能量至少在此之上, 考察  $\text{CH}_3$  的能级结构, 发现在小于其电离能之下存在两个强烈预解离的里德堡带系, 其能量在  $8.2\text{--}9.6\text{eV}$  之间, 它们最为可能成为反应中间体. Tsuji<sup>[2]</sup> 认为  $\text{Ar}(^3P_{0,2})$  与  $\text{CH}_3$  的解离激发过程就是经过  $\text{CH}_3$  的里德堡态, 他们在确定反应的可资用能时, 不恰当地假定亚稳态原子的能量全部都传给了  $\text{CH}_3$  而将可资用能估计过高 (至少一部分变为  $\text{Ar}$  的平动能被带走), 我们取  $n=4$  和  $n=5$  的高能里德堡态分别和  $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$  的反应相对应, 给出两个反应的可资用能分别为  $1.77\text{eV}$  和  $1.44\text{eV}$ . 上述值的确定是根据最小二乘法拟合实验布居与计算布居, 然后与  $\text{CH}_3$  的能级相比较的结果. 将相应各值代入式 (10)、(11) 计算求得  $\text{CH}(A, v'=0, 1, 2)$  按照二体解离模式形成的理论布居, 所得  $\text{CH}(A)$  振动布居结果列入表 3, 同时图 4 给出了  $\text{CH}(A, v'=0)$  的实验转动布居 (以波尔兹曼分布表示, 通过光谱模拟求得). 将其和按照上述相空间理论计算求得的理论转动布居的比较可以看出, 不论是振动布居还是转动分布, 按照二体解离模式的统计计算的最终结果与通过光谱模拟求得实验布居基本符合, 与 Tsuji<sup>[2]</sup> 的结果相比, 我们的结果则更令人满意.

光谱模拟的结果还显示, 反应  $\text{He}(2^3S)/\text{CH}_3\text{NO}_2$  生成的  $\text{CH}(A)$  无论是振动布居还是转动温度都高于反应  $\text{Ne}(^3P_{0.2})/\text{CH}_3\text{NO}_2$  的结果. 由于振动布居反映能量的转化情况, 而转动布居则反映碰撞解离过程中角动量的变化, 与碰撞对的质量有关, 如果标题反应为一直接的碰撞解离过程, 所得转动能的变化与实验结论应恰恰相反, 即  $\text{He}(2^3S)$  反应形成的  $\text{CH}(A, v' = 0, 1, 2)$  应具有较低的转动温度. 因而可以推论两种反应中激发态产物  $\text{CH}(A)$  形成应是经过一相似中间体的解离过程, 只是由于  $\text{He}$  的反应过程中具有较高可资用能, 因而所得产物的振转布居都较高.

从硝基甲烷的结构上看,  $\text{C-N}$  键较长, 键能较小 (2.47eV), 比  $\text{C-H}$  键 (4.77eV) 要弱得多. 当反应经历一个瞬时碰撞解离过程, 最可能是  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  分子的一个  $\text{C-H}$  键被打断, 在能量允许情况下  $\text{H}$  原子被激发到高激发态, 即通道 (1) 所示的过程, 实验结果证实了该通道的存在; 如果反应经由一较长寿命的中间络合物过程则最有可能断裂较弱的  $\text{C-N}$  键, Moss<sup>[13]</sup> 等研究了  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  的光解过程, 发现初级反应的主要过程就是解离为  $\text{CH}_3(X)$  和  $\text{NO}_2(X)$ . 由于亚稳态原子的能量远远高于 193nm 激光能量, 在碰撞解离的过程中  $\text{CH}_3$  被激发至高激发态是完全可能的. 这两种不同的过程可能是由于  $\text{Rg}^*$  与  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  相碰撞时不同的空间取向所引起.

$\text{CH}(A, v' = 0, 1, 2)$  新生态转动分布符合单波尔兹曼分布也证实  $\text{CH}(A)$  是经由单一通道而形成的, 同时由于  $\text{CH}(B)$ 、 $\text{CH}(C)$  和  $\text{CH}(A)$  的能量相差不多, 可以推测它们形成也经历相同的过程, 即第一部分所给出的通道 2(b)[ $\text{CH}(B)$  为 3(b)、 $\text{CH}(C)$  为 4(b)] 并且是经由中间体  $\text{CH}_3^+$  的二体解离过程.

## 参 考 文 献

- 1 Tsuji M, Kobara K, Obase H, et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94:277
- 2 Tsuji M, Kouno H, Nishimura Y, et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, 95:7317
- 3 Guo J, Gu Y, Liu C, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, 169:432
- 4 Gu Y, Guo J, Yin Y, et al. *Can. J. Chem.*, 1991, 69:100
- 5 Xu D, Li X, Shen G, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 210:315
- 6 Hand Book of Chemistry and Physics, F-204-211, Vol.55, 1974-1975
- 7 Huber K P, Herzberg G, Constants of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979
- 8 Chang R S F, Setser D W, Taylor G W. *Chem. Phys.*, 1978, 35:201
- 9 Ubachs W, Meyer G, Termeulen J J, et al. *J. Chem. Phys.*, 1986, 84:3032
- 10 于化忠, 王黎明, 陈宏等. 光谱学与光谱分析, 已接收
- 11 Kovacs I, Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. London, 1969
- 12 Sekiya H, Nishiyama N, Tsuji M, et al. *J. Chem. Phys.*, 1987, 86:163
- 13 Moss D B, Trentelman K A, Houston P I. *J. Chem. Phys.*, 1991, 96:237

## Dissociative Excitation of $\text{CH}_3\text{NO}_2$ by Collisions with $\text{He}(2^3S)$ and $\text{Ne}(^3P_{0,2})$

Yu Huazhong\* Wang Liming Li Xuechu<sup>†</sup> Gu Yueshu\* Sun Qi\* Yin Yongjia\*

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chem. Phys., CAS Dalian 116023)

**Abstract** Dissociative excitation of  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  by collision with  $\text{He}(2^3S)$  and  $\text{Ne}(^3P_{0,2})$  has been studied respectively by observing  $\text{CH}(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi, B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi)$  and  $C^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$  and H (Balmer) (only in the  $\text{He}(2^3S)/\text{CH}_3\text{NO}_2$  reaction) emissions in the beam apparatus under single collision. The emission rate constants of  $A - X$ ,  $B - X$  and  $C - X$  of CH and H produced from the  $\text{He}(2^3S)/\text{CH}_3\text{NO}_2$  reaction were determined by using the reference reaction method. The nascent vibrational distributions and rotational temperatures of  $\text{CH}(A)$  were determined through computer simulation assuming a Boltzmann rotational distribution. The dissociative process and the formation mechanism of  $\text{CH}(A)$  were studied, and a two-body dissociative process through an intermediate  $\text{CH}_3^*$  for  $\text{CH}(A)$  was suggested.

**Keywords:** Dissociative excitation, Emission rate, Rovibrational population

---

\* Chemistry Department, Shandong University, Jinan 250100. + To whom correspondence should be addressed