

光学双共振研究苯的 单振动能级弛豫

赵红 李黎* 陈锡荣

(中国科学院大连化学物理研究所)

用红外-紫外激光双共振技术首次测定了苯的 ν_{10} , ν_{11} , $3\nu_{10}$, ν_4 等8个单振动能级的弛豫速率。弛豫过程呈现双指数衰减特性,它们相当于 V-V 和 V-T 弛豫过程,例如 16_110_2 能级的 T-V 和 V-T 弛豫速率常数分别为 0.59×10^8 和 $0.023 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ 。

前人对芳香族分子如苯^[1-3]、苯胺^[4,5]和吡啶^[6,7]等的电子激发态的振动弛豫问题进行的研究结果表明,电子激发态的振动弛豫速率要较电子基态的大一个数量级,达到 $10^7 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ 左右,即大约相当于一次气体动力学碰撞。有人认为,这种现象可能是芳香族分子的固有特性。

但是, Knight^[8]在1982年用 SEP (受激发射泵浦) 技术研究对-二氟苯的电子基态的 5_230_2 振动弛豫过程,测得其弛豫速率常数也高达 $4 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, 相当于 2—3 倍于气动碰撞截面。因此 Knight 认为大的振动弛豫截面不仅是苯分子电子激发态的特点,也是它的电子基态的特性。

然而 Lyman 等^[9]用红外-紫外双共振技术研究苯的电子基态的12个振动能级的弛豫过程表明,它们的弛豫速率均在 $10^6 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ 以下,确较电子激发态的振动弛豫速率要小一个数量级。因此,要满意地解释这个问题,尚需更多的实验数据。

本工作目的是采用红外-紫外光学双共振技术,研究一些光谱信号较弱而前人未能研究的电子基态上的激发振动态的弛豫过程,将这些数据与前人结果比较,对讨论上述问题也许是有益的。

实 验

图1是实验装置的示意图。光栅选线的脉冲 TEA CO_2 激光作为红外激发光源,它的 $P(24)$ 支 (1045 cm^{-1}) 激光可与苯的 ν_{10} 振动模频率共振,激光输出能量约 0.5 J, 脉宽 100 ns。激光在样品池中心的能量密度为 0.4 J cm^{-2} 。紫外光源是 Lambda Physik 公司的 FL-2002 染

1987年7月16日收到初稿, 12月12日收到修改稿。

料激光器, 它由EMG-103 准分子激光(308 nm) 泵浦, 采用Coumarin 153染料, 倍频输出(260nm波段), 激光脉宽10ns, 激光带宽 0.2cm^{-1} 。由M-10微型计算机控制染料激光的波长扫描。红外与紫外激光以同轴相迎方向通过样品池。二束激光分别用透镜聚焦在池中心。1P28光电倍增管置于与激光束相垂直的位置来接收苯的紫外荧光。光电倍增管前有干涉滤光片(250nm透过, 带宽13nm)以减弱散射光所引起的噪音。样品池内苯的蒸气压为0.54Torr。另一个光电倍增管接收从样品池窗口反射的小部分染料激光来监测激光强度的起伏, 用来修正荧光强度。二个光电倍增管信号分别送入 PAR162/165型Boxcar的A、B通道, 数据经平均处理后由X-Y记录仪记录。紫外激光对红外激光的时间延迟, 是由Maxwell公司的40150型时间延迟发生器控制。

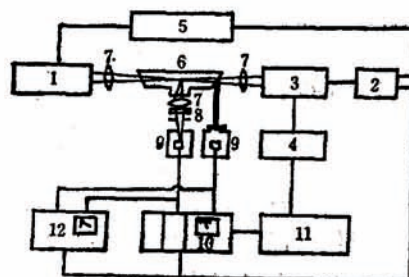


图1 实验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of the experimental arrangement
1. TEA CO₂ laser, 2. Excimer laser, 3. Tunable dye laser, 4. Micro-computer, 5. Delay generator, 8. Sample cell, 7. Lens, 9. Filter, 9. PMT, 10. Boxcar, 11. X-Y Recorder, 12. Oscilloscope

结果和讨论

本工作进行二类实验。一是固定延迟时间, 用连续调谐的染料激光进行紫外频率扫描, 得到荧光谱图; 一是在指定被研究的荧光波长位置上, 改变二束激光之间的延迟时间, 从而得到紫外荧光随时间的变化曲线。

图2是当延迟时间为 $5\mu\text{s}$ 时, 苯蒸气在262nm波段的荧光谱图。可以看出, 由于CO₂激光的激发作用, 使一些能级上的布居增加, 因而使原来吸收较弱的紫外跃迁, 如 $6_0^1 16_3^2$ (d峰), 变得较强, 从而使我们能用调谐紫外激光去探测这些能级被CO₂激光激发后的布居变化。

我们选定8个能级: 即电子基态的 $11_1, 16_3, 16_1 10_1, 6_1 10_1, 6_2 16_2, 4_1, 10_1, 6_1 16_3$ 作为研究对象。

1. 对每个被选定的能级, 我们在该波长位置上探测紫外荧光随时间的变化。由于荧光强度 I 是正比于被染料激光激发的能级布居数 n , 故图3代表着 $16_1 10_1$ 能级的布居演变曲线。图中的 $\Delta = I(t) - I(0)$, Δ_m 为最大的 Δ 值, $I(t)$ 为红

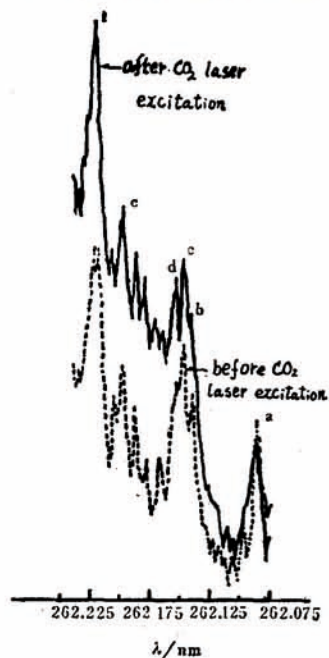


图2. 苯的激光激发荧光谱图
Fig.2 Laser excited fluorescence of benzene

peaks a,b,d,e are the transitions of $6_0^1 16_3^2$ of various l components, peak c is the transition of $17_0^1 11_1^0$; peak f has not been assigned.

外激光作用后 t 时刻的紫外荧光强度, $I(t)$ 为无红外激光作用时的紫外荧光强度。

图 3 曲线的上升部分是该能级布居随时间增加的情况。该曲线的下降部分, 代表着布居的衰变情况。一般可用 Stern-Volmer 关系式来描述这种指数衰减过程:

$$\Delta = \Delta_m \exp[-\beta_d t] \quad t_m < t < \infty \quad (1)$$

式中 β_d 为该能级布居的弛豫速率。

我们将图 3 的衰减部分数据按 $-\ln(\Delta/\Delta_m) \sim t$ 关系作图, 如图 4 所示。我们可以明显地看到, 存在着两种斜率, 它们分别为 $\beta_{d1} = 0.32 \mu\text{s}^{-1}$ 和 $\beta_{d2} = 0.012 \mu\text{s}^{-1}$ 。其它几个振动能级也有相似的双指数衰减的情况。按 $\beta = kp$, 可求得振动弛豫速率常数 k 。 p 为苯蒸气的压力 (Torr)。表 1 列出各能级的弛豫速率常数及相应的气动力碰撞次数 z 。

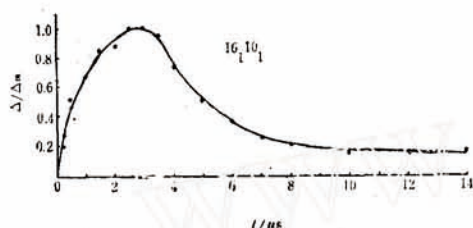


图 3 16,10₁ 能级布居随时间的变化
Fig.3 Time evolution of the population in 16,10₁ level

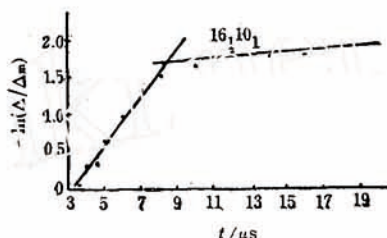


图 4 16,10₁ 能级布居衰减的双指数特性
Fig.4 The two-exponential characteristics of the relaxation of 16,10₁ level

表 1 苯的振动弛豫速率

Table 1 The vibrational relaxation rates of benzene

Level	E_V/cm^{-1}	K_{d1}		K_{d2}	
		$\mu\text{s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$	z_{d1}	$\mu\text{s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$	z_{d2}
10 ₁	846	0.3 ± 0.03	53	0.031 ± 0.007	516
4 ₁	707	0.305 ± 0.018	52	0.031 ± 0.004	521
11 ₁	674	0.629 ± 0.07	26	0.024 ± 0.002	666
16,10 ₁	1244.8	0.59 ± 0.05	27	0.023 ± 0.003	695
16 _s	1196.4	0.19 ± 0.02	84	0.023 ± 0.003	695
6 ₁ 10 ₁	1454.3	0.17 ± 0.003	94	0.023 ± 0.003	695
6 ₂ 16 ₂	2014.2	0.68 ± 0.07	24	0.16 ± 0.03	100
6 ₁ 16 _s	1804.7	0.78 ± 0.05	21	0.065 ± 0.04	246

可以看到, 前人^[10,11]用超声方法测得的苯的振动-平动(V-T)传能速率(42.5 ns atm^[12], 50 ns atm^[13], 51 ns atm^[14])与按本文测得的 β_{d2} 值所换算的弛豫速率 $p\tau = 59 \text{ ns atm}$ 相当一致($\tau = 1/\beta$, 为弛豫时间)。所以 K_{d2} 应是这些能级的 V-T 弛豫速率。而表 1 所列的 K_{d1} , 它具有一般的 V-V 传能速率常数的量级, 相当于几十次气动力碰撞。至于 6₂16₂ 能级, 它位于较高能级位置($E_V = 2014 \text{ cm}^{-1}$), 它的 k_{d1} 和 k_{d2} 似属于二个不同的 V-V 传能过程的速率常数。

2. 我们还测定了上述 8 个振动能级的 $I(t)/I(0)$ 与 t 的变化关系。此处 $I(t)$ 和 $I(0)$ 分别是 t 时刻和红外激光作用前的紫外荧光强度。当各振动能级的布居处于波尔茨曼平衡时,

$$I(t)/I(0) = N(t)/N(0) = \exp(-E_V/kT_V)/\exp(-E_V/kT_0) = \exp[(1 - T_0/T_V)E_V/kT_0]$$

或

$$\ln[I(t)/I(0)] = (1 - T_0/T_V) E_V / kT_0 \quad (2)$$

式中 T_0 为红外激光作用前的振动温度, 取 $T_0 = 293\text{K}$; T_V 为 t 时刻的振动温度; k 为波尔茨曼常数; E_V 为被探测能级的能量 (cm^{-1})。由 (2) 式可知, 当振动能分布处于波尔茨曼平衡时, 将 $\ln[I(t)/I(0)]$ 对 E_V 作图, 应得一直线。由其斜率即可求得该体系在 t 时刻的振动温度 T_V 。图 5 是我们实验测得的结果。

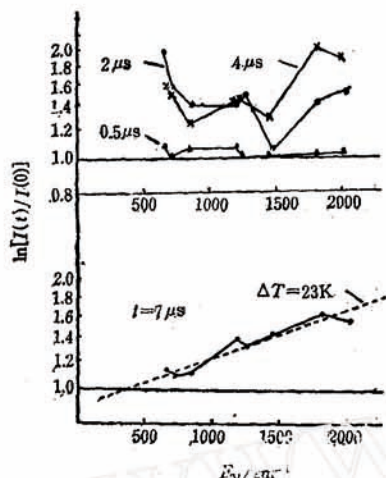


图 5 红外激光作用后不同时刻的 $\ln[I(t)/I(0)]$ 与 E_V 关系

Fig. 5 The relationship of $\ln \left(\frac{I(t)}{I(0)} \right)$ with E_V after CO_2 laser excitation $p = 0.54$ Torr.

从图 5 结果可以看到, 在 CO_2 激光激发后的前期几微秒时间内, 振动分布是处于非波尔茨曼分布, 而在 $7\mu\text{s}$ 左右, $\ln[I(t)/I(0)]$ 与 E_V 关系接近于一条斜线, 说明该体系经过振动能的再分布过程, 此时已趋近于一个新的波尔茨曼平衡状态。由图 5 的斜率可求得此时的 $T_V \approx 316\text{K}$, 约较初始温度上升 23K 。

图 5 及 Lyman^[9] 结果还表明, C_6H_6 被 CO_2 激光激发造成的振动非波尔茨曼分布, 以相当快的速率 ($p\tau \approx 5 \sim 7 \text{ns atm}$) 达到在较高温度的新的波尔茨曼平衡。这个弛豫过程主要是 V-V 传能过程, 它较上述的 V-T 弛豫速率约快 $7 \sim 10$ 倍。这样就构成以双指数衰减为特征的整个振动弛豫过程。

3. 从表 1 看到, 我们测定的 8 个能级的 V-V 弛豫速率常数 K_{d1} , 均在 $0.2 \sim 0.7 \times 10^6 \text{s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ 左右, 与 Lyman 等^[9] 测定的 ν_1, ν_6 等 12 个振动能级的弛豫速率很接近。但与 Knight^[8] 测定的值 ($4 \times 10^7 \text{s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$) 相差很大。例如我们测定的 $6_2 16_2$ 能级 ($E_V = 2014 \text{cm}^{-1}$) 与 Knight 研究的 $5_2 30_2$ ($E_V = 2036 \text{cm}^{-1}$) 能级位置相近, 但弛豫速率较他们的测定值约低一个数量级。综合我们和 Lyman 等 20 个电子基态振动能级的实验结果, 我们认为 Knight 提出的“电子基态的振动弛豫具有与电子激发态一样大速率是芳香族分子的固有特性”的论点是值得怀疑的。

结 语

对前人未曾研究过的苯的 $10_1, 4_1, 11_1, 16_3$ 等 8 个电子基态的振动能级的弛豫过程进行了研究, 它们的 V-V 弛豫速率均在 $0.2 \sim 0.7 \mu\text{s}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ 范围, 与 Lyman^[9] 等对 12 个振动能级测定的结果相近, 均较苯的电子激发态上的振动弛豫速率慢约一个数量级。Knight^[8] 认为电子基态与电子激发态具有同样的振动弛豫速率的观点是值得商榷的。

参 考 文 献

- [1] Parmenter, C.S., *J.Phys.Chem.*, 1982, 86, 1735.
[2] Parmenter, C.S.and Tang, K.Y., *Chem.Phys.*, 1978, 27, 127.
[3] Atkinson, G.H., Parmenter, C.S.and Tang, K.Y., *J.Chem.Phys.*, 1979, 71, 68.
[4] Chernoff, D.A.and Rice, S.A., *J.Chem.Phys.*, 1979, 70, 2521.
[5] Vandersall, M., Chernoff, D.A.and Rice, S.A., *J.Chem.Phys.*, 1981, 74, 4888.
[6] Rice, S.A., "Adv.In Chem.Phys." 1981, 237.
[7] McDonald, D.B.and Rice, S.A., *J.Chem.Phys.*, 1981, 74, 4907.
[8] Lawrance, W.D.and Knight, Alan.E.W., *J.Chem.Phys.*, 1982, 77, 570.
[9] Lympmann, J.L.and Welge, K.H., *J.Chem.Phys.*, 1981, 74, 6817.
[10] Lambert, J.D., "Vibrational and Rotational Relaxation in Gases", Oxford, 1977.
[11] Cottrell, T.L.and McCoubrey, J.C., "Molecular Energy Transfer in Gases", Butterworths, London, 1961.
[12] Beste, K.W., *Acoustica*, 1975, 53, 124.
[13] Cheng, L.M., *J.Chem.Phys.*, 1951, 19, 693.
[14] Rao, T.S.and Srinivasachari, E., *Indian J.Pure Appl.Phys.*, 1968, 6, 322.

IR-UV DOUBLE RESONANCE STUDIES OF THE SINGLE VIBRATIONAL LEVEL RELAXATION OF BENZENE

Zhao Hong Li Li* Chen Xirong

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The relaxation rates of the $\nu_{10}, \nu_{11}, 3\nu_{16}$ and ν_4 eight single vibrational levels of benzene have been studied by using IR-UV double resonance technique for the first time. The relaxation processes for these eight vibrational levels all exhibit a feature of two exponential decay, which correspond to the V-V and V-T energy relaxation process respectively. As an example the values of k_{V-V} and k_{V-T} for $16_1 10_1$ level are $0.59 \pm 0.05 \mu s^{-1} Torr^{-1}$ and $0.023 \pm 0.003 \mu s^{-1} Torr^{-1}$ respectively.