

在振动激发的有机分子中碰撞诱导的能量转移

J. D. Chen, W. B. Gao, Y. Q. Shen

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

J. Häger, W. Krieger, H. Walther

(德意志联邦共和国, 马-普量子光学研究所, 加欣)

激光感生红外荧光已成为一种研究碰撞诱导分子弛豫过程的重要手段。它已对了解双原子与较小的有机分子中的这些过程作出了很大的贡献。本课题组把弛豫的测量推广到乙烯氧化物 C_2H_4O 和环丙烷 (C_3H_6), 研究表明它们的弛豫行为符合另一些有机分子如 CH_4 、 C_2H_4 和卤代甲烷的模型。

C_3H_6 有十四个基频振动模, C_2H_4O 有十五个基频振模。它们分别列于能量为 $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 和 $700\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 的不同的组中。实验是把光学参量振荡器(脉冲能量 $\sim 4\mu\text{J}$ 、脉宽 $\sim 70\text{ns}$) 的辐射调到 3000cm^{-1} 附近的 CH 伸缩振动, 然后再聚焦到充有待测气体的多次反射的荧光池, 用液氮冷却的 Ge: Hg 探测器检测发射的红外荧光随时间的变化关系。信号经放大由瞬态数字读出机记录, 用多道分析器平均, 再贮存在计算机中作进一步计算。体系总的上升时间约 $1\mu\text{s}$ 。

在不同的光谱区观察激光感生荧光, C_2H_4O 为 11.3 和 $7.9\mu\text{m}$, C_3H_6 为 11.6 和 $7.9\mu\text{m}$ 。荧光曲线以指数形式拟合, 其时间常数就给出了相应能级的布居和消布居的信息。用这些信息就有可能推导我们所研究的两个分子振动弛豫的简单模型。在气体运动碰撞过程中, 乙烯氧化物布居和消布居速率的实验结果表明: 在 CH 伸缩振动激发后, 观察到很快的能量转移 (< 15 次碰撞), 变成一些较低的基频振动。这可能是由于能量先近共振地转移到组频模, 然后再近共振地衰变成它们的组成模。

在一些较低的基频模很快地布居后, 我们观察到在一段时间(相当约 40 次碰撞)内这些能级的平衡, 因转移成平动能能量失配较大 ($\sim kT$), 所以它比前一过程慢。最后, 平衡的能量级通过 2200 次碰撞靠 $V-T/R$ 过程经最低振动模回到振动的基态。对 C_2H_4 和 C_3H_6 也发现了类似的弛豫行为, 它们的振动能级结构与 C_2H_4O 明显相似。