

红外-紫外双共振研究 C_6F_6 的振动弛豫

陈锡荣 李 黎 孙发信 葛树杰 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

直至 1981 年, L. S. Vasilenko 等采用红外-红外双共振光谱才首次测定振动激发的 C_6F_6 在 He 和 C_6F_6 中的脱活速率。本文是利用红外-紫外双共振技术研究 C_6F_6 振动脱活过程, 得到一些新结果。

C_6F_6 被 TEA CO_2 的 $P(44)$ 或 $P(42)$ 激光激发至振动激发态。在室温下, C_6F_6 蒸气在大于 2800 Å 谱区无紫外吸收谱。在 CO_2 激光激发后, 在 2800 Å 附近逐渐出现吸收谱带。此谱带被认为是基于低位振动能级的跃迁。本实验室将它作为振动弛豫的终态而用氙灯在 2800 ± 22 Å 处监测之。此紫外光束通过气样池后由 1P28 光电倍增管接收, 此信号可在记忆示波器上显示或送至 PAR162/165 型数据平均器处理。

由于平动温度冷却很慢, 将其忽略后, 振动弛豫速率可由下式近似地表示:

$$I = I_{\infty}[1 - \exp(-\beta t)]$$

此处, I 和 I_{∞} 分别是 t 时刻的讯号幅度和最大信号幅度; β 是在压力 P 时的振动弛豫速率; t 是激光触发后的时间。

C_6F_6 蒸气在 $C_6F_6 + M$ 混合物中的弛豫速率可由 $\beta = K_{C_6F_6}P_{C_6F_6} + K_M P_M$ 来表述。M 代表 O_2 、 CO_2 、Ar、 H_2 等气体; K_M 和 $K_{C_6F_6}$ 分别代表 M 和 C_6F_6 对振动激发态 C_6F_6 的弛豫速率常数; $P_{C_6F_6}$ 和 P_M 分别是 C_6F_6 和 M 的分压。

实验所得 β 与 P_{CO_2} 的斜率和截距是在计算机上以最小二乘方法拟合的。

利用此法, 我们首次测到 O_2 、 CO_2 、Ar、 H_2 等对振动激发 C_6F_6 的脱活速率常数。例如, $K_{O_2} = (3.6 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$; $K_{CO_2} = (7.1 \pm 0.8) \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$; $K_{C_6F_6} = (0.4 \pm 0.15) \times 10^6 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ 。由 $K_{C_6F_6}$ 值可推算出 $Z_{10} = 47$ 。(Z_{10} 是 V-T 转移一个最低频率 ν_{\min} 的量子所要求的碰撞数)。此值与 Lambert-Salter 经验关系值 $Z_{10} = 36$ 相当符合。

由实验结果, 我们得到如下结论:

(1) 在所研究的激光波长范围内, $O_2(^3\Sigma_g^-)$ 的产率约为 10%。当激光波长由 279nm 降至 270nm 时, 此产率约增加 1~2%。

(2) C_6F_6 的振动态分布近似地服从 Boltzmann 分布。