

乙烯红外多光子激发诱导之汞荧光

徐帼英 盛六四

(中国科技大学近代化学系)

本文是继“乙烯红外多光子激发诱导之钠荧光”之后的一个工作，在考察了 MPE 的分子与第一激发态能量远低于分子离解能的原子间的能量转移的基础上，进一步考察 MPE 的分子与第一激发态能量高于分子离解能的原子间的能量转移，旨在用实验方法研究 MPE、MPD 机制中有关“分子可以吸收大于离解能的光子能量，达到高振动激发”的假设。诚然，考察如此高振动激发的分子与原子间的能量转移本身就是一个极有意义的新课题。

实验用 TEA CO₂ 激光辐照乙烯与汞蒸气的混合物，激光能量约 1.5J/pulses。在与激光垂直的方向用光电倍增管接收荧光信号，光电倍增管前加一个干涉滤光片，其中心波长为 2533 Å。当混合物中 P_{C₂H₄} > 15 Torr, P_{Hg} ~ 10 Torr 时，激光辐照下被接收的较强波长约为 2537 Å 的荧光信号。作为对比，保持其它条件不变，仅降低乙烯压力，甚至为 0，或者仅使 P_{Hg} = 0，均未接收到荧光信号。

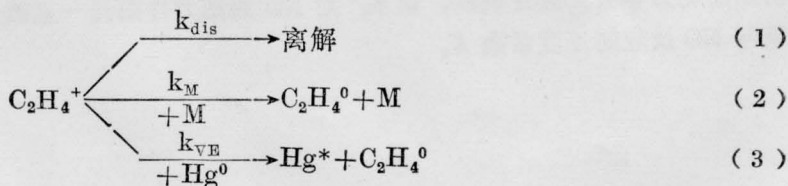
汞荧光信号的时间特性可近似地用一个双指数衰减的函数来表示

$$I(t) = A(e^{-0.144t} - e^{-0.376t})$$

现分析汞荧光产生的机制。Hg(³P₁)态在基态以上 39412 cm⁻¹，C₂H₄ 的离解能为 35126 cm⁻¹。汞(³P₁)态——基态辐射跃迁的光子能量比 C₂H₄ 的离解能约高五个 CO₂ 激光光子的能量。在我们讨论乙烯红外多光子激发诱导钠荧光的机制时，我们并不能完全排斥乙烯离解碎片 C₂ 与 Na 原子通过 E-E 转移造成钠荧光发射的可能性，而这里我们可以肯定地指出，Hg(³P₁) 不是 C₂* 激发的。这是因为 C₂* 自发辐射的光子能量远小于 Hg(³P₁) 态的能量。至于乙烯离解碎片的次级反应也很难生成储能高达 39412 cm⁻¹ 的产物。这样，我们自然就回到此时体系中最主要的、也是数量最大的激发态物质——振动激发的乙烯分子。那些能量高于离解能的分子就可能通过 V-E 转移产生激发态的汞原子，造成汞荧光的发射。

所以上述实验结果使我们相信有关 MPE 过程中存在储能高于离解能的高振动激发分子的假设，并且进一步分析表明，这种高振动激发的乙烯分子与汞原子之间的振动能级的能量转移是导致汞荧光发射的原因。

MPE 产生的高振动激发的乙烯分子将发生下面的主要反应：



较强荧光信号的出现意味着 (3) 和 (1) 是可以匹敌的。即 $k_{\text{VE}}[\text{C}_2\text{H}_4^+][\text{Hg}^0] \sim k_{\text{dis}}[\text{C}_2\text{H}_4^+]$ RRKM 理论计算结果 $k_{\text{dis}}: 10^9 \sim 10^8 \text{sec}^{-1}$ ，实验中 $[\text{Hg}^0] \sim 10 \text{Torr}$ 。所以 $k_{\text{VE}} \sim 10^8 \sim 10^7 \text{sec}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ ，即气动截面。