

用激光诱发荧光的方法研究 CClF 和 C₂ 自由基的时间特性

王培南 万新农 孙送麓 李富铭
(复旦大学物理系)

提 要

用激光诱发荧光的方法研究了单支线 TEA CO₂ 激光解离 CCl₃F 所产生的 CClF 和 C₂ 自由基的电子激发态辐射寿命及自由基浓度的时间特性。

一、引 言

用激光诱发荧光方法研究光解过程和探测光解产物非常方便而且极为灵敏。特别是对一些已经了解其特征光谱的较小的自由基,例如双原子或三原子自由基,通过激发它们的某一个振转能级,可以了解处于这个振转能级的自由基的许多重要信息。而且,由于只激发这一部分特定的自由基,对其他成分不会发生影响,保证了探测结果的可靠性。此外,还可以用激光诱发荧光的方法来研究光解中间产物的时间特性。因此,激光诱发荧光的方法已被广泛地应用于研究红外多光子解离的动力学过程和自由基化学,获得了许多用其他方法无法得到的结果。

本文采用染料激光诱发荧光的方法,研究了 CClF 和 C₂ 自由基的时间特性。CClF 和 C₂ 自由基是由 CCl₃F 分子红外多光子解离得到的。通过改变样品 CCl₃F 的气压,测量并计算了自由基电子激发态的辐射寿命;通过改变染料激光的延迟时间,研究了解离过程中自由基浓度随时间的变化。

二、实 验

染料激光诱发荧光的实验装置方框图如图 1 所示。用单支线 TEA CO₂ 激光对 CCl₃F 进行光解。将染料激光会聚到 CCl₃F 的解离区域以产生诱发荧光。荧光信号经 250 mm 凹面光栅单色仪后由光电倍增管接收,然后送入示波器进行观测。用分束 CO₂ 激光触发 N₂ 激光器实现染料激光和 CO₂ 激光的同步。改变 N₂ 激光器球隙的充气气压以及球隙电极的极间距离,可以调节染料激光相对于 CO₂ 激光的延迟时间。由于 N₂ 激光器触发放电的不稳定,因此,即使球隙气压和电极间距保持不变,延迟时间仍有较大的涨落。为了减少对延迟时间的测量误差。我们将从样品池透射的 CO₂ 激光用光子牵引探测器接收后送入示波器

作为触发信号,并直接在示波器上读出诱发荧光信号的延迟时间,取以某一延迟时间为中心的一个区间来进行取舍。为了克服 N₂ 激光器输出能量的不稳定性,采用了多次测量取平均的方法。实验中, N₂ 激光输出每 10 次累加能量之间的涨落小于 10%。

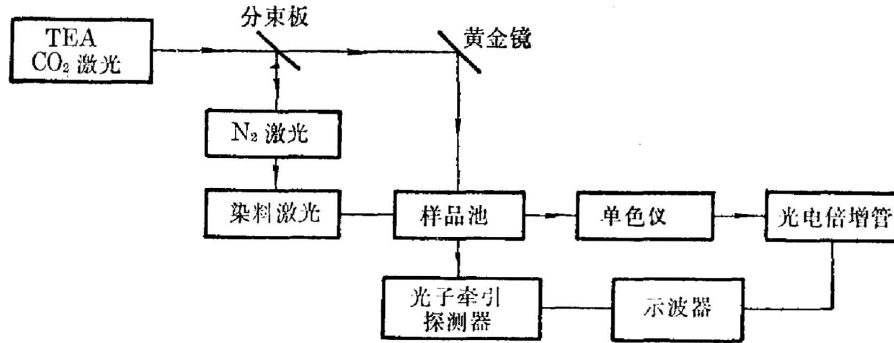


图 1 染料激光诱发荧光实验装置方框图

Fig. 1 Block diagram of the experimental apparatus for detection of LIF

关于实验装置和实验方法的细节已在早先的文章^[1]中进行过详细的介绍。简而言之, CClF 自由基的诱发荧光用宽带染料激光泵浦而产生的,其染料为 PBD 的甲苯溶液(浓度 $5 \times 10^{-3} M$),激光输出的中心波长为 3650 \AA ,线宽 $\sim 100 \text{ \AA}$,正好对应 CClF 自由基 $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ 电子跃迁吸收带的中央部分。本文实验中对 C₂ 自由基的探测方法和 CClF 相同,但是用来泵浦 C₂ 自由基的染料激光器是用望远镜扩束、用光栅调谐的 H_{ans}ch 型染料激光器,其染料为取代氨基香豆素 481 的乙醇溶液(浓度 $5 \times 10^{-3} M$),用 N₂ 激光横向泵浦。实验中,染料激光的使用波长为 5165 \AA ,线宽 $\sim 0.2 \text{ \AA}$,对应 C₂ 自由基 Swan 带 ($a^3\Pi_u - d^3\Pi_g$) 的 (0, 0) 跃迁;染料激光脉宽 $\sim 5 \text{ ns}$,平均输出能量为 $38 \mu\text{J/pulse}$ 。

当我们用对应 C₂ Swan 带 (0, 0) 跃迁的 5165 \AA 的染料激光进行泵浦时,可在 5165 \AA 和 5635 \AA 波长处观察到明显的诱发荧光脉冲,它们分别对应 C₂ 自由基 Swan 带的 (0, 0) 跃迁和 (0, 2) 跃迁,前者较后者更强些。诱发荧光的脉冲波形和 CClF 相似^[1],也是在一个自发荧光的基底上有一个很强的诱发荧光脉冲。当 CCl₃F 的气压为 20 Torr, CO₂ 单支线激光能量为 0.6 J/pulse ,染料激光的延迟时间为 350 ns 时,测得的 C₂ 自由基的诱发荧光光强可达自发荧光光强的 80 倍。

进行光解的样品池直接与高真空系统连接,这样不仅可保证样品的纯度,而且可以很方便地调节样品气压。

三、结果与讨论

1. CClF 和 C₂ 自由基电子激发态的辐射寿命

在激光诱发荧光的实验中,如果泵浦激光的脉宽比激发态的寿命小得多,则诱发荧光脉冲的衰减时间主要由激发态本身的消激发速率所决定。激发态的消激发是通过碰撞转移和辐射跃迁这样两个途径实现的,不同样品气压引起的碰撞转移速率的不同,将直接导致激发态衰减时间的变化,因此,根据诱发荧光衰减时间(即激发态寿命 τ)随气压的变化可以确定

激发态的辐射寿命。

激发态的消激发速率由下式给出^[2]：

$$dN^*/dt = -N^*/\tau_{\text{辐}} - \alpha p N^*, \quad (1)$$

其中 N^* 是激发态自由基的浓度, $\tau_{\text{辐}}$ 是自由基的激发态辐射寿命, α 是淬灭常数, p 是样品气压。由 (1) 式可得：

$$N^* \propto \exp[-(1/\tau_{\text{辐}} + \alpha p)t], \quad (2)$$

因此, 寿命 τ 与气压 p 的关系为：

$$\tau(p) = \tau_{\text{辐}} / (1 + \alpha p \tau_{\text{辐}})。 \quad (3)$$

这样, 就可以由 $\tau(p)$ 的实验结果来确定淬灭常数 α 和激发态的辐射寿命 $\tau_{\text{辐}}$ 。

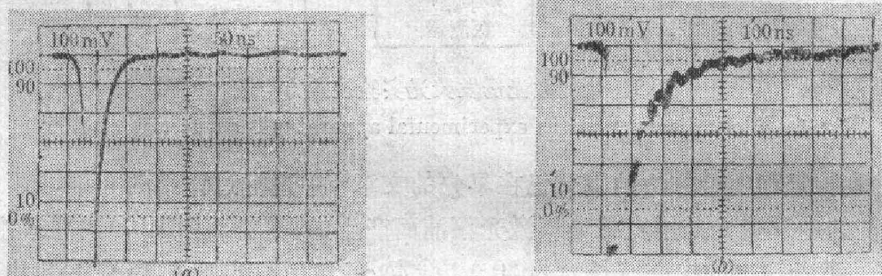


图 2 不同样品气压下得到的 CClF 自由基的诱发荧光脉冲波形
Fig. 2 The LIF pulses of CClF radicals in different pressures

在实验中, 当 CCl_3F 的气压改变时, 可以观察到诱发荧光的脉冲宽度也发生了变化, 随着气压的减小, 脉宽显著增大。图 2 是 CCl_3F 的气压分别为 2 Torr 和 0.2 Torr 时 CClF 自由基的诱发荧光脉冲波形, 可以看到在 0.2 Torr 的气压时脉宽要大得多。

图 3 的 (a) 和 (b) 分别为处于电子激发态的 $\tilde{A}\text{CClF}$ 和 $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ 的寿命 $\tau(p)$ 的实验

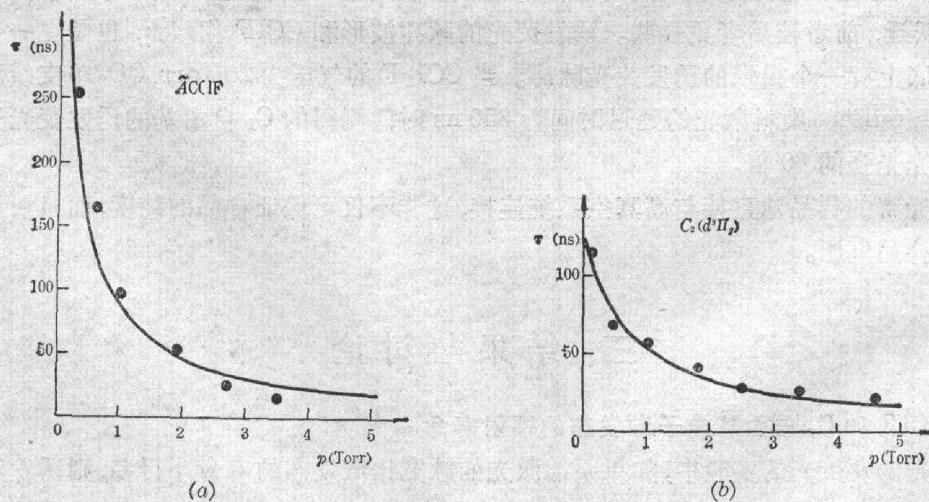


图 3 自由基电子激发态寿命 τ 与 CCl_3F 气压 p 的关系。图中曲线是计算机拟合的结果
Fig. 3 Lifetime of radical in the electronic excited state as a function of the pressure of CCl_3F . The dotted curve is the result fitted by computer

结果。由于用来泵浦自由基的染料激光脉宽仅 5 ns, 因此可以忽略其对寿命 τ 的影响。根据 (3) 式, 如果能够测得精确的 $\tau(p)$, 则只需两点便可求得 τ_{eff} 和 α , 但由于在我们的实验中是直接示波器上读出时间的, 测量误差较大, 因此我们测量了多点 $\tau(p)$, 然后用计算机根据 (3) 式进行拟合, 以减小测量引起的误差。图中的曲线即根据实验结果按 (3) 式用计算机拟合而得到的 $\tau(p)$ 曲线。由拟合结果可知 $\tilde{A}\text{CClF}$ 和 $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ 的辐射寿命分别为 634 ns 和 128 ns, 这两个结果与其它实验所得到的结果^[2~5]符合得很好。文献[3, 4]中 $\tilde{A}\text{CClF}$ 的辐射寿命为 $(700 \pm 10)\text{ns}$ 和 $(644 \pm 10)\text{ns}$; 文献[2, 5]中 $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$ 的辐射寿命为 $(115 \pm 10)\text{ns}$ 和 $(120 \pm 10)\text{ns}$ 。上述这些结果也都是用激光诱发荧光的方法得到的。由文献[5]的结论, 电子激发态的辐射寿命与其振转能级是无关的。

2. 自由基浓度的时间特性

在多原子分子红外光解的过程中, 自由基诱发荧光的强度反映了处于下能级的自由基的浓度。在实验中, 当增加 N₂ 激光的电压以增强染料激光脉冲的输出能量时, 激光诱发荧光的强度保持不变。也就是说, 染料激光的强度足以使自由基的吸收达到饱和。在这样的条件下, 诱发荧光的强度与处于下能级的自由基在激发瞬时的浓度成正比。因此, 通过改变染料激光相对于 CO₂ 激光的延迟时间, 可以测得自由基浓度随时间的变化。

图 4 是 C₂ 自由基不同时间延迟的诱发荧光脉冲的示波器照片, 照片经两次曝光得到。从图 4 可以看到, 对于不同的延迟时间, 诱发荧光的强度是各异的。这说明 C₂(*a*³ Π_u) 的浓度是随时间而变化的。

图 5 是 CClF 和 C₂ 自由基的诱发荧光强度随时间变化的曲线, 其中 T_d 是诱发荧光相对于 CO₂ 激光的延迟时间, $T_d=0$ 表示 CO₂ 激光脉冲的起始时刻。

由图 5(a) 可见, CClF 的诱发荧光光强从 0 增加到极大有一个 ~ 200 ns 的上升时间 [这个上升时间是指诱发荧光强度达到极大的 $(1-1/e)$ 所需的时间], 这个上升时间比 CO₂ 激光的主峰的脉宽 150 ns 更长一些, 可能是 CO₂ 激光的尾部以及分子间的碰撞对解离所起的作用。

从图 5(b) 可见, C₂ 的形成相对于 CO₂ 激光的起始时刻有一个较大的延迟, 这是由于 C₂ 不能直接由 CCl₃F 的解离得到, 而必须经过产物之间的反应才能形成。

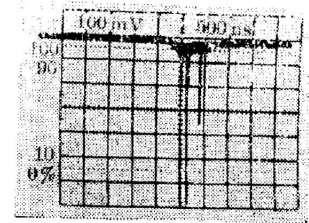


图 4 C₂ 的不同时间延迟的诱发荧光脉冲。照片经两次曝光得到。CCl₃F 气压 20 Torr

Fig. 4 The LIF pulses of C₂ corresponding to different delay times. The film was exposed twice. The CCl₃F pressure was 20 Torr

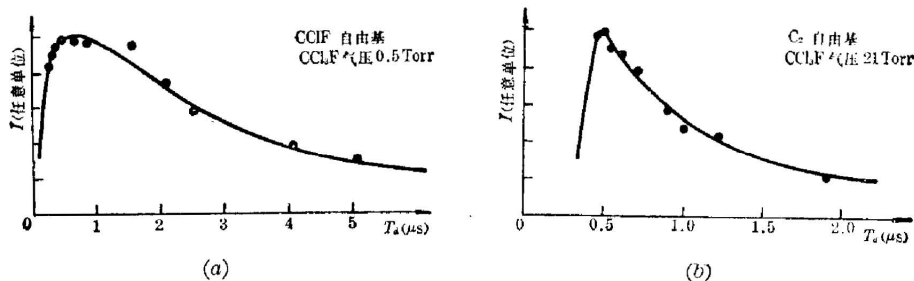


图 5 自由基诱发荧光强度随时间的变化。CO₂ 激光能量 0.5 J/pulse

Fig. 5 Time dependence of the LIF intensity. The CO₂ laser energy was 0.5 J/pulse

对图 5 中的曲线, 尽管我们不能确定实际衰减是怎样偏离指数衰减的, 但是仍然可以以自由基浓度由极大衰减到 $1/e$ 所需的时间作为其浓度衰减的特征时间。从图 5 可以看到 $\tilde{X}CClF$ 的浓度以特征时间 $3.2 \mu s$ 衰减, 而 $C_2(a^3\Pi_u)$ 的浓度以特征时间 $860 ns$ 衰减。对处于电子基态的 $CClF$ 来说, 浓度的衰减可以看作是自由基本身的淬灭; 而对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 来说, 因为它本身并不处于电子基态, 因此它的浓度的衰减可以看作既包含有自由基本身的淬灭, 还包含有自由基向电子基态的跃迁。

四、结 论

采用染料激光诱发荧光的方法是简便而有效的。通过改变样品气压来测量 CCl_3F 红外光解所得到的 $CClF$ 和 C_2 自由基的电子激发态辐射寿命。实验测得的 $\tilde{X}CClF$ 和 $C_2(a^3\Pi_g)$ 的辐射寿命分别为 $634 ns$ 和 $128 ns$ 。通过改变 N_2 激光相对于 TEA CO_2 激光的延迟时间来研究自由基浓度随时间的变化, 并讨论了 $CClF$ 和 C_2 之间的差异。

参 考 文 献

- [1] 王培南, 万新农等; 《光学学报》, 1983, **3**, No. 9 (Dec), 774.
- [2] N. V. Chekalin, V. S. Dolzhikov *et al.*; *Appl. Phys.*, 1977, **12**, No. 2 (Feb), 191.
- [3] S. E. Bialkowski, D. S. King *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, No. 10 (5 Nov), 4010.
- [4] R. E. Huie, N. J. T. Long *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **51**, No. 2 (Oct), 197.
- [5] T. Tatarczyk, E. H. Fink *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **40**, No. 1 (May), 1.

Study on temporal characteristics of $CClF$ and C_2 radicals by laser induced fluorescence

WANG PEINAN WAN XINNONG SUN DIECHI AND LI FUMING

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 29 April 1983, revised 18 July 1983)

Abstract

The radiative lifetimes of electronic excited states and the temporal characteristics of concentrations of $CClF$ and C_2 radicals, which were produced by dissociation of CCl_3F using a TEA CO_2 laser, were studied with the method of laser induced fluorescence (LIF).