

# 红外-紫外光学双共振研究 $C_6F_6$ 的振动弛豫\*

陈锡荣 李 黎 孙发信 张存浩  
(中国科学院大连化学物理研究所)

## 提 要

采用红外-紫外光学双共振技术,首次测得六种碰撞伙伴对振动激发  $C_6F_6$  分子的脱活速率常数,例如,  $K_{O_2} = (8.8 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ ,  $K_{CO_2} = (7.1 \pm 0.8) \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ ,  $K_{Xe} = (2.9 \pm 0.47) \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ .  $C_6F_6$  的自弛豫速率常数的测定值  $K_{C_6F_6} = (0.4 \pm 0.15) \times 10^6 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ , 与 Lambert-Salter 经验关系值相当符合。

## 一、引 言

S. Speiser 和 E. Grunwald<sup>[1]</sup> 采用红外-紫外双共振技术,以紫外吸收光谱来监测热带而得到  $C_6F_6$  的振动能再分布的时间。由于在振动能级上被红外激光泵浦而增加的布居是瞬时地完成的,而反映热带布居的紫外吸收率的变化是滞后于  $C_6F_6$  分子所吸收的激光能量的变化。这个滞后时间被认为是振动能的再分布时间。但可惜的是,他们没有报道这些被激光激发的初始振动能级的振动弛豫速率常数。1981年, L. S. Vasilenko 等<sup>[2]</sup> 采用红外-红外双共振研究了  $C_6F_6$  的振动弛豫过程,但他们只测定了  $C_6F_6$  在 He 中的振动弛豫速率常数。

本文是用红外-紫外双共振技术来研究  $C_6F_6$  的振动弛豫过程。首次测定到  $CO_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $Xe$ 、 $Ar$  等气体对  $C_6F_6$  的振动脱活速率常数。

## 二、实验方法

图1是实验装置示意图,  $C_6F_6$  蒸气被 TEA  $CO_2$  激光的  $P(44)$  或  $P(42)$  谱线振动激发。TEA  $CO_2$  激光器用一个 120 线/mm 的光栅调谐,  $P(42)$  单线输出的激光能量为 0.7 J 左右,激光脉宽为 100~200 ns 左右。红外/紫外吸收池是长 32 cm、直径 2.5 cm 的玻璃管。两端的窗口分别是  $BaF_2$  和石英。紫外光源是氙灯,它的紫外光束与红外激光束同轴地通过气体吸收池,经过  $2800 \pm 22 \text{ \AA}$  的干涉滤光片后,用 1P28 光电倍增管探测紫外讯号,然后在记忆示波器或 PAR 162/165 型 Boxcar 数据平均器——记录器上显示并记录。

$C_6F_6$  样品使用前在真空系统脱气纯化,纯度为 99.5%。激光照射前后的红外光谱分析表明,没有化学反应产生。

收稿日期: 1983年11月16日; 收到修改稿日期: 1984年5月7日

\* 本文曾在 '83 ICL(中国,广州)上宣读。

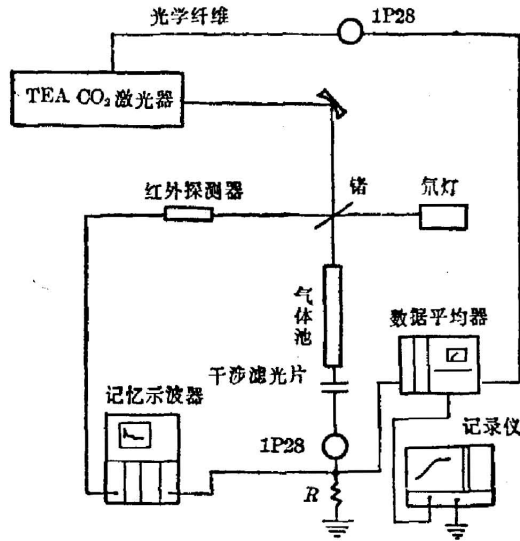


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set up

### 三、实验结果和讨论

首先, 我们用紫外分光光度计和 Jarrell-Ash 82-487 型单色仪研究了  $C_6F_6$  被  $CO_2$  激

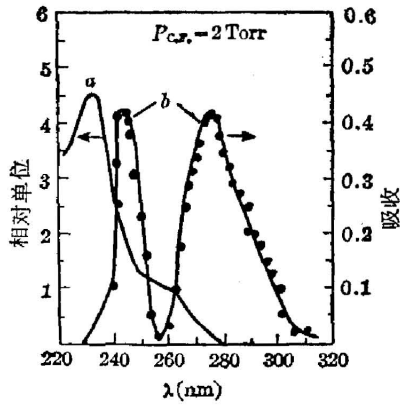


图 2 (a)  $C_6F_6$  蒸气室温下的电子吸收光谱, (b) 受  $CO_2$  激光激发后,  $C_6F_6$  的瞬态 UV 吸收光谱

Fig. 2 (a) Electronic absorption spectrum of  $C_6F_6$  vapor at room temperature, (b) Transient UV absorption spectrum of  $C_6F_6$  following  $CO_2$  laser excitation

光照射前后的紫外吸收光谱, 示于图 2。可以看到, 在激光照射前, 在长于  $2800 \text{ \AA}$  的紫外区, 并无吸收光谱。但当  $C_6F_6$  被 TEA  $CO_2$  激光照射后, 出现两个新的吸收带, 示于图 2(b)。其中位于  $247 \text{ nm}$  的吸收峰, 大致相当于  $C_6F_6$  室温光谱的  $232 \text{ nm}$  处的吸收峰的“红移”, 可能是电子基态  $^1A_{1g}$  的振动激发能级到电子激发态  $^1B_{1u}$  的跃迁<sup>[1]</sup>。另一个吸收带的峰值在  $278 \text{ nm}$  附近, 相当于室温下  $254 \text{ nm}$  吸收峰的“红移”, 可能是  $^1A_{1g}$  的振动激发能级到  $^1B_{2u}$  的跃迁<sup>[1]</sup>。

Speiser 等<sup>[1]</sup>估计这两个吸收峰相对于  $C_6F_6$  的 0-0 带约红移  $450 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ , 与电子基态的  $e_{20}\nu_{17}$  振动模的基频 ( $445 \text{ cm}^{-1}$ ) 相当。因此,  $e_{20}\nu_{17}$  模的振动能级可能就是此紫外吸收带的起始能级, 我们是用氙灯在  $2800 \pm 22 \text{ \AA}$  范围监测该振动能级的布居。图 3 是被 IR 激光照射后典型的紫外吸收信号。实验所用的激光能量密度为  $0.18 \text{ J/cm}^2$ 。样品池内平均每个  $C_6F_6$  分子吸收约 4~5 个红外光子。

由于  $C_6F_6$  分子是被瞬时激发到较高的振动能级的, 但图 3 的紫外吸收信号却呈现几微秒的上升时间。这说明被  $2800 \text{ \AA}$  光所监测的不是红外激光所激发的初始能级, 而是通过能

量传递所逐步布居的振动能级( $e_{2g}\nu_{17}$  模), 即能量转移过程的终态。这过程被反映在紫外吸收信号上, 就呈现几微秒的上升时间。随后, 由于被照射气体的平动温度增加而使  $e_{2g}\nu_{17}$  模的振动能级的布居增加, 直至与该振动能级借传能过程而增加的布居达到平衡, 这时, 紫外吸收信号就呈现一平稳段。最后, 由于平动温度缓慢冷却(ms 级), 该振动能级布居慢慢减少。于是紫外吸收信号也慢慢地降至初始水平, 如图 4 所示。

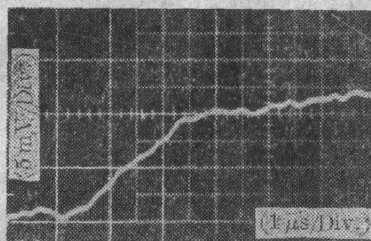


图 3  $CO_2$  激光的  $P(42)$  谱线激发后,  $C_6F_6$  UV 吸收信号的初始部分

Fig. 3 Initial portion of the UV absorption signal following  $C_6F_6$  (2 Torr) excitation by a  $P(42)$   $CO_2$  laser line

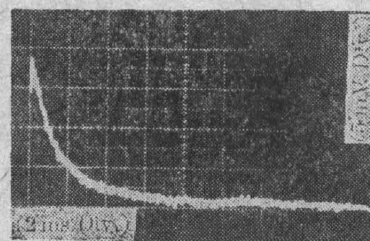


图 4  $CO_2$  激光  $P(42)$  谱线激发后,  $C_6F_6$  UV 吸收变化的全过程

Fig. 4 Overall process of the change in UV absorption following  $C_6F_6$  (2 Torr) excitation by a  $P(42)$   $CO_2$  laser line

所以, 上述的红外激光激励、振动弛豫、紫外探测等过程, 大致是一个准四能级的红外-紫外双共振过程。紫外光所监测的是振动弛豫过程的终态。我们可根据双分子速率方程, 利用紫外吸收信号的初始上升部分来计算振动弛豫速率。由于平动温度冷却是缓慢过程(ms 级), 故在几微秒的上升段作数据处理时可忽略其影响。于是, 弛豫速率可近似地用下式来描述:

$$I = I_0 [1 - \exp(-\beta t)],$$

式中,  $I$  是  $t$  时刻的吸收信号幅值;  $I_0$  是信号最大幅度;  $\beta$  是气压为  $P$  时的弛豫速率;  $t$  为红外激光触发后的时间。

在  $C_6F_6 + M$  混合气体中,  $C_6F_6$  蒸气的振动弛豫速率由下式表示:

$$\beta = K_{C_6F_6} P_{C_6F_6} + K_M P_M,$$

式中,  $M$  为各种碰撞对象;  $K_{C_6F_6}$  和  $K_M$  分别表示  $C_6F_6$  分子和  $M$  分子对振动激发态的  $C_6F_6$  的脱活速率常数;  $P_{C_6F_6}$  和  $P_M$  分别表示  $C_6F_6$  和  $M$  的分压。

图 5 表示  $\beta$  随  $CO_2$  分压 ( $P_{CO_2}$ ) 变化关系。图中直线是用计算机用最小二乘方法拟合的。由其斜率和截距, 可求出  $C_6F_6 + CO_2$  系统的振动弛豫速率常数  $K_{CO_2}$  和  $K_{C_6F_6}$ 。

表 1 各种碰撞伙伴对  $C_6F_6$  的振动弛豫速率常数

Table 1 Vibrational relaxation rate constants of  $C_6F_6$  by various collision partners

$M$	$M_M(\text{sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1})$	$P\tau(\mu\text{s} \cdot \text{Torr})$	$M$	$K_M(\text{sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1})$	$P\tau(\mu\text{s} \cdot \text{Torr})$
$H_2$	$(0.65 \pm 0.02) \times 10^4$	154	$CO_2$	$(0.7 \pm 0.08) \times 10^4$	143
$He$	$(0.52 \pm 0.13) \times 10^4$	192	$Ar$	$(1.1 \pm 0.32) \times 10^4$	91
$N_2$	$(0.78 \pm 0.2) \times 10^4$	128	$Xe$	$(2.9 \pm 0.47) \times 10^4$	35
$O_2$	$(0.88 \pm 0.04) \times 10^4$	114	$C_6F_6$	$(0.4 \pm 0.15) \times 10^6$	2.5

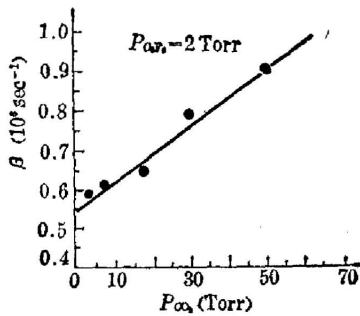


图5  $C_6F_6$  的弛豫速率与  $CO_2$  分压( $P_{CO_2}$ )的关系

Fig. 5 The relaxation rate of  $C_6F_6$  vs  $P_{CO_2}$

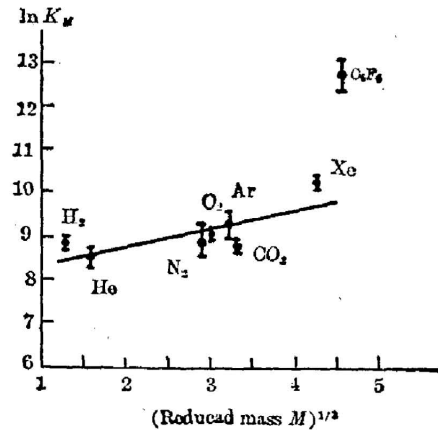


图6  $C_6F_6$  振动弛豫速率常数与各种碰撞伙伴的折合质量的立方根的关系

Fig. 6 Vibrational relaxation rate constants vs the reduced mass of various collision pairs

利用这种方法, 我们首先测定出  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ ,  $Xe$  等对振动激发态  $C_6F_6$  的弛豫速率常数列入表 1。

我们将表 1 的  $K_M$  取对数与各碰撞伙伴的折合质量的立方根  $\mu^{1/3}$  作图, 示于图 6。可以看到,  $C_6F_6$  的振动脱活速率大致与  $\mu^{1/3}$  成正比, 即这些过程是遵从 Landau-Teller 关系式。这说明  $H_2$ 、 $He$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $Ar$ 、 $Xe$  等对振动激发  $C_6F_6$  的脱活基本上是振动-平动的能量转移过程。但  $C_6F_6$  的自脱活速率常数  $K_{C_6F_6}$  未能满足 Landau-Teller 关系式, 它比其它  $K_M$  值约高两个数量级。这可能是由于  $C_6F_6$  的自脱活过程包含了振动-振动和振动-平动两种能量传递过程的总贡献所致。我们测定的  $K_{C_6F_6}$  值为  $(0.4 \pm 0.15) \times 10^6 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ , 与 Vasilenko 等<sup>[2]</sup>采用红外-红外双共振方法得到的  $K_{C_6F_6}$  值  $(1.1 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$  基本相符。按照 Corran 等<sup>[3]</sup>描述的方法, 我们可以从速率常数  $K_{C_6F_6}$  值推算出: 传递一个最低振动频率  $\nu_{\min}$  ( $C_6F_6$  分子为  $210 \text{ cm}^{-1}$ ) 的振动量子所需的分子碰撞数目  $Z_{10}$ 。我们的实验测定值  $Z_{10} = 47$ 。而从 Lambert-Salter 经验曲线<sup>[4]</sup>中得到的值  $Z_{LS} = 26$ , 两者相当一致。

参加本工作的还有葛树杰同志。本工作中的  $C_6F_6$  样品的红外光谱、质谱和气相色谱分析是由郭秀兰和钟曼英同志完成的, 在此表示深切的谢意。

### 参 考 文 献

- [1] S. Speiser and E. Grunwald; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **73**, 3 (Aug), 438~442.
- [2] L. S. Vasilenko, N. M. Dyuba, A. K. Petrov and N. N. Rubtsova; *Optics and Spectroscopy*, 1981, **51**, 1 (Jul), 64~65.
- [3] P. Corran, J. D. Lambert, R. Salter and B. Warburton, *Proc. Roy. Soc.*, 1958, **A244**, 212.
- [4] J. D. Lambert and R. Salter; *Proc. Roy. Soc.*, 1959, **A253**, (Nov), 277~288.

## IR-UV double resonance studies of vibrational relaxation of hexafluorobenzene\*

CHEN XIRONG LI LI SUN FAXIN AND ZHANG CUNHAO

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica*)

(Received 16 November 1983; revised 7 May 1984)

### Abstract

The deactivation rate constants by 6 different collision partners of vibrationally excited  $C_6F_6$  have been measured for the first time using an IR-UV double resonance technique, for example,  $K_{O_2} = (8.8 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ ,  $K_{CO_2} = (7.1 \pm 0.8) \times 10^3 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$  and  $K_{Xe} = (2.9 \pm 0.47) \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ . The measured value of  $K_{C_2F_6} = (0.4 \pm 0.15) \times 10^6 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$  agrees well with the Lambert-Salter empirical correlation.

\* The paper was presented at '83 ICL (Guangzhou, China).