

# 相干喇曼诱导甲烷 $V-T$ 弛豫过程

王乃光 郑殿东 杨石军 吴存恺

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 激光光谱实验室)

夏 宇 兴

(中国科学技术大学)

## 提 要

本文首次报道了用相干喇曼激光诱导红外荧光的方法, 研究多原子分子- $\text{CH}_4$  的振动能转移过程, 并测出  $\nu_4$  振动能级到平动能转移速率常数为:  $K_{\nu_4} = (8 \pm 1) \times 10^{-5}$ .

关键词: 相干喇曼诱导红外荧光, 振动能转移, 振动能弛豫, 甲烷。

## 一、引 言

本实验的主要目的是, 对人们尚未大量研究过的、尚未得到充分发展的一种分子能量弛豫的研究方法—喇曼激发诱导红外荧光法<sup>[1~3]</sup>, 作进一步的探讨。

1975年, S. H. Bauer 及其同事首次使用喇曼激发诱导红外荧光法作了  $\text{H}_2$ -CO 和  $\text{D}_2$ -CO 混合气体的实验<sup>[1]</sup>, 之后在 1977年, R. G. Hiller 和 J. K. Hancock 也用受激喇曼诱导红外荧光法作了小分子的弛豫研究<sup>[2]</sup>, 1978年, S. H. Bauer 及其合作者又首次作了相干喇曼散射诱导红外荧光的实验<sup>[3]</sup>。所有这些工作都限于双原子分子, 他们首先用喇曼激发同核双原子分子, 再以这些双原子分子作碰撞载体与其它分子碰撞激发别的分子的红外活性模式从而诱导红外荧光。但是他们都未能把喇曼激发诱导红外荧光的方法成功地运用于多原子分子。S. H. Bauer 来信讲前些年他力图把此法运用于多原子分子, 但是没有成功<sup>[4]</sup>。

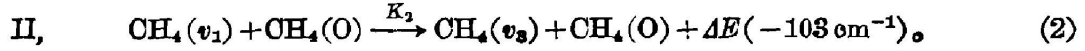
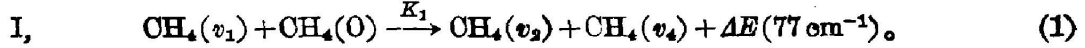
对于甲烷分子, 其红外光谱, 喇曼光谱以及能量弛豫, 人们都已作过研究<sup>[5~6]</sup>。其能量弛豫的研究, 一般都是用红外激光激发  $\nu_3$  模, 对于这种激发, 由于泵浦光本身的强噪声干扰, 人们既难以检测  $\nu_3$  模本身发出的荧光, 也无法获得  $\nu_3$  模与全对称振动模  $\nu_1$  之间的能量转移信息, 而对于用 SRS 或相干喇曼选择激发  $\nu_1$  振动模原则上可以解决这两个问题。我们首次用相干喇曼散射激发观测红外荧光的方法, 探测到了甲烷分子  $\nu_4$  能级新发出的荧光信号, 从而肯定此法可以运用于多原子分子。

## 二、甲烷分子振动能弛豫过程简述

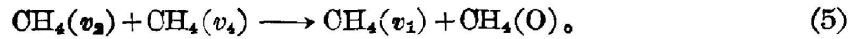
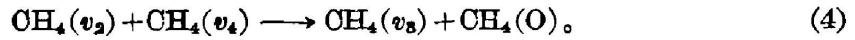
从文献[5, 8]对甲烷分子振动弛豫 SSH 理论计算结果可以明显地看出  $V-V$  能量转移

过程远远快于  $V-T/R$  的能量转移过程。因此, 可以把弛豫过程分为  $V-V$  转移和  $V-T$  转移两步进行。

甲烷分子的  $V-V$  能量转移过程主要通过下列两个途径进行<sup>[8]</sup>:

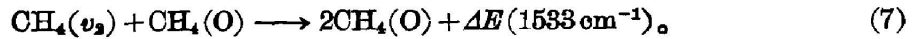
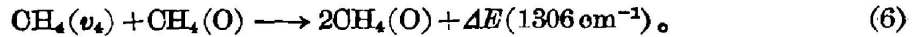


这里忽略了下面两个过程:



这两个过程之所以能忽略是由于  $v_2$  和  $v_4$  粒子数的布居比基态少得多。

在  $V-T$  的能量转移过程中是  $\text{CH}_4$  分子的  $v_4$  和  $v_2$  两振动模向平动能转移的过程, 具体的过程可以用下面的方程表示出:



在  $v_2$  和  $v_4$  之间存在快速  $V-V$  能量转移, 因此测得的  $V-T$  弛豫速率是  $v_2$  和  $v_4$  两振动模向平动能转移的加权平均, 其  $V-T$  能量转移速率常数定义为  $K_{V-T}$ , 其表达式为<sup>[8]</sup>:

$$K_{V-T} = (1 + \tau)^{-1} (K_{v_4} + \tau K_{v_2}). \quad (8)$$

这里,

$$\tau = g_{v_2}/g_{v_4} \exp[-h(v_2 - v_4)/KT],$$

由文献[8]从  $V-T$  能量转移理论计算出  $\tau = 0.23$ ,  $K_{v_4}/K_{v_2} = 0.2$ , 这样可以把等式(1)简化成:

$$K_{V-T} \approx K_{v_4}/(1 + \tau). \quad (9)$$

只要测出  $K_{V-T}$  从(9)式可以推算出  $K_{v_4}$ 。

### 三、实验和结果

实验的方框图表示在图1上。YAG激光经KDP倍频, 再经  $1.06 \mu\text{m}$  全反滤光片得到  $50 \text{ mJ } 10 \text{ ns}$  脉宽的激光, 再经透镜会聚到第一个喇曼池中, 池里甲烷气的压力为  $6 \text{ atm}$ 。这样可以产生与  $V_1$  振动模相应的受激喇曼 Stokes 辐射  $\lambda = 0.68 \mu\text{m}$ , 这是用后面的 OSA 系统检测出的。然后再把它连同穿过第一个喇曼池的  $0.53 \mu\text{m}$  的泵浦光一起用透镜聚焦到第二个喇曼池中, 这个池子也充有  $\text{CH}_4$  气, 但是压力比第一个池子要低, 并且改变它的压力。由于两色光的频差正好也是第二个池中  $\text{CH}_4 v_1$  的振动频率, 这样  $v_1$  的喇曼模就被这两色相干光所激发。  $v_1$  模激发后由前面分析的  $V-V$  振

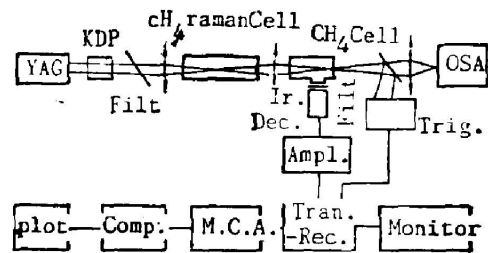


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

动模转移过程,使  $v_4$  模得到粒子数布居,由于  $v_4$  是红外活性模,它的红外荧光是  $7.7 \mu\text{m}$ ,所以用透过波长为  $7.9 \mu\text{m}$ ,通带宽度为  $1.2 \mu\text{m}$  的红外滤光片和 TeCdHg 探测器可以有效地单独探测这一荧光。在 TeCdHg 探测器后面接  $40 \times 100$  的放大器,然后再送到瞬态记录仪,它再把已转换的数字信号送到多道平均器进行积分,积分出的信号再送到计算机进行拟合最后经绘图仪画出  $v_4$  模红外荧光的衰减时间曲线,分别在第二个喇曼池  $\text{CH}_4$  气体的压力为  $0.5 \text{ atm}$ 、 $1.0 \text{ atm}$ 、 $3.0 \text{ atm}$  和  $5.0 \text{ atm}$  的情况下测出  $v_4$  的荧光衰减时间曲线,作为一个实测的例子,在图 2' 绘出  $\text{CH}_4$  气压为  $1.0 \text{ atm}$  情况下  $v_4$  荧光强度  $I$  和时间的关系。由计算机拟合的数据列在表 1 中,图 3,绘出  $1/\tau \sim P$  曲线,由曲线斜率可以求出

$$P\tau = (1.3 \pm 0.2) \mu\text{s} \cdot \text{atm}.$$

( $v_2$  和  $v_4$  加权平均值), 分子的振动能到平动能转移的速率常数  $K_{V-T}$  由下面的公式确定:

$$K_{V-T} = \frac{1}{P\tau \cdot M}. \quad (10)$$

$M$  是碰撞数率在  $300 \text{ K}$  时

$$M = 1.13 \times 10^{10} (\text{sec atm})^{-1/2}$$

代入(10)式求得

$$K_{V-T} = (6.8 \pm 0.9) \times 10^{-5},$$

然后利用公式(9)可得出

$$K_{v_4} = (8 \pm 1) \times 10^{-5},$$

由文献[9]给出  $\text{CH}_4$  分子  $K_{v_4}$  的理论值是  $8.00 \times 10^{-5}$ , 实验和理论符合较好。

Table 1 The measured data of  $V-T$  energy transfer from mode  $V_4$  for  $\text{CH}_4$  at  $300 \text{ K}$

$P(\text{atm})$	$1/\tau(\mu\text{s})$	$\tau(\mu\text{s})$	$P\tau(\mu\text{s} \cdot \text{atm})$
0.5	0.8	1.25	0.63
1.0	0.9	1.11	1.11
3.0	3.1	0.32	0.96
5.0	4.0	0.25	1.25

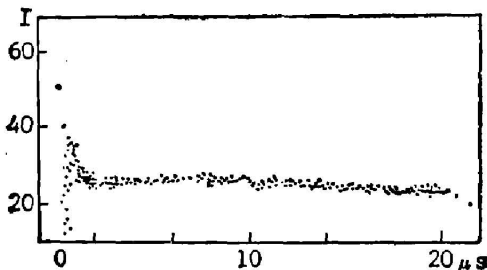


Fig. 2 Infrared fluorescence signal from  $V_4$  mode of  $\text{CH}_4$  at  $1 \text{ atm}$

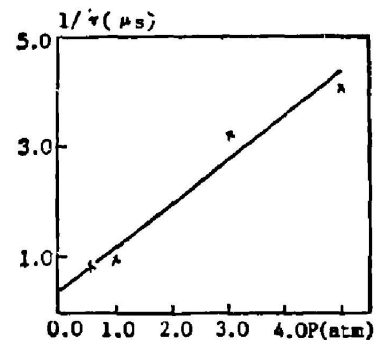


Fig. 3  $V-T$  energy transfer  $P \sim 1/\tau$  curve from mode  $V_4$  of  $\text{CH}_4$  at  $300 \text{ K}$

## 四、讨 论

上面所述的实验是有局限性的。第一, 要求被测的气体具有喇曼散射截面大的喇曼振动模。第二, 由于红外探测器灵敏度的限制, 第二池的气压不能太低, 我们的经验是当  $\text{CH}_4$  的压力在 400 Torr 以下就无法探测到的红外荧光。第三, 用的瞬态记录仪的响应时间是每道 10 ns, 但是对波形的恢复时间最快只能是  $1 \mu\text{s}$ , 所以当  $\text{CH}_4$  气压高时由于弛豫时间短于  $1 \mu\text{s}$  就无法进行准确的测量, 为此我们在下一步的实验中将采用 Flynn 等人<sup>[10]</sup> 近年发展起来的二极管激光作为探测光的测量方法, 这样可以使测量灵敏度大幅度提高, 气体样品的压力也相应降低, 上面提出的问题也就解决了。

参加本工作的还有叶丽丽, 鲁士平, 陈俊德。

## 参 考 文 献

- [1] H. Matsui, E. L. Resler, Jr. et al.; *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, No. 10 (Nov), 4171~4176.
- [2] R. G. Miller, J. K. Hancock; *J. Chem. Phys.*, 1977, **68**, No. 11 (Jun), 5150~5158.
- [3] A. D. Devir, S. H. Bauer; *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, No. 6 (Sep), 2682~2687.
- [4] 私人通信。
- [5] C. B. Moore; *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, No. 9 (Nov), 2979~2986.
- [6] M. A. Hennesian, L. Kulevskii et al.; *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, No. 12 (Dec), 5530~5531.
- [7] J. T. Yardley, C. B. Moore; *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, No. 1 (Jan), 14~17.
- [8] J. T. Yardley, C. B. Moore; *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, No. 3 (Aug), 1111~1125.
- [9] J. D. Lambert; *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases*, (Clarendon Press, Oxford, 1977).
- [10] J. O. Chu, O. F. Wood; *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, No. 12 (Dec), 5533~5545.

## Vibration energy relaxation of $\text{CH}_4$ via CRIF

WANG NAIGUANG, ZHENG YINDONG, YANG SHIJUN, WU CUNKAI

*(Laboratory of Laser Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)*

XIA YUKING

*(University of Science and Technology of China, Hefei)*

(Received 7 May 1987; revised 11 September 1987)

### Abstract

Collision-induced vibrational energy transfer of the Raman active mode  $\nu_2$  to the infrared mode  $\nu_4$  for  $\text{CH}_4$  has been first studied by means of the Coherent Raman Induced Infrared Fluorescence (CRIF). The  $V-T$  transfer rate of mode  $\nu_4$  has been measured to be  $K_{\nu_4} = (8 \pm 1) \times 10^{-6}$ .

**Key words:** CRIF; vibrational energy transfer; vibrational energy relaxation; methane.