

# Raman 紫外双共振研究 $C_2H_2$ 分子的 碰撞转动弛豫\*

高 文 斌

杭州电子工业学院, 杭州, 310017

R. DOPPEIDE

Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, FRG

H. ZACHARIAS

Fachbereich Physik, Universität/GHS Essen, FRG

1991 年 3 月 9 日收到

本文利用受激 Raman 抽运, 选择性地制备了  $C_2H_2$  分子电子基态的红外非激活振动能级的单一转动态 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_1' = 1, J'' = 9, 11, 13$ ), 并从紫外激光诱导的  $\tilde{A}^1Au(\nu_1' = 1) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+(\nu_1' = 1)$  荧光谱, 直接测定上述三个转动态的  $C_2H_2-C_2H_2$  碰撞的消激活速率常数, 它们分别为  $(7.96 \pm 1.04) \times 10^{-10}$ ,  $(8.79 \pm 0.97) \times 10^{-10}$ ,  $(8.76 \pm 0.88) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , 以及由这些初始转动态向其它不同转动态 ( $\nu_1' = 1, J'' = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$ ) 多量子跃迁转移的激活速率常数。

PACC: 3450E; 3335; 3250F

## 一、引 言

研究分子在碰撞间各自由度能量转移和选择性地激活分子振、转、电子态技术, 对发展态-态激光化学、放电抽运激光、等离子体、燃烧、分子光谱学等领域具有重要意义<sup>[1-3]</sup>。 $C_2H_2$  分子是碳氢化合物燃烧过程中的中间产物, 加上该分子由于电子基态  $S_0(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$  是线性, 对称结构为 ( $D_{\infty h}$ ), 而第一电子激发单态  $S_1(\tilde{A}^1Au)$  为  $C_{2h}$  对称的非线性、弯曲平面结构, 且  $S_1$  态的 C—C 键比  $S_0$  长得多。这种几何结构上的变化, 导致它的分子光谱具有独特的性质。因而, 人们一直把它作为研究多原子分子光谱和碰撞动力学过程的典型分子之一<sup>[4-6]</sup>。近几年来, 又报道了有关  $C_2H_2$  分子电子激发态  $\tilde{A}^1Au$  的振、转态寿命及电子淬灭速率研究<sup>[7,8]</sup>。然而正如 Chandler 等人所指出, 由于态选择性制备及探测上的困难, 至今很少能直接测定电子基态的碰撞转动能量转移过程<sup>[9]</sup>。 $C_2H_2$  分子的电子基态有 5 个振动能级, 只有  $\nu_3$ ,  $\nu_5$  是红外激活, 其余  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  和  $\nu_4$  均为红外非激活振动

\* 作者之一作为访问学者在联邦德国 Bielefeld 大学的工作。

模。如何激活这类红外非激活的振、转能级,并直接研究碰撞过程中,分子电子基态转动能量转移,就显得更有意义。

本文利用相干受激 Raman 抽运方法,选择性地激活  $C_2H_2$  分子的电子基态中的红外非激活振动模 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, C\equiv C$  伸展键)的单一转动态,采用紫外激光诱导荧光技术 (LIF) 研究碰撞过程中的 R-R 能量转移。直接测定  $C_2H_2$  分子转动态 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J'' = 9, 11, 13$ ) 的消激活速率常数,以及由这些初始激活转动态分别向其它不同转动态 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J'' = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$ ) 多量子转移的激活速率常数,并对转动弛豫的动力学过程作了分析与讨论。

## 二、实 验

图 1 示出受激 Raman 抽运、紫外激光探测有关  $C_2H_2$  分子转动能量转移的能级示意图。用波长为 532nm 和可调的近 594nm 两束激光,实现对  $C_2H_2$  分子电子基态的振、转态 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J''$ ) 选择性受激激励。激励的初始转动态,由于碰撞,向其它转动态转移,是通过紫外激光诱导荧光技术 (LIF) 加以探测。借助于抽运光与探测光之间的时间延迟 (或固定延迟时间,改变样品的压力)就可详细地直接研究转动态之间的能量转移过程。

图 2 是实验系统的示意图。一台 Q 开关运转的 Nd:YAG I (spectra-physics Quanta-Ray DCR-1A) 经倍频产生的两束 532nm 激光,一束 (10Hz, 50mj,  $\Delta\nu \approx 0.09\text{cm}^{-1}$ , 8ns) 直接作为 Raman 抽运光,另一束用于抽运染料激光系统 (振荡级: Rhodamine B 加乙醇溶液, 1, 2, 3 级放大级: Sulforhodamine B 加甲醇溶液)产生可调的近 594nm 激光 (10Hz, 15mj,  $\Delta\nu \approx 0.04\text{cm}^{-1}$ , 8ns) 作为另一束 Raman 抽运光。两束抽运光经透镜  $L_1$  ( $f = 500\text{mm}$ ) 同时聚焦到样品室。可使  $C_2H_2$  分子某单一转动态 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J''$ ) 选择性激发。另一台 Q 开关运转的 Nd:YAG II (quanta Ray DCR 11) 经三倍频作为染料激光器的抽运源,染料激光器 (振荡级,放大级均为 Comarine 102 加甲醇溶液)运转在 430—490nm 范围光谱区,并经一  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) 晶体倍频产生 10Hz, 200  $\mu\text{j}$ ,  $\Delta\nu = 1\text{cm}^{-1}$ , 5ns, 波长为 215—245nm 的可调紫外探测激光,用于激励  $C_2H_2$  分子  $\tilde{A}^1Au(\nu_3 = 1) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+(\nu_2'' = 1)$  跃迁从而产生诱导的紫外荧光。紫外探测激光从 Raman 抽运光的相反方向由透镜  $L_2$  ( $f = 600\text{mm}$ ) 聚焦,与抽运光在样品室中心相交,其交角为  $4^\circ$ 。由刀刃法 (knife-edge) 测得三束激光重合的束径为 0.014cm, 有效反应体积约为  $10^{-6}\text{cm}^3$ 。抽运光与紫外探测激光之间的延迟时间由电子系统控制变化。

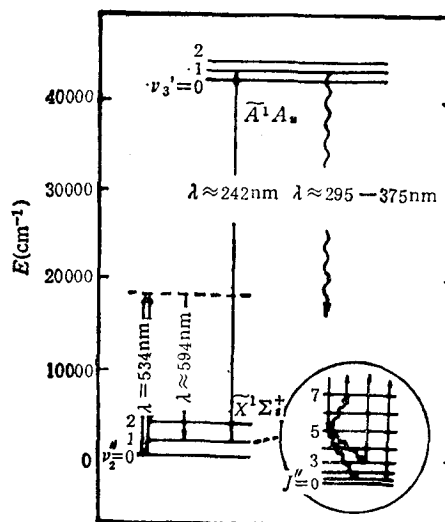


图 1 受激 Raman 抽运、紫外激光探测有关的  $C_2H_2$  分子能级示意图 插图示出  $\nu_2'' = 1$  中转动态的布居和碰撞转移

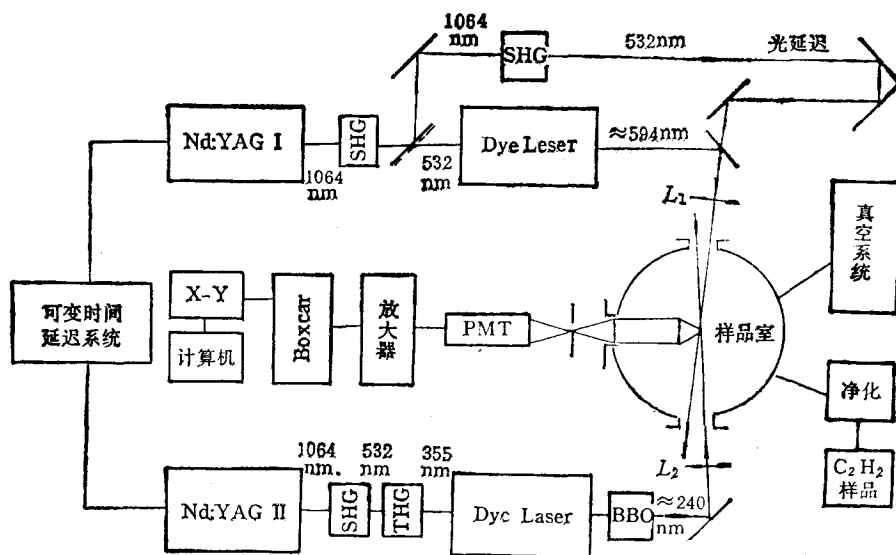


图2 受激 Raman 抽运紫外双共振研究  $C_2H_2$  分子 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_1' = 1$ ) 转动能级弛豫实验示意图

样品室是一个由不锈钢制成的直径为 50cm 的圆柱真空室。它用液氮冷却的油扩散泵抽真空,一般真空度为  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar。 $C_2H_2$  样品(纯度 99.6%, Messer Griesheim 公司)实验前经过一液氮甲醇混合液(170K)冷浴,以凝聚含量约 1% 作为  $C_2H_2$  稳定剂的丙酮及其它不纯物。气体样品压力由一电容式压力计(MKS Baraton 145 BHS)测量,精度优于 0.5%,实验时典型的气相  $C_2H_2$  压力为 50—400mTorr。

紫外激光诱导的荧光,由光电倍增管(THORN EMU QB 9804)探测,光电倍增管前放置二片滤光片(schott, UG11 和 WG295)以便有效地抑制激光杂散光,因而光电倍增管接收的荧光信号范围为  $295nm \leq \lambda \leq 375nm$  (FWHM),荧光信号经放大器放大,在 Boxcar 平均,由 X-Y 记录仪记录荧光光谱,待后用计算机(Digital, LSI/11/73)处理。

### 三、实验结果

#### 1. 受激 Raman 抽运紫外探测激光诱导的荧光光谱

图3示出典型的  $C_2H_2$  分子受激 Raman 抽运、紫外激光诱导的荧光光谱( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_1' = 1, J'' = 13$  转动态受激抽运)。在图3(a),3(b)中,  $\tilde{A}^1Au \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  跃迁的  $2^3_3$  振转带明显分辨。按照 Watson 等人<sup>[9]</sup>的  $C_2H_2$  分子转动能级项值,在图3(a)上方给出谱线的标识。 $C_2H_2-C_2H_2$  分子碰撞数  $z$  随 Raman 抽运光与紫外探测光之间的延迟时间  $t$  和样品压强  $P$  而变化。图3(a)为  $C_2H_2$  样品压强  $p = 100mTorr$ ,  $t_{延迟} = 12ns$ ,  $z = 0.02$ , 图3(b)为  $C_2H_2$  的  $p = 300mTorr$ ,  $t_{延迟} = 90ns$ ,  $z = 0.4$  ( $z$  是按照  $C_2H_2-C_2H_2$  自碰撞的 Lennard-Jones 速率常数  $z_{L-J} = 16.7 (\mu s Torr)^{-1}$  计算<sup>[10]</sup>)。图3(c)是将 Raman 抽运光中的一束约为 594nm 激光挡住得到的背景谱(其它实验条件同3(b)),可见受激 Raman 抽运对增强信号强度起着十分重要的作用,它大大提高信号探测的灵敏

度。从图 3 中看出,随着延迟时间  $t$  和压强  $p$  增加,分子间的碰撞数  $z$  增加,受激抽运的转动态 ( $v'_2 = 1, J'' = 13$ ) 向其它转动态 ( $v'_2 = 1, J'' = 1, 3, 5, \dots$ ) 碰撞转移布居。在固定压强  $p$ , 改变延迟时间  $t$  (或相反) 可获得一系列荧光光谱。从这些荧光光谱中,可直接确定转动态的绝对态-态碰撞能量转移速率常数。

## 2. 态-态速率常数的确定

1) 初始激励态消激活速率常数  $K_i$  的确定 消激活速率常数  $K_i$  和抽运与探测光之间的延迟时间  $t$ 、样品压强  $p$  的关系,由下面导出。因为初始激励态的粒子数  $N$ ,在抽运脉冲结束后,进行指数衰减,现定义  $N(0)$  为时刻  $t = 0$  (可取抽运时刻或抽运时刻后某一固定时刻) 的初始激励态 ( $\tilde{X}^1\Sigma^+_g, v'_2 = 1, J''$ ) 的布居数,  $N(t)$  为时刻  $t$  时 (可取紫外探测激光脉冲到达时刻) 该态的粒子布居数。在样品压强固定情况下,布居数衰减为

$$N(t) = N(0)e^{-K_T t} \quad (1)$$

或写成

$$\ln[I(0)/I(t)] = K_T t, \quad (2)$$

此处

$$K_T = K_i^M P_M + K_i p_{C_2H_2}, \quad (3)$$

$p_M$  与  $p_{C_2H_2}$  分别为外加缓冲气体和  $C_2H_2$  分压,在  $C_2H_2-C_2H_2$  自碰撞条件下,  $K_T$  简化为

$$K_T = K_i p_{C_2H_2}, \quad (4)$$

则式(1)为

$$I(t) = I(0)e^{-K_i p t}. \quad (5)$$

实验时,固定  $C_2H_2$  的压强  $p$ ,在不同的延迟时间  $t$  下,获得 Raman 抽运激发态的荧光强度  $I(t)$ ,作  $\ln[I(0)/I(t)]-t$  图,就可直接确定 Raman 抽运初始激励态的消激活速率常数  $K_i^{[14]}$ 。

图 4 给出  $C_2H_2(\tilde{X}^1\Sigma^+_g, v'_2 = 1, J'' = 11)$   $2^0_3 K_0^1 Q(11)$  支的  $\ln[I(0)/I(t)]-t$  的关系图。 $C_2H_2$  样品压强  $p = 200\text{mTorr}$ 。实验点用计算机进行最小二乘法拟合。本文从实验直接确定  $C_2H_2 \tilde{X}^1\Sigma^+_g (v'_2 = 1, J'' = 9, 11, 13)$  的  $C_2H_2-C_2H_2$  碰撞消激活速率常数

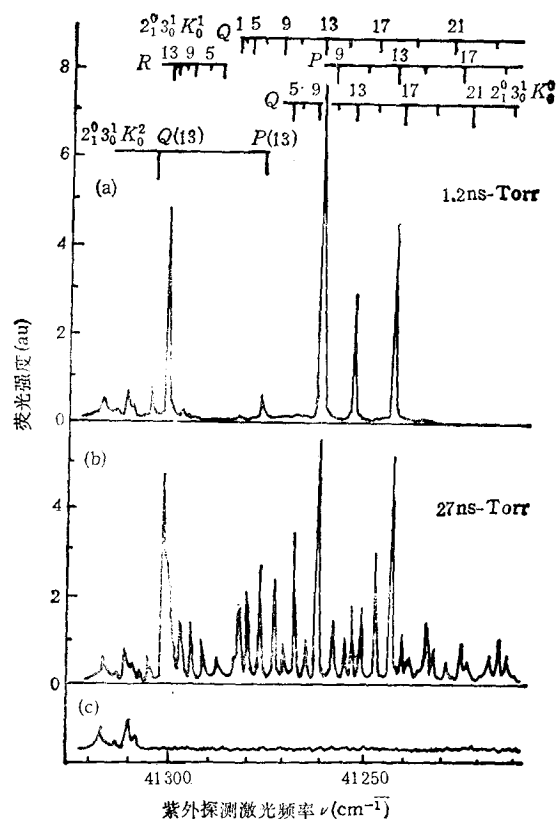


图3  $C_2H_2$  分子转动态 ( $\tilde{X}^1\Sigma^+_g, v'_2 = 1, J'' = 13$ ) 受激 Raman 抽运, 紫外激光诱导的荧光光谱 (a) 为  $C_2H_2, p = 100\text{mTorr}$ ,  $t_{\text{延迟}} = 12\text{ns}$ ; (b) 为  $C_2H_2, p = 300\text{mTorr}$ ,  $t_{\text{延迟}} = 90\text{ns}$ ; (c) 为背景谱

分别为  $K_9 = (7.96 \pm 1.04) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ,  $K_{11} = (8.79 \pm 0.97) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ,  $K_{13} = (8.76 \pm 0.88) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ .

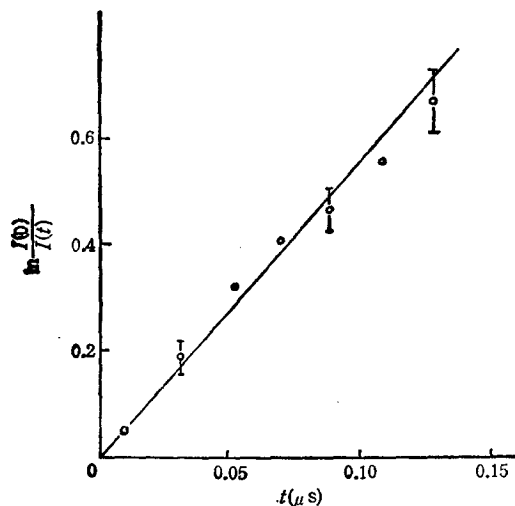


图 4  $\text{C}_2\text{H}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_1' = 1, J'' = 11) \rightarrow 2^3\Sigma_g^- K_9 Q(11)$  支的  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_2$  碰撞消激活  $\ln[I(0)/I(t)]$ - $t$  关系图 200mTorr

压强  $p$  和延迟时间  $t$  的荧光光谱中, 求得作为归一化标准的直接 Raman 抽运初始激励态的  $I(0)$ 。某一转动态激活的荧光强度  $I(p)$  (或  $I(t)$ ) 与  $I(0)$  之比, 得出该转动态的布居分数  $f$ 。作  $f$ - $pt$  关系图, 便可直接求出转动态绝对的态-态能量转移速率常数  $K_{ij}$ 。图 5 给出典型的布居分数  $f$  与  $pt$  之间的函数关系。图 5 中直接 Raman 抽运的  $\text{C}_2\text{H}_2$  转动初始态为  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_1' = 1, J'' = 11$ , 布居终态为  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_1' = 1, J'' = 5, 3, 1$ 。所有的实验点均在低碰撞数  $z \leq 0.4$  条件下进行最小二乘法拟合, 这是为了避免多次碰撞的发生, 从而可从实验直接确定转动态的绝对态-态能量转移速率常数。表 1 综合给出本文直接测定的  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_2$  碰撞

2) 态-态激活速率常数  $K_{ij}$  的确定  
如图 3 所示的荧光光谱, 它包含转动态之间态-态碰撞能量转移的全部信息。通过各转动态的荧光信号强度, 对受激 Raman 抽运初始激励态的荧光信号强度归一化处理, 可直接求得转动态绝对的态-态激活速率常数<sup>[12]</sup>。在一定的样品压强  $p$  和延迟时间  $t$  下得到的荧光光谱, 直接 Raman 抽运的初始激励转动态, 由于碰撞而消激活。为此必须求出压强为零(或延迟时间为零)的直接 Raman 抽运初始转动态的荧光信号强度  $I(0)$  作为归一化标准。由文献 [1] 已确定的 Raman 抽运初始激励态的消激活速率常数  $K_i$ , 根据(5)式, 即可从每一确定

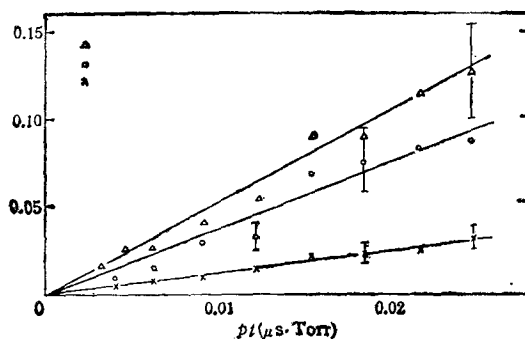


图 5  $\text{C}_2\text{H}_2$  转动态 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_1' = 1, J'' = 5, 3, 1$ ) 布居分数  $f$  与  $pt$  函数关系图 初始态为  $\nu_1' = 1, J'' = 11$ ; 终态为  $\nu_1' = 1, J'' = 5, 3, 1$ ;

$\Delta$  为  $K_{11-5}$ ;  $\circ$  为  $K_{11-3}$ ;  $\times$  为  $K_{11-1}$

表 1  $\text{C}_2\text{H}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_1' = 1, J'')$  与室温下 ( $T = 259\text{K}$ ) 热平衡  $\text{C}_2\text{H}_2$

| 初始态 $i$ 值 | 终 态             |                 |                 |                 |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|           | 1               | 3               | 5               | 7               |
| 9         | $0.36 \pm 0.08$ | $0.97 \pm 0.22$ | $1.31 \pm 0.31$ | $1.93 \pm 0.45$ |
| 11        | $0.39 \pm 0.02$ | $1.25 \pm 0.11$ | $1.59 \pm 0.11$ | $1.95 \pm 0.22$ |
| 13        | $0.44 \pm 0.04$ | $1.05 \pm 0.13$ | $1.36 \pm 0.22$ | $1.76 \pm 0.19$ |

条件下,  $C_2H_2$  分子 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J''$ ) 态-态转移速率常数。

在实验误差范围内, Raman 抽运的初始激励转动态的消激活速率常数  $K_i$ , 等于同一振动态  $\nu_2'' = 1$  的其它转动态激活速率常数  $K_{ij}$  之和, 即  $K_i = - \sum_{i \neq j} K_{ij}$ 。

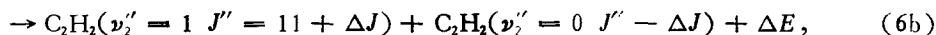
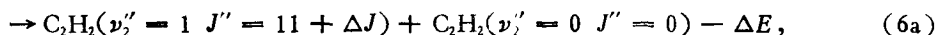
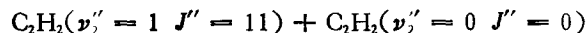
## 四、讨 论

1. 原则上, 无法用红外激光激活同核双原子分子和多原子分子中的红外非激活振、转模。本文采用受激 Raman 抽运法能有效地激活上述分子的振、转模。这是研究这类分子的振转态能量转移和碰撞动力学过程的有效方法。

在本实验中, 为了激活  $C_2H_2$  分子转动态 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J''$ ), 可调的 Raman 抽运染料激光 ( $\approx 594nm$ ) 运转在  $C_2H_2$  分子电子基态  $\nu_2'' = 1, Q(J'')$  频率线上。染料激光的细微调谐是通过改变它的振荡级的光栅调谐室内的丙烷气体压强来实现。图 6 是一个典型的可调的 Raman 抽运染料激光, 对  $C_2H_2$  分子电子基态  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J'' = 3-13$  的选择性激励扫描。

如图 3 和图 6 所示, 发现在碰撞过程中, 只有  $\Delta J = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$  转动态之间发生能量转移。这是由于  $C_2H_2$  分子转动态的对称性所决定<sup>[13]</sup>, 与  $C_2H_2$  分子正向与反向核自旋交换比较困难是一致的。

由于振动态间的能量转移比转动态间能量转移要慢几个数量级<sup>[6]</sup>, 在分析时, 可忽略各振动态间的能量转移。因此, 在  $C_2H_2-C_2H_2$  碰撞过程中, 分子转动能量转移, 有以下几种可能的途径: (以  $\nu_2'' = 1, J'' = 11$  Raman 受激抽运为例):



分子碰撞诱导的转动态-态能量转移速率常数(单位: 为  $10^{-10}cm^3s^{-1}$ )

| $J$                | 值                  |                    |                 |  |
|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|--|
| 9                  | 11                 | 13                 | 15              |  |
| $-(7.96 \pm 1.04)$ | $1.43 \pm 0.39$    | $0.91 \pm 0.42$    | $0.42 \pm 0.10$ |  |
| $2.29 \pm 0.25$    | $-(8.79 \pm 0.97)$ | $2.10 \pm 0.20$    | $0.67 \pm 0.07$ |  |
| $1.77 \pm 0.28$    | $2.47 \pm 0.33$    | $-(8.76 \pm 0.88)$ | $0.74 \pm 0.20$ |  |

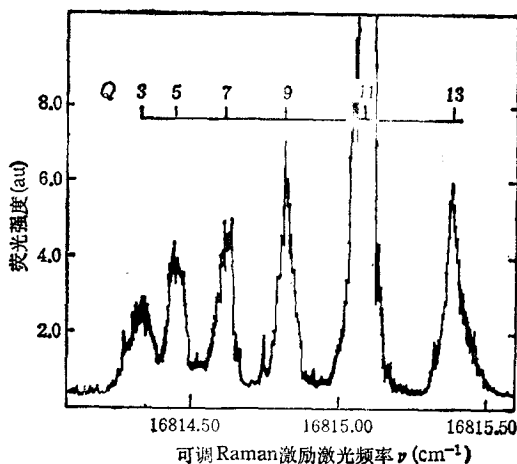


图 6 作为 Raman 抽运之一的可调染料激光对  $C_2H_2$  电子基态 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J'' = 3-13$ )  $Q$  支选择性激励, 紫外探测激光运转在  $2^3\Sigma_g^-Q(11)$  支的固定波长上。样品压强为  $p = 350mTorr$ ,  $t_{延迟} = 62ns$

$$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\nu_2'' = 1, J'' = 0) + \text{C}_2\text{H}_2(\nu_2'' = 0, J'' = 11) + \Delta E. \quad (6c)$$

(6a) 式是激励分子与基态  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子间的碰撞, 当  $J'' = 11$  向  $J'' = 9, 7, 5, \dots, 1$  碰撞转移, 及  $J'' = 11$  向  $J'' = 13, 15$  转移时,  $\Delta E < kT$ , 属于近共振 R-R 转移. 从  $(\nu_2'' = 1, J'' = 11) \rightarrow (\nu_2'' = 1, J'' = 17 \rightarrow 21)$   $\Delta E > kT$ , 在单次碰撞条件下, 这种  $\Delta E > kT$  的多量子能量转移, 可以忽略不计. 本实验的荧光光谱中, 这些信号已变得很小, 就证实这一点. (6b) 式是热平衡  $\text{C}_2\text{H}_2$  基态分子与激励的  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子间转动量子数交换, 在本实验条件下, (6a) 与 (6b) 式无法分辨. (6c) 式属于两个  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子转动量子数交换, 只有在纯  $\text{C}_2\text{H}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_2$  碰撞条件下才有可能, 它可增加总的转移速率<sup>[4]</sup>.

2. 研究分子转动态的多量子能量转移, 通常要采用一种速率常数矩阵模型<sup>[15]</sup>, 这样处理存在很多不足之处. 为此不少作者试图直接测量分子多量子转动态间的能量转移速率<sup>[9]</sup>. 为了直接测量分子转动态多量子绝对态-态能量转移速率常数, 要求分子间仅发生单次碰撞, 而避免多次碰撞, 因而我们的实验是在  $\text{C}_2\text{H}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_2$  的碰撞数  $z$  约为 0.01—0.4 之间进行<sup>[12]</sup>. 本实验采用的受激 Raman 抽运、紫外诱导荧光的双共振技术非常灵敏, 即使在如此低的碰撞数条件下, 其荧光光谱中的各转动态布居的荧光信号可高度分辨. 从而实现直接测量  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子电子基态  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1$  不同  $J''$  值的态-态能量转移速率常数.

在处理数据中, 对固定延迟时间、改变样品压强情况下所得的荧光光谱, 必须考虑电子淬灭带来的影响, 因此本文利用 Wolff<sup>[16]</sup> 给出的电子淬灭速率常数进行了修正.

由于  $2^0_3K_0^0Q(7)$  支与  $2^0_3K_0^0P(13)$  支重叠, 所以在处理  $J'' = 7$  的数据时, 要扣除  $K_0^0P(13)$  的荧光分量. 从多次无碰撞荧光光谱(如图 3(a)) 中(仅有  $K_0^0P(13)$  支, 无  $K_0^0Q(7)$  支), 得出  $K_0^0P(13)$  荧光信号约为  $K_0^0Q(13)$  信号强度的 6%. 在处理  $J'' = 7$  的数据时, 对 Raman 抽运初态  $J'' = 9, 11, 13$  三种情况, 均从  $K_0^0Q(7)$  信号中扣除  $K_0^0Q(13)$  的相同百分数分量(其中 Raman 抽运初态  $J'' = 9, 11$  时,  $K_0^0Q(13)$  为碰撞布居的荧光信号强度, Raman 抽运初态  $J'' = 13$  时,  $K_0^0Q(13)$  为抽运布居荧光信号强度).

本文测得的速率常数, 利用细致平衡条件

$$\frac{K_{ji}}{K_{ij}} = \frac{n_j(t = \infty)}{n_i(t = \infty)} = \frac{(2J_i + 1)}{(2J_j + 1)} e^{-\Delta E/kT}, \quad (7)$$

从  $K_{11-9}, K_{13-9}, K_{13-11}$  测定值计算得到的  $K_{9-11}, K_{9-13}, K_{11-13}$  值, 在实验误差范围内与这些速率常数的测定值符合得相当好. 这就间接地验证了本文直接测量得到的转动态绝对态-态能量转移速率常数的正确性<sup>[15]</sup>.

另外, 本文测得的  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子三个转动态 ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J'' = 9, 11, 13$ ) 的消激活速率常数, 可与用红外激光激励  $\text{C}_2\text{H}_2$  的泛频  $3\nu_1(\text{C-H 键}) J = 5, 20$  的消激活速率常数相比较, 且在实验误差范围内, 不同  $J$  值其消激活速率常数相同<sup>[17]</sup>.

3. 碰撞数  $z < 0.01$ , 可认为分子间无碰撞发生(如图 3(a)). 这种荧光光谱, 可以提供一些十分有用的信息. 如图 3(a) 所示, 荧光光谱除了主跃迁  $K_0^0$  带外, 还有轴摆动 (axis switching) 跃迁荧光交错<sup>[18]</sup>, 它们形成与内角动量值一致的  $K_0^0, K_1^0, K_2^0, \dots$  支带. 这表明, 利用 Raman 紫外双共振技术, 能估计出  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子的轴摆动跃迁强度相对于主跃

迁  $K_1^1$  跃迁强度的分量。

碰撞数  $z \approx 0.3-0.4$  时, 可以认为是碰撞诱导效应产生的荧光光谱, 如图 3(b)。这种荧光光谱对化学物理领域, 具有潜在的兴趣。上述研究表明, 转动态的能量转移是在一个较宽的  $\Delta J$  范围内进行, 这些信息对于研究分子间长程作用势的各向异性项, 估计  $C_2H_2-C_2H_2$  势能面精度是十分有用的。

- [1] M. Kneba, J. Wolfrum, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **31**(1980), 47.
- [2] S. R. Leone, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35** (1984), 109.
- [3] F. F. Crim, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35** (1984), 657.
- [4] J. T. Hougen and J. K. G. Watson, *Can. J. Phys.*, **43** (1965), 298.
- [5] J. K. G. Watson, M. Herman, J. C. Van Craen and R. Colin, *J. Mol. Spectroscopy*, **95** (1982), 101.
- [6] J. Häger, W. Krieger, T. Röegg and H. Walther, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 2859.
- [7] J. C. Stephenson, J. A. Blazy and D. S. King, *Chem. Phys.*, **85** (1984), 31.
- [8] G. J. Scherer, Y. Chen, R. L. Redington, J. L. Kinsey and R. W. Field, *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 6315.
- [9] D. W. Chandler and R. L. Farrow, *J. Chem. Phys.*, **85**(2), (1986), 810.
- [10] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977), 4758.
- [11] W. D. Lawrance and A. E. W. Knight, *J. Chem. Phys.*, **79**(1) (1983), 6030.
- [12] Aa, S. Sudbo and M. M. T. Loy, *J. Chem. Phys.*, **76**(7) (1982), 3646.
- [13] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1950).
- [14] W. Meier, G. Ahlers and H. Zacharias, *J. Chem. Phys.*, **85**(5), (1986), 2599.
- [15] E. A. Rohlfing and D. W. Chandler, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.* **87**(9) (1987), 5229.
- [16] D. Wolff, H. Zacharias, *Chem. Phys. Lett.*, **174** (1990), 563.
- [17] E. Carrasquillo M., A. L. Utz, and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **88**(9) (1988), 5976.

## A STUDY ON ROTATIONAL RELAXATION OF GAS PHASE $C_2H_2$ BY RAMAN UV OPTICAL DOUBLE RESONANCE

GAO WEN-BIN

*Hangzhou Institute of Electronics Engineering, Hangzhou, 310012*

R. DOPHEIDE

*Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, F. R. Germany*

H. ZACHARIAS

*Fachbereich Physik, Universität/GHS Essen, F. R. Germany*

(Received 9 March 1991)

### ABSTRACT

In the present work, the selective preparation of  $C_2H_2$  in discrete rotational states of the infrared inactive vibrational  $\nu_2''$  mode in its electronic ground state ( $\tilde{X}^1\Sigma_g^+, \nu_2'' = 1, J'' = 9, 11$  and  $13$ ) is achieved by stimulated Raman excitation. From the UV laser induced fluorescence,  $\tilde{A}^1Au(\nu_1' = 1) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+ (\nu_2'' = 1)$ , the  $C_2H_2-C_2H_2$  collisional R-R deactivation rate constants are measured. They are  $(7.96 \pm 1.04) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  for  $J'' = 9$ ,  $(8.79 \pm 0.97) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  for  $J'' = 11$  and  $(8.76 \pm 0.88) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  for  $J'' = 13$ . The multiquanta R-R energy transfer rate constants for transitions from the initial pumped level to other different rotational states ( $\nu_2'' = 1, J'' = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15$ ) have been extracted directly.

PACC: 3450E; 3335; 3250F