

态—态振动能量跃迁的时间分辨研究(I)

碘分子的自碰撞过程

向天翔¹⁾ 孙 胜

南京大学化学系,南京,210008

龚 顺 生 王 嘉 铭

中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放研究实验室,武汉,430071

1989 年 12 月 16 日收到

本文介绍了采用可调脉冲激光技术和时间分辨色散荧光方法研究态-态碰撞动力学的实验过程。在实验中直接观测了处于电子振动激发态 $B^3\Pi_{0g}^+(v' = 19)$ 的碘分子在自碰撞事件中朝相邻振动态跃迁的衰变过程,得到态—态振动跃迁速率常数, $k_v(19 \rightarrow 18) = (2.21 \pm 0.33) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 和 $k_v(19 \rightarrow 20) = (1.44 \pm 0.20) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 。所得结果相当好地满足细致平衡原理。此外,实验中还得到了处于 $B(v' = 19)$ 态的碘分子的无碰撞半衰期和非辐射碰撞自淬灭的速率常数。

PACC: 3450E; 8220R; 3350

一、引 言

近代和未来分子物理学和化学动力学的一个重要研究领域是探索范围更加广泛的各类分子散射过程的微观机制^[1]。随着激光技术的发展,已经可以态选择性地制备散射分子,并在时间范畴动态测量非弹性碰撞过程中各个微观通道的散射几率,亦即态—态动力学研究。

迄今为止,对于碘分子的各种动力学的研究已经有了大量的报道^[2]。Steinfeld 及其合作者在一系列研究中^[3]用稳态方法研究了碘分子的各种能量弛豫过程。近 10 年来,Levy 及其他研究者^[4]将对碘分子的研究扩展至分子束系统,发现了很有趣的低温速率提高现象。这些研究极大地激励了科学家对碘分子的各种碰撞过程的实验和理论研究^[2,5,6]。不过,在以往的态—态实验研究中,均采用了稳态方法。在此方法中,欲得到速率常数,在进行数据处理时,必须引进许多先验的近似假设(如单次碰撞假设)和大为简化了的理论模型(如 SSH 能量跃迁模型和分子束气体动力学模型^[7]等)。这些都在以往得到的速率常数的准确性上打上了问号。基于这些数据所作的比较和分析也值得商榷。本文中我们

¹⁾ 通讯联系人。

采用了时间分辨方法, 在实验中直接追踪处于电子振动激发态的碘分子在碰撞事件中各个振动量子态的布居变化, 从而获得了更为可靠的态-态散射几率。

二、实 验

图 1 为实验装置略图。实验用光源为一 Nd: YAG 激光 (quanta-ray DCR-2A) 的二倍频输出 (532nm) 泵浦的可调染料激光 (PDL-2)。所用染料为 rhodamine 590。该

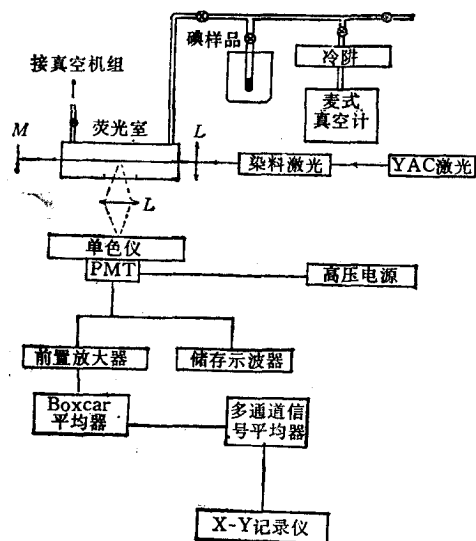


图 1 实验装置示意图

L 为透镜; M 为反射镜; PMT 为光电倍增管

获得。

由于碘分子中电子态 B 和 X 之间的跃迁强度比原子中的强谱线跃迁约小 10^{-6} 倍, 欲检测 B \rightarrow X 的各振动态之间的荧光强度, 需要非常高的检测仪器灵敏度。在本文实验中, 分子荧光经前述高分辨单色仪后射入高增益光电倍增管 (EMI 9558QB), 其光电流输出接入一增益为 10—100 的宽带前置放大器 (M115, EG&G, princeton applied research, 输入阻抗定为 50Ω) 放大, 然后进入一 Boxcar 平均器 (M 162/166, EG&G)。Boxcar 门宽为 10—15ns。在某些实验中, 将 Boxcar 平均器的输出接入一多通道分析器, 经过数十次扫描累加以进一步提高信噪比。电平信号最后由函数记录仪记录。动力学数据处理由 MINSQ (micromath inc.) 程序进行, 在带有协处理器的长城 286 计算机上完成。

荧光室呈圆柱形, 由硬质玻璃做成。实验前, 荧光室由一真空机组抽空, 极限真空可达 1×10^{-5} Torr。荧光室中的碘样品置于一侧管中, 侧管放入一恒温水浴中, 该水浴的温度决定了荧光室中碘的蒸汽压^[7], 并再用一麦式真空计检测。为了防止汞蒸汽的影响, 真空计和荧光室间使用了冷阱。

激光输出脉冲的半宽度 (FWHM) 小于 10ns, 重复频率为 15Hz。在实验中, 激光脉冲的能量由一激光功率计监视, 每一脉冲的能量约为 10mJ。染料激光输出波长由一高分辨单色仪 (HR1500, ISA D' instruments, $f = 1.5$ m, 双通色散为 $1.3 \text{ \AA}/\text{mm}$, 分辨率为 0.03 \AA) 校对, 并且调至与跃迁 $X(v'' = 0) \rightarrow B(v' = 19)$ 重叠。进一步微调激光波长, 使得反斯托克荧光强度减小至可以忽略, 以消除其他可能的伴随光抽运过程, 如 $(1 \rightarrow 22)$ 和 $(2 \rightarrow 24)$, 对继后观察处于态 $B(v' = 19)$ 的碘分子的动力学过程的干扰。直接荧光 (即从激光抽运的态所发的荧光) 和间接荧光 (即从激光抽运的态经分子间碰撞而跃迁至的态所发的荧光) 信号首先由一 400MHz 快速响应储存示波器 (M 7834 storage oscilloscope, tektronix) 获得。

三、理 论

如图 2 所示,在一定频率 $\omega_L (=17801.5\text{cm}^{-1})$ 的激光脉冲作用下,有一定数目的碘分子被抽运至电子振动激发态 $B(v'=19)$

$$I_2(X;v''=0) + \hbar\omega_L \xrightarrow{k_L} I_2^*(B;v'=19). \quad (1)$$

处于该激发态的碘分子布居可以通过下列过程而衰变: (1) 自发发射过程(方程(2a)); (2) 电子态预离解过程(方程(2b))^[8]; (3) 碰撞诱导预离解过程(方程(2c))^[8]和 (4) 分子间振转态-态跃迁(方程(2d))

$$I_2^*(B;v'=19) \xrightarrow{k_{d1}} I_2(X;v'') + \hbar\omega, \quad (2a)$$

$$I_2^*(B;v'=19) \xrightarrow{k_{pd}} I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{1/2}), \quad (2b)$$

$$I_2^*(B;v'=19) + I_2 \xrightarrow{k_c} I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{1/2}) + I_2, \quad (2c)$$

$$I_2^*(B;v'=19) + I_2 \xrightarrow{k_v(v' \rightarrow \tilde{v}')} I_2^*(B;\tilde{v}'=19 \pm \Delta n) + I_2 + \Delta E, \quad (2d)$$

式中 $\Delta n = 1, 2, 3, \dots, \Delta n = 1$, 即相邻振动态间的跃迁是主要的非弹性碰撞过程. 多量子跃迁, 即 $\Delta n \geq 2$ 的过程未在本实验中观察到. 预料其速率将比相邻态间的跃迁小得多^[9]. 同样, 我们也可以与方程(2a—2d)类似的方程来描述 $I_2^*(B;\tilde{v}'=19 \pm 1)$ 的衰变动力学过程. 在本文实验中, 由于在一定的时间区间内, 条件 $[I_2] \gg [I_2^*(v'=19)] \gg [I_2^*(\tilde{v}'=19 \pm 1)]$ 总是成立的, 可以用下列速率方程来描述 I_2^* 的布居变化:

$$\frac{d[I_2^*(v'=19)]}{dt} = k_L[I_2] - k_0[I_2^*(v'=19)], \quad (3)$$

$$\frac{d[I_2^*(\tilde{v}'=19 \pm 1)]}{dt} = k_v(v' \rightarrow \tilde{v}') [I_2] [I_2^*(v'=19)] - k'_0 [I_2^*(\tilde{v}'=19 \pm 1)]. \quad (4)$$

上列式中

$$k_0 = k_{d1} + k_{pd} + k_c[I_2] + \sum_{\tilde{v}'} k_v(v' \rightarrow \tilde{v}') [I_2], \quad (5)$$

$$k'_0 = k'_{d1} + k'_{pd} + k'_c[I_2] + \sum_{\tilde{v}'} k'_v(\tilde{v}' \rightarrow \tilde{\tilde{v}}') [I_2]. \quad (6)$$

由于激光脉冲小于 10ns, 远小于所探测的各态布居数的衰变时间范围, 因此, 我们可以把 $I_2^*(B;v'=19)$ 的生成看作是瞬间完成的. 这样, 方程(3)等号右边第一项可以去掉, 并有初始条件: $[I_2^*(v'=19)](t=0) = [I_2^*(v'=19)]_0$. 和 $[I_2^*(\tilde{v}'=19 \pm 1)](t=0) = 0$.

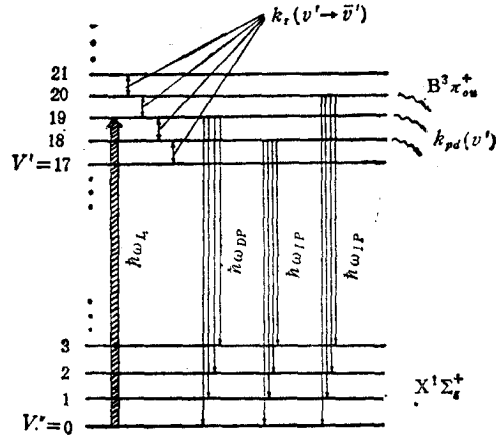


图 2 碘分子能态及各种动力学过程示意图

求解上述微分方程组(3)和(4), 得到激发态 $I_2^*(\nu' = 19)$ 和 $I_2^*(\tilde{\nu}' = 19 \pm 1)$ 的布居随时间的变化规律为

$$[I_2^*(\nu' = 19)] = [I_2^*(\nu' = 19)]_0 \exp[-k_0 t], \quad (7)$$

$$[I_2^*(\tilde{\nu}' = 19 \pm 1)] = [I_2^*(\nu' = 19)]_0 \{k_{\nu}(\nu' \rightarrow \tilde{\nu}') [I_2] / \Delta k_0\} \exp[-k_0 t] \times (1 - \exp[-\Delta k_0 t]). \quad (8)$$

式中 $\Delta k_0 = k'_0 - k_0$. 当扣除了本底信号并校正了实验系统的响应后, 所检测的某一谱线的强度 $S(\nu', \nu'')$ 正比于发射荧光的态的布居数, 荧光跃迁的 Franck-Condon 因子, $F(\nu', \nu'')$, 和跃迁频率 ω_f 的三次方:

$$S(\nu', \nu'') = CF(\nu', \nu'') \omega_f^3 [I_2^*(B; \nu')]. \quad (9)$$

式中 C 为一独立于初始振动态和末态的常数. 由以上诸式, 可以得到直接荧光信号和任一间接荧光信号的比值:

$$\frac{S(\tilde{\nu}' = 19 \pm 1, \tilde{\nu}'')}{S(\nu' = 19, \nu'')} = \frac{F(19 \pm 1, \tilde{\nu}'') \omega_{if}^3 k_{\nu}(\nu' \rightarrow \nu' \pm 1) [I_2]}{F(19, \nu'') \omega_{if}^3 \Delta k_0} (1 - \exp[-\Delta k_0 t]). \quad (10)$$

各个态一态间跃迁的 Franck-Condon 因子可以从文献[9]中的数据经内插值而得到, 其误差远小于实验误差.

四、结果与讨论

图 3 为碘分子的激光诱导荧光发射谱. 激光波长为 5617.5 \AA , 对应于电子振动跃迁 $X^1\Sigma_g^-(\nu'' = 0) \rightarrow B^3\Pi_{g,2}^-(\nu' = 19)$. 研究表明, 碘分子的自碰撞振动能量跃迁与荧光淬灭过程相比是一较为缓慢的过程. 因此, 由此产生的间接荧光预料将十分微弱. 由图 3 可见, 我们在实验中观察到了反映这种自碰撞振动能量跃迁过程的间接荧光. 其强度通常比直接荧光小一至两个数量级. 这时, 较长的扫描时间和多次重复扫描是必要的. 图

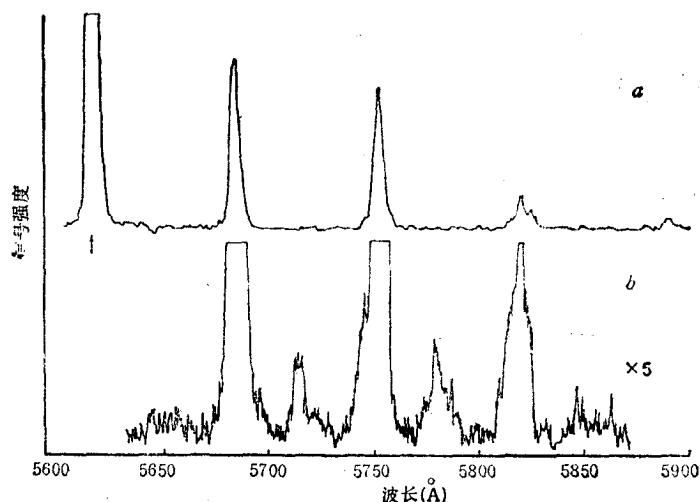


图 3 碘分子的激光诱导荧光发射谱

箭头所指为激光波长处; 碘的气压为 30.75 mTorr ; a 为激光脉冲与 Boxcar 门的相对延迟时间为 70 ns ; b 为激光脉冲与 Boxcar 门的相对延迟时间为 $0.8 \mu\text{s}$

3 中各个峰的归属经由现有的详细光谱数据的计算而得^[2,10].

图 4 为对应跃迁 $19 \rightarrow 1$, $18 \rightarrow 1$ 和 $20 \rightarrow 1$ 的荧光峰强度随时间增加的衰变曲线. 对应跃迁 $19 \rightarrow 1$ 的直接荧光的上升时间约为 25ns, 主要来源于光电倍增管中电子的飞越时间分布和 Boxcar 平均器的门宽. 直接荧光的下降部分为单指数衰减, 可以用方程(7)来模拟, 从而得到自发发射和非辐射过程的总的速率常数 k_0 . 我们测量了不同碘饱和蒸汽压下的 k_0 (见图 5), 并用线性最小二乘法拟合, 得到自发发射速率和非辐射预离解速率之和, $k_{sp} + k_{pd} = (1.66 \pm 0.15) \times 10^6 \text{s}^{-1}$, 该数值的倒数即为态 $B(v' = 19)$ 在气压趋于零时的半衰期, $\tau_0 = (0.60 \pm 0.05) \mu\text{s}$. 图 5 中拟合直线的斜率即为双分子自碰撞淬灭速率常数 $k_c = (2.86 \pm 0.40) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

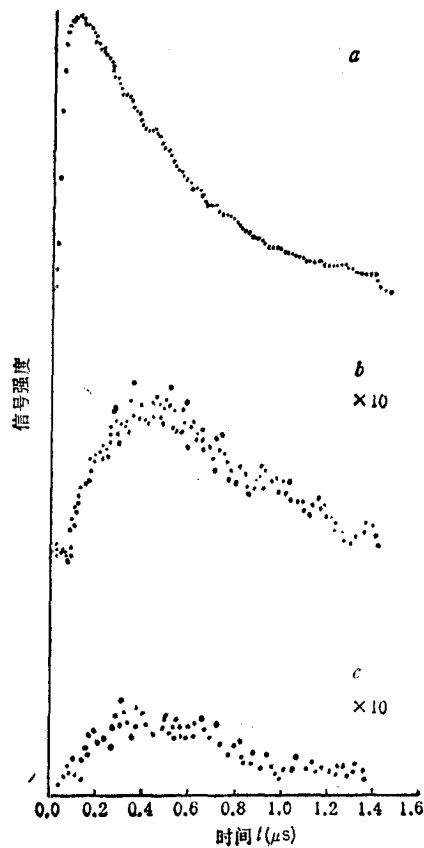


图 4 时间分辨荧光发射谱
a 为 $(19 \rightarrow 1)$ 跃迁; b 为 $(18 \rightarrow 1)$ 跃迁; c
为 $(20 \rightarrow 1)$ 跃迁. 碘的气压为 33.67mTorr

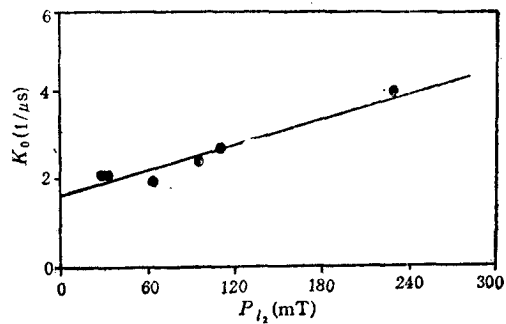


图 5 直接荧光 ($19 \rightarrow 1$) 衰减速率 k_0 随碘蒸汽压变化的规律

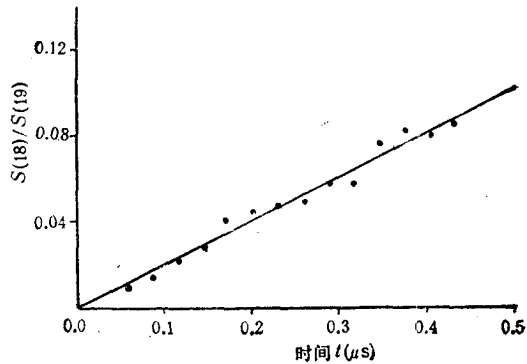


图 6 间接荧光信号 $S(18,1)$ 和直接荧光信号 $S(19,1)$
的比值对时间作图
实线为用方程(10)作非线性最小二乘法拟合的结果

由图 4 可见, 对应跃迁 $18 \rightarrow 1$ 和 $20 \rightarrow 1$ 的间接荧光峰均有一较为缓慢的上升时间. 这一现象来源于方程(2d)所示的分子间碰撞态一态振动跃迁, 即振动态为 $v' = 18$ 和 $v' = 20$ 的碘分子是由振动态为 $v' = 19$ 的碘分子经由碰撞而生成的. 在一定的时间内, 由于通过光学抽运而产生的激发态碘分子, $I_2^*(B; v' = 19)$ 的布居数远远大于相邻振动

态的布居数, 我们可以用方程(8)来描述相邻振动态的衰变过程. 在图6和图7中, 将

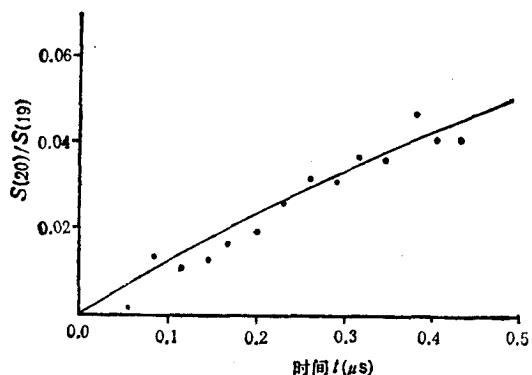


图7 间接荧光信号 $S(20,1)$ 和直接荧光信号 $S(19,1)$ 的比值对时间作图

实线说明同图6

间接荧光信号 $S(20,1)$ 和直接荧光信号 $S(19,1)$ 的比值对时间作图, 用方程(10)进行非线性最小二乘法拟合, 从而得到拟合参数 $k_v(19 \rightarrow 19 \pm 1)$ 和 Δk_0 . 我们测量了不同碘饱和蒸汽压下的态一态振动跃迁速率常数 $k_v(19 \pm 1)$. 将 $k_v(19 \pm 1)$ 对碘蒸汽压作图(见图8和图9), 并用线性最小二乘法拟合, 从而在没有引入任何有关态一态振动跃迁碰撞截面的理论模型的情况下直接从实验得到了双分子态一态振动能量弛豫的速率常数, $k_v(19 \rightarrow 18) = (2.21 \pm 0.33) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 和 $k_v(19 \rightarrow 20) = (1.44 \pm 0.20) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$. 由此可见, 与碰撞淬灭过程相比, 振动跃迁过程的速率约小一个数量级. 这一结果与先前用稳态方法所得结果相符合^[3]. 由简单计算可得碘分子在常温下的自碰撞气体动力学速率常数, $k_{ss} = 2.29 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$. 碘分子自碰撞的态一态振动非弹性散射几率可定义为: $P_v(\nu' \rightarrow \tilde{\nu}') = k_v(\nu' \rightarrow \tilde{\nu}')/k_{ss}$. 由以上求得的数值, 我们有 $P_v(19 \rightarrow 18) = 0.0965$ 和 $P_v(19 \rightarrow 20) = 0.0629$. 分子态一态能量跃迁的各种理论模型^[11], 如著名的 SSH 模型告诉我们, 相邻振动态间的跃迁几率遵循下列规律:

$$P_v(\nu' \rightarrow \nu' + \Delta) = P_v(1 \rightarrow 0) \times \begin{cases} \nu' & \Delta = -1 \\ \nu' \exp(-\Delta E/kT), & \Delta = +1 \end{cases} \quad (11)$$

式中 $P_v(1 \rightarrow 0)$ 为从 $\nu' = 1$ 到 $\nu' = 0$ 的跃迁几率, ΔE 为相邻能级间距. 指数因子 $\exp(-\Delta E/kT)$ 的引入起源于细致平衡原理. 由此可见, $P_v(\nu' \rightarrow \nu' + 1)/P_v(\nu' \rightarrow \nu' - 1) = \exp(-\Delta E/kT)$. 在本文情况下, $\Delta E(19, 20) = 91 \text{cm}^{-1}$, 因此, 我们预料, $P_v(19 \rightarrow 20)/P_v(19 \rightarrow 18) = 0.64$. 实验结果给出, $P_v(19 \rightarrow 20)/P_v(19 \rightarrow 18) = 0.65$, 与理论预测很好的一致.

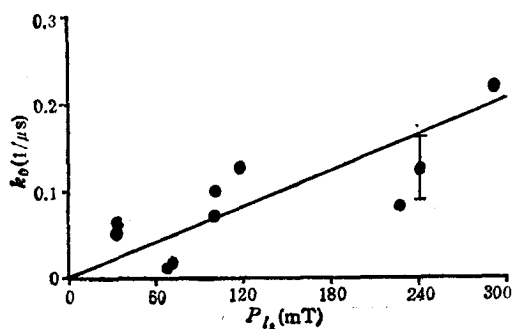


图8 $(19 \rightarrow 18)$ 态一态振动速率对碘蒸汽压作图
直线为线性拟合结果, 其数值给出了速率常数 $k_v(19 \rightarrow 18)$

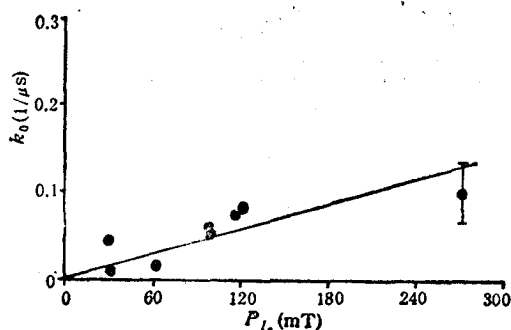


图9 $(19 \rightarrow 20)$ 态一态振动速率对碘蒸汽压作图
直线说明同图8

五、结 束 语

综上所述, 利用可调脉冲激光技术和时间分辨色散荧光方法能直接在实验中观测各种态-态碰撞跃迁过程。由于不需引进有关非弹性跃迁的碰撞截面的近似理论公式, 因而大大地简化了实验结果的处理和解释, 而且, 实验结果将更加准确可靠。用此方法, 我们第一次在实验中直接观测了激发态碘分子 $B^3\Pi_{1/2}^+(v' = 19)$ 在自碰撞事件中的振动态-态跃迁速率。

本课题系中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放研究实验室资助项目。本文研究还得到了国家科学技术委员会的部分资助。作者感谢武汉物理研究所的其他同志在本实验中所给予的大力协助。

- [1] B. Schechter, *Phys. Today*, April, (1985), 35.
- [2] J. I. Steinfeld, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13** (1984), 445.
- [3] J. I. Steinfeld and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965), 3475.
- [4] T. D. Russell, B. M. Dekoven, J. A. Blazy, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), 3001.
- [5] H. Baba and K. Sakurai, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985), 4977.
- [6] Y. S. Kim, M. Hutchinson and T. F. George, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987), 5515.
- [7] L. J. Gillespie and L. H. D. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936) 2260.
- [8] 向天翔、李重德、王理宗、吴敏、黄纓, 物理学报, **39**(1990), 726.
- [9] J. Tellinghuisen, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **19** (1978), 149.
- [10] K. P. Huber and G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., NY (1978).
- [11] J. T. Yardley, in *Introduction to Molecular Energy Transfer*, Academic Press, NY (1980).

TIME RESOLVED STUDIES OF STATE-TO-STATE VIBRATIONAL ENERGY TRANSFER (I)

SELF-COLLISION PROCESSES OF IODINE MOLECULES

XIANG TIAN-XIANG SUN SHENG

Department of Chemistry, University of Nanjing, Nanjing, 210008

GONG SHUN-SHENG WANG JIA-MIN

Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Wuhan, 430071

(Received 16 December 1989)

ABSTRACT

This paper presents an experimental procedure to study state-to-state collisional dynamics by using tunable and pulsed laser techniques and timeresolved and dispersed fluorescence method. The decay processes of electronically and vibrationally excited iodine, $B^3\Pi_{0,2}^+(\nu' = 19)$, to the adjacent vibrational states in self-collisional events have been directly observed in experiments. The rate constants for the state-to-state vibrational transfer obtained are, $k_{\nu}(19 \rightarrow 18) = (2.21 \pm 0.33) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ and $k_{\nu}(19 \rightarrow 20) = (1.44 \pm 0.20) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$. These results are in satisfactory agreement with the principle of detailed balance. In addition, the collision-free lifetimes and the radiationless quenching rate constants in $B(\nu' = 19)$ were also obtained in the experiments.

PACC: 3450E; 8220R; 3350