

紫外光激励产生高振动激发 ν_1 模的 NO_2 分子*

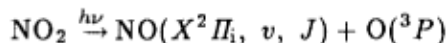
李红志 李强 朱起鹤 孔繁敖

(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

关键词: 红外发射谱, 高振动激发

NO_2 的光解研究不仅在大气化学等领域有着重要意义, 而且在单分子解离模型的建立等分子反应动力学理论研究上也有着重要的价值. 因此, 它一直被不同的实验方法进行着深入的研究.

NO_2 的解离极限波长是 398 nm. 由于室温下 NO_2 振、转动能的能量贡献, 在长于解离限的 404.7 nm 仍有多达 36% 的分子发生解离^[1]. 当 NO_2 被高于 398 nm 波长的光照射时, 可观察到从 NO_2 发出的可见荧光和红外荧光. 在 398 nm 以下波长, NO_2 吸收一个光子而光解为 NO 分子和 O 原子, 其光量子产率接近于 1^[1,2]:



在近紫外波段, NO_2 吸收光子主要发生 $\tilde{A}^2 B_2$ 和 $\tilde{B}^2 B_1 \leftarrow \tilde{X}^2 A_1$ 跃迁. $\tilde{A}^2 B_2$ 和 $\tilde{B}^2 B_1$ 电子激发态同基电子态 $X^2 A_1$ 将发生电-振-转混合^[3,4]. 这种强烈的耦合使得 NO_2 在 398 nm 以上吸收光子而产生振动激发非常高的基电子态. NO_2 的红外荧光^[5-7], 而在近光解阈值处的解离则有着类似于从基电子态解离的性质^[8]. 虽然一般认为 NO_2 在波长低于 398 nm 光解时, 有着接近 1 的量子产率, 但前人仍有实验推测在 330 nm 光解 NO_2 时还有高达百分之几的 NO_2 吸收光子而未被光解^[9,10].

Zacharias^[11] 等人曾用激光诱导荧光方法研究了在 308 nm 的这一光解过程, 给出了产物 NO 的振动量子数 $v \leq 4$ 的振动、转动分布, 但是没有观察 NO_2 的变化.

我们用激光光解时间分辨红外发射光谱法研究了 NO_2 受 308 nm 的激光激发后的变化, 除光解现象外, 首次观测到波长低于光解极限下 NO_2 产生的基电子态高振动激发 ν_1 模的红外荧光.

1 实验部分

实验装置及原理详见文献 [12], 这里仅简述一下.

实验仪器主要由紫外激光器、光解反应室和时间分辨富里叶红外光谱仪三部分组成. 紫外激光 ($\text{Lambda Physik LPX305 i}$ 型, 308 nm, 700 mJ/pulse) 通过石英窗口被引入光解室, 并在室内被一对高反射率 ($R \approx 99\%$) 的平行平面镜多次反射以提高光解体积. 光解室由一机械泵抽真空, NO_2 样品流动进入该室. NO_2 (中科院生态环境中心提供, 未经进一步纯化) 经 P_2O_5 干燥并由质量流量控制器 (北京建中机器厂 D07 系列) 进入光解室. NO_2 的气压为 48 Pa (由

1995-07-13 收到初稿, 1995-10-23 收到修改稿. 联系人: 孔繁敖. * 国家自然科学基金资助项目

MKS 压力计测量). 激光光解产物的红外发射光将被一对镀金的近共焦凹球面镜收集, 经 $f=180$ mm 的 CaF_2 透镜变成平行光进入红外光谱计 (Nicolet 800 FTIR). 红外探测器采用液氮冷却的碲镉汞 (MCT-B, 光谱范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, $D^* = 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$) 探头. 光谱计具有时间分辨功能, 我们在实验中可得到激光光解后 $3.5 \mu\text{s}$ 至数百微秒的红外发射谱图, 同时还获得了仪器背景辐射光谱图. 谱图的光谱分辨率设置为 16 cm^{-1} . 为了提高信噪比, 累加 16 次得到时间分辨光谱图, 实验需激光脉冲 2 万多次. 所得激光光解后的红外谱图, 扣除本底辐射光谱, 校正仪器响应, 便得到产物的红外发射光谱图.

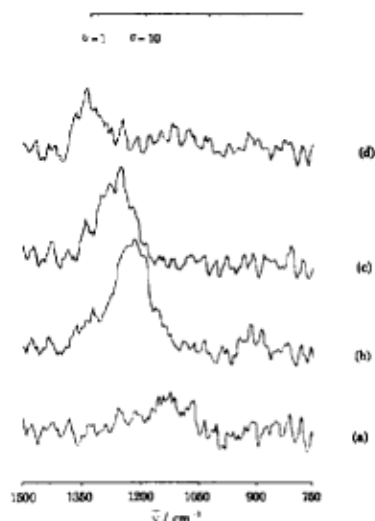


图 1 激光辐照后不同时刻的基电子态 NO_2 的 ν_1 模高振动激发红外发射光谱

Fig.1 IR fluorescence from highly excited ν_1 vibrational mode of $\text{NO}_2(X^2A_1)$ at different delay time after laser pulse
(a) $3.5 \mu\text{s}$, (b) $21.5 \mu\text{s}$, (c) $39.5 \mu\text{s}$.
(d) $129.5 \mu\text{s}$

2 实验结果及讨论

图 1 为我们在 308 nm 光照下观测到的高振动激发基电子态 NO_2 的 ν_1 模 (对称伸缩) 的红外发射光谱. 在激光光解后 $3.5 \mu\text{s}$, 可看到在 $1030 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内有一峰位在 1135 cm^{-1} 附近的宽峰, 这是高振动激发的 ν_1 模的红外荧光; 由于新生高振动激发 X^2A_1 态 NO_2 分子的热转动及能级的电振转、非谐性耦合, 使得该红外荧光有着非常宽的光谱范围, 并且信号强度较低. 在平均已发生了 7 次分子间碰撞的 $3.5 \mu\text{s}$, ν_1 模的振动激发峰位仍比基电子态 $\text{NO}_2(100)$ 的红外荧光峰位红移了约 200 cm^{-1} , 即相当于 ν_1 模约振动激发到 v 约等于 7 至 21. 此宽峰随时间的推移而迅速变窄并蓝移, 直至 $129.5 \mu\text{s}$ 时弛豫成峰位约在 1320 cm^{-1} 的主要为基电子态 $\text{NO}_2(100)$ 的红外发射. 实验中, 没有观测到 ν_3 模 (非对称伸缩) 的红外发射. 我们观察到未被 308 nm 光子光解的 NO_2 发出的红外荧光, 从而直接证明了在 308 nm 确

实有一部分 NO_2 未被光解, 并且其中有一部分变成 ν_1 模高振动激发的基电子态分子.

由于前人在 366 nm ^[9]、 313 nm ^[2] 实验中没有观测到 NO_2 可见荧光信号 (这不同于在 398 nm 以上波长的结果), 因此可以认为所产生的高振动激发产物不是来自电子激发态 A^2B_2 和 B^2B_1 态自发辐射跃迁至基电子态 (Franck-Condon 跃迁). 此外, ν_1 模的高振动激发也不可能来自光解产物向母体 NO_2 分子的振动传能, 因为各种光解产物向母体分子的 V、R、T-V 传能, 一般只能使 NO_2 激发到振动量子数 $v=1$ 的态, 而不可能产生很高的振动量子数; 而且, 这种振动传能速率较慢, 应有 NO_2 红外荧光强度逐渐增强的过程, 这在实验中并未观察到. 因此, 我们所观察到的高振动激发的 NO_2 只应产生于电子激发态向基电子态的无辐射跃迁.

由于基电子态 X^2A_1 的平衡键长和键角 (0.11934 nm 和 134.1°) 同电子激发态有着明显差异 (A^2B_2 为 0.131 nm 和 111° , B^2B_1 为 0.123 nm 和 180°)^[11], 这使得 A^2B_2 和 B^2B_1 同基电子态电-振-转混合时, 所产生的具有基电子态特征的振转激发 NO_2 分子将有 ν_1 、 ν_2 和 ν_3

三种振动模式, 其中 ν_3 振动模应占有相当大的比例, 有较 ν_1 模多得多的布居. Hartland^[7] 等曾用时间分辨富里叶红外仪研究了 NO_2 吸收 475 nm 光子产生的红外荧光, 观察到 NO_2 ν_3 振动模的发射信号远大于 $\nu_1 + \nu_3$ 组合频的信号. 而我们仅观测到 NO_2 的 ν_1 振动模的红外光谱, 却未观察到发射强度较 ν_1 模大的 ν_3 模的振动光谱. 我们认为在 308 nm 光解 NO_2 时, 非对称伸缩振动 (ν_3) 的 NO_2 由于有着适合解离的振动模式而解离; 对称伸缩振动 (ν_1) 的 NO_2 则由于其振动模式不利于解离而被保留下来, 故而我们实验仅观察到 ν_1 高振动激发的 NO_2 . ν_2 振动模在红外发射光谱中未被明显观察到, 可能是因为该振动模的波数低 (约 749 cm^{-1}), 红外发射强度低所致; 也可能因为该振动模激发分子也已被解离, Zacharias^[11,13] 等人认为 308 nm、337 nm 光解 NO_2 时产生的大量转动高激发 NO 应来自于 NO_2 的弯曲振动.

* 感谢中国科学院生态环境研究中心的沈迪新研究员提供 NO_2 样品.

参 考 文 献

- 1 Pitts J N Jr, Sharp J H, Chan S I. *J. Chem. Phys.*, **1964**, **42**:3655
- 2 Jones I T N, Bayes K D. *J. Chem. Phys.*, **1973**, **59**:4836
- 3 Donnelly V M, Keil D G, Kaufman K. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **71**:659
- 4 Ning C L, Lin H, Pfab J. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**:7458
- 5 McAndrew J J F, Preses J M, Weston R E Jr, Flynn G W. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**:4772
- 6 Chou J Z, Hewitt S A, Hershberger J F, Flynn G W. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**:8474
- 7 Hartland G V, Qin D, Dai H L. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**:7832
- 8 Ionov S I, Brucker G A, Jaques C, Chen Y, Wittin C. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **99**:3420
- 9 Jones I T N, Bayes K D. *J. Chem. Phys.*, **1973**, **59**:3119
- 10 Frankiewicz T C, Berry R S. *J. Chem. Phys.*, **1973**, **58**:1787
- 11 Zacharias H, Meier K, Welge K H. In *Energy Storage and Redistribution in Molecules*; Hinze J, Ed.; New York: Plenum Press, 1983, 107
- 12 朱起鹤, 黄寿龄, 王学斌等. *化学物理学报*, **1993**, **6**:87
- 13 Zacharias H, Geilhaupt M, Meier K, Welge K H. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **74**:218

Formation of High Vibrational ν_1 States of $\text{NO}_2(\tilde{X}_2 A_1)$ Excited at 308 nm

Li Hongzhi Li Qiang Zhu Qihe Kong Fan'ao

(The State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

Abstract The photon-excited NO_2 at 308 nm has been investigated by Time-Resolved FTIR spectroscopy. The IR fluorescence from highly excited $\text{NO}_2(\tilde{X}_2 A_1)$ in ν_1 vibrational mode has been observed. These excited states are resulted from the strong vibronic mixing of electronic excited $\tilde{A}^2 B_2/\tilde{B}_2 B_1$ states with the ground $\tilde{X}^2 A_1$ state. It is considered that symmetric stretching ν_1 mode is reserved from the photolysis because its vibrational style is unsuitable for dissociation.

Keywords: IR emission spectroscopy, Highly excited vibrational state