

# 单光子 LIF 方法研究 亚硝基苯 266 nm 光解动力学<sup>\*</sup>

孙巨龙, 李亚民, 陈茂笃, 韩克利<sup>\*\*</sup>, 李学初, 何国钟, 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

**摘要:** 用 266 nm 激光解离亚硝基苯( $C_6H_5NO$ )产生光解碎片 NO, 并利用单光子激光诱导荧光(LIF)技术( $X^2\Pi, v' = 0 \rightarrow A^2\Sigma^+, v' = 0$ )测得初生态光解产物 NO 的振转光谱。根据计算所得的模拟光谱对光解碎片  $NO(X, v' = 0)$  的转动量子数  $J'$  进行了归属, 得到量子数最大到  $J' = 50.5$  的各转动能级的相对布居, 这表明光解碎片 NO 具有较高的转动激发。提出了  $C_6H_5NO$  在 266 nm 下可能的光解机理。

**关键词:** 亚硝基苯光解; 单光子激光诱导荧光光谱; 光解动力学

中图分类号: O644.13 文献标识码: A

## 1 前言

研究多原子分子光解, 可以深入了解微观化学反应动力学过程。使用 LIF 技术对光解碎片的探测, 大大丰富了我们从光解研究中所获得的信息, 特别是对诸如 OH、NO、CO、CN 这样的双原子光解碎片的检测<sup>[1-11]</sup>。人们利用 LIF 方法对( $CH_3$ )<sub>2</sub>NNO、( $CH_3$ )<sub>3</sub>CNO、 $CH_3ONO$ 、NC-NO、NOCl、 $CF_3NO$  等的光解, 已经进行了卓有成效的研究<sup>[6, 12-15]</sup>。使用窄线宽的脉冲染料激光, 可以对初生态碎片的振转态进行有选择的探测, 并能确定其布居。如果利用偏振取向的 LIF 方法, 就可以得到由极化的解离激光产生的碎片角动量取向信息<sup>[1-4, 16, 17]</sup>。

我们研究小组曾在分子束条件下对  $C_6H_5NO$  的光解进行了研究<sup>[18, 19]</sup>。利用光解碎片平动能谱方法(PIS)测量了两个碎片(NO 和  $C_6H_5$ )的角分布和平动能分布。但 PIS 方法无法得到碎片初生态内能分布, 而 LIF 光谱能够直接测量光碎片初生态内能布居-振转分布, 进一步丰富了亚硝基苯的光解信息, 使我们对亚硝基苯的光解机理有比较全面的了解。本文首次报道了亚硝基苯在 266 nm 下光解的 NO 碎片单光子激光诱导荧光光谱。

## 2 实验

图 1 为反应装置示意图。它是一个六臂不锈钢圆球,  $C_6H_5NO$  经导管从上方喷入, 下方接真空机组抽空。激光从水平的左右两臂平行对射进入, 前面接光电倍增管(PMT), 背面装有吸光体, 防止光反射到 PMT 上。反应器上还有两个接口, 一个接数字式电容压力计, 用来测量光解时光解物质的浓度; 一个接热偶规和电离规, 用来测量背景真空度。为了减小散射光的影

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(29953001)。

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Email: klhan@ms.dicp.ac.cn

收稿日期: 2000-06-15; 修回日期: 2000-10-31。

响,反应器内部用消光漆涂黑,水平的左右两臂内都装有光阑,并且在PMT前装有带通滤光片。

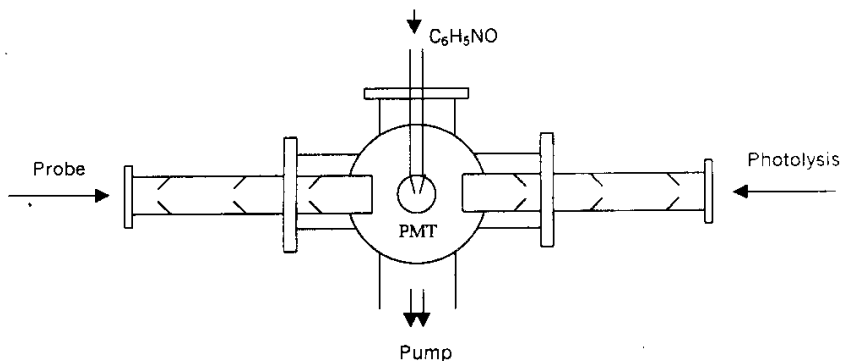


图1 反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

测量系统原理示意图示于图2。在本实验中,测量亚硝基苯光解碎片 NO 的激光诱导荧光的关键是控制好激发光与解离光的相对延迟。如果  $C_6H_5NO$  解离后同时探测 NO 碎片,则 266 nm 激光产生的干扰大,信噪比很差。如果  $C_6H_5NO$  解离后较长时间(几百纳秒)再探测 NO 碎片,则信号强度低,分辨不好。对此,我们精心设计了测量系统,精确控制时序关系,使激发光相对解离光延后约 20 ns,得到了很好的信噪比和分辨率。DG535(美国 Stanford 公司)作为本实验测量系统的中心控制单元,同时控制两台 YAG 激光器。解离光(266 nm)的能量每脉冲约

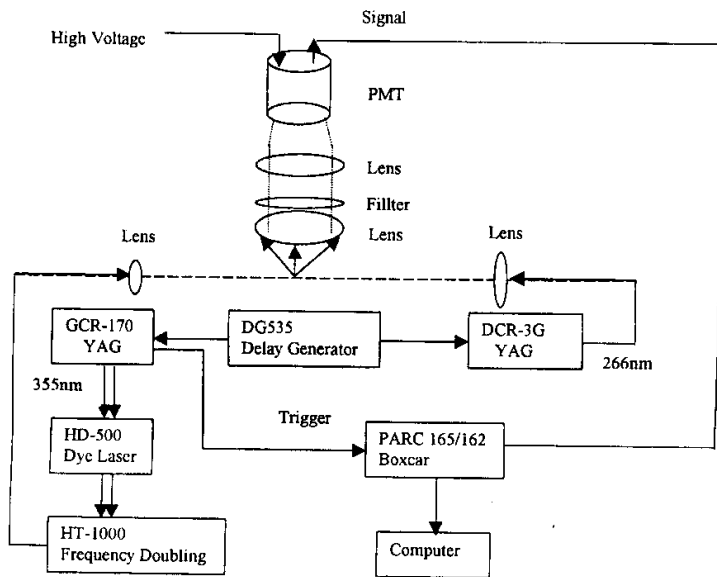


图2 测量系统原理图

Fig.2 Schematic diagram of probing system

为 1.5 mJ, 激发光的能量每脉冲小于 0.1 mJ, 激发光的扫描速度为 2  $\mu\text{m}/\text{s}$ 。两束激光的重复频率为 10 Hz。NO 的荧光信号用紫外光电倍增管(Hammamatsu R1460)接收,其光谱响应范围为

100300 nm。PMT 的输出信号送入 Boxcar (PARC 162/165), Boxcar 在激发激光的同步触发下对信号进行门控取样。Boxcar 的输出经 A/D 板送入计算机中。

### 3 结果与讨论

有很多工作对亚硝基化合物的光解动力学进行了研究<sup>[13, 14, 20-30]</sup>, 光解激光波长一般位于 450700 nm。对于一些亚硝基烷烃或取代的亚硝基烷烃的光解机理, 较为普遍的观点认为, 在这个波长范围, 电子跃迁对应的是  $S_0(^1A'') \leftarrow S_0(^1A')$  跃迁, 属于  $(n, \pi^*)$  跃迁。但是由于 C-N 键通过  $S_0(^1A'')$  态解离要克服较高的能垒, 因此解离通常通过内转换(无辐射电子弛豫)发生在  $S_0(^1A')$  势能面上或经过系间窜越到  $T_1(^3A'')$  态上发生预解离。

有关亚硝基苯的紫外吸收光谱的报道却不多<sup>[31-33]</sup>, Tabei 及其合作者对亚硝基苯的紫外吸收光谱进行了归属<sup>[33]</sup>。亚硝基苯在紫外区有五个吸收峰, 分别位于 301.4、280.5、218.0、194.0 和 174.0 nm 附近。174.0 和 194.0 nm 两个吸收带, 被认为是对应于苯环的  $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$  和  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  跃迁带由于生色基团 NO 的存在而红移; 218.0 nm 吸收带对应于类似苯的  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  跃迁带; 280.5 nm 吸收带被认为是对应于一个电子从苯环向 NO 转移的电荷转移吸收带; 301.4 nm 吸收带被认为是对应于苯环激发和电荷转移激发的混合。

根据能量守恒原理, 反应可资用能在产物碎片的内能和平动能之间的分配关系为:

$$\begin{aligned} E_{avl} &= h\nu + W_{int} - D_0(C-N) \\ &= E_t + E_{int} \end{aligned}$$

对于 266 nm 激光, 光子能量  $h\nu$  为 449 kJ/mol;  $D_0$  为处于基态的母分子的解离能,  $W_{int}$  为母分子的内能;  $E_t$  为碎片的平动能,  $E_{int}$  为碎片的内能。在我们的另一个实验中<sup>[18, 19]</sup>, 用 PTS 方法得到了 C-N 键键能  $D_0$  为 219 kJ/mol (与文献<sup>[34]</sup>报道值  $D_0 = (213 \pm 4)$  kJ/mol 很接近), 亚硝基苯在 266 nm 光解下, 约 29% (68 kJ/mol) 的反应可资用能配置为产物碎片的平动能, 约 71% (168 kJ/mol) 的反应可资用能转换为产物碎片的内能, 预计碎片具有较大的振转激发。

以往的工作对 NO 分子的电子结构和光谱性质研究得非常之多, 人们对它的光谱相对熟悉。NO 的电子基态是由相距为  $123.1 \text{ cm}^{-1}$  两个自旋分量  $\tilde{\nu}_{1/2}$  和  $\tilde{\nu}_{3/2}$  组成, 第一电子激发态是  $A^2\Sigma^+$  态, 在  $(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$  之间的电子跃迁形成了它的所谓  $\gamma$  带光谱。每一自旋子能级与第一激发态之间的跃迁产生 6 个转动支, 只有 2 支 (分别是  $P_{11}$ 、 $R_{21}$  和  $P_{12}$ 、 $R_{22}$ ) 是由单一跃迁产生的, 其余 4 支是成对出现的 ( $Q_{11} + P_{21}$ 、 $R_{11} + Q_{21}$  和  $Q_{12} + P_{22}$ 、 $R_{12} + Q_{22}$ ), 从而使  $NO(X)$  振动能级的单光子激发光谱很复杂, 而且范围很宽。为了对光解产生的  $NO(X)$  态转动量子数  $J''$  进行精确归属, 必须根据已有的光谱数据计算出模拟光谱。

对于转动量子数为  $J''$  的转动跃迁强度  $I_{J''}$  由下式决定:

$$I_{J''} \propto \frac{1}{2J'' + 1} N(J'', \nu'') q_{\nu, \nu''} S_{J''}$$

其中,  $N(J'', \nu'')$  为转动布居;  $q_{\nu, \nu''}$  为 Franck-Condon 因子<sup>[35]</sup>;  $S_{J''}$  为  $J'' \rightarrow J'$  跃迁的 H<sup>9</sup>nl-London 因子。比较模拟光谱与实验光谱的线强度, 得到转动能级布居。

图 3 是亚硝基苯光解碎片  $NO(X, \tilde{\nu} = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(\nu' = 0)$  跃迁的单光子 LIF 光谱(长波部分), 观察到量子数最大  $J'' \cong 50.5$  的转动跃迁。图 4 是光解碎片  $NO(X, \nu'' = 0)$  的转动能级相对布居 ( $N(J'')$ ),  $N(J'')$  从  $J'' = 15.5$  左右开始增加, 在  $J'' = 36.5$  附近达到最大, 然后在  $J'' = 50.5$  左右迅速降低。在实验条件下 NO 分子玻尔兹曼分布的最大布居出现在  $J'' = 9.5$  左右, 显然

亚硝基苯光解产生的  $\text{NO}(X)$  产物具有较高的转动激发,但没有迹象显示转动粒子数反转。这说明亚硝基苯 266 nm 的光解过程是非直接光解离过程。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  中 C-N-O 的非线性结构可能是造成碎片具有较高转动激发的重要原因。这一结果与前文所述的我们另一实验<sup>[18,19]</sup>结果相一致。

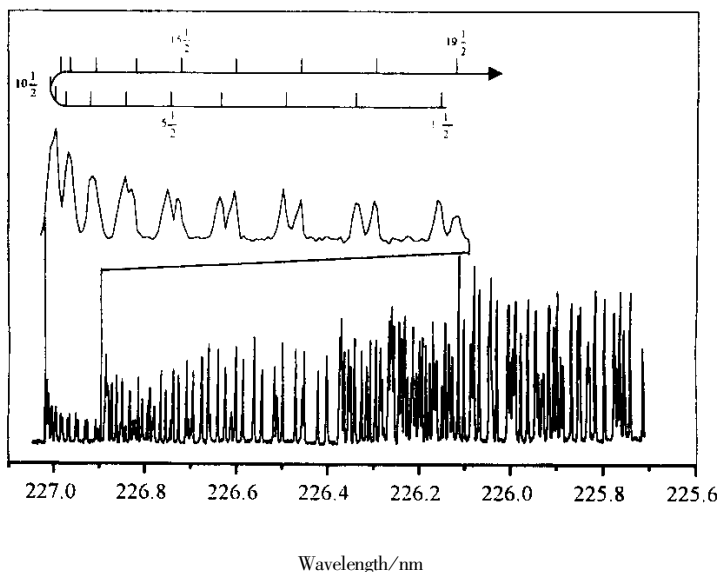


图 3  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  光解碎片  $\text{NO}(X)$  ( $v' = 0 \rightarrow A \Sigma^+ v' = 0$ ) 单光子 LIF 光谱 (长波部分)

Fig. 3 One-photon LIF spectrum of  $\text{NO}(X)$  ( $v' = 0$ ) produced from photolysis of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  at 266 nm (red part)

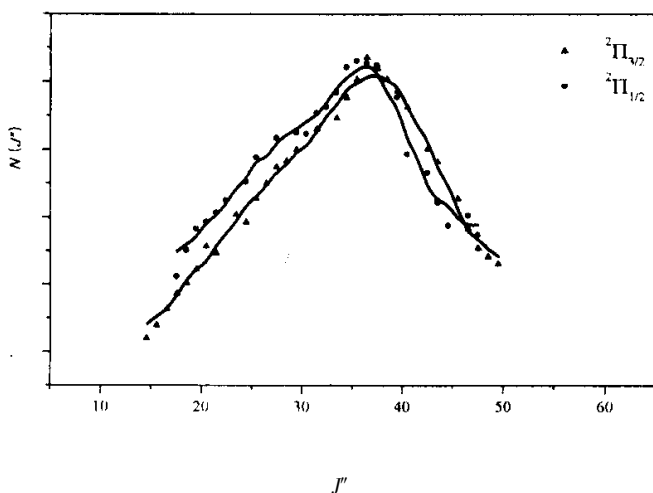


图 4  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  光解碎片  $\text{NO}(X, v'' = 0)$  两个自旋-轨道能级转动分布

Fig. 4 Rotational distributions of different spin-orbital states of  $\text{NO}(X, v'' = 0)$  fragments obtained from the photodissociation of  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$

基于以上的讨论和分子束实验的结果,我们认为亚硝基苯的光解存在以下可能的解离机理:当母分子  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  吸收一个 266 nm 光子 (4.67 eV) 后,被垂直激发到束缚单重  $S_2$  态上,然后

通过分子间振动能的重新分布,或通过  $S_2$  激发态到低能级的三重态或单重态的非辐射电子弛豫产生预解离。

### 参 考 文 献

- [1] Vasudev R, Zare R N, Dixon R N. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **96**:399
- [2] Vasudev R, Zare R N, Dixon R N. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**:4863
- [3] Andress P, Ondrey G S, Titze B, Rothe E W. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**:2584
- [4] Simons J P, Smith A J, Dixon R N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1984, **280**:1489
- [5] Welge K H, Schmiedl R. *Adv. Chem. Phys.*, 1981, **47**:133
- [6] Pfab J, Hager J, Krigegeger W. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**:266
- [7] Benoist O D'Azy, Lahmani F, Lardeux C, Solgadi D. *Chem. Phys.*, 1985, **94**:247
- [8] Dubs M, Bruhlmann U, Robert Huber J. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**:3106
- [9] Ho P, Smith A V. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **90**:407
- [10] Nadler I, Mahgerefteh D, Reisler H, Wittig C. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**:3885
- [11] Nadler I, Noble M, Reisler H, Wittig C. *ibid.*, 1985, **82**:2608
- [12] Lahmani F, Lardeux C, Solgadi D. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **102**:523
- [13] Reisler H, Pessine F B T, Haas Y, Wittig C. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**:3785
- [14] Roellig M P, Houston P L, Asscher M, Hass Y. *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**:5081
- [15] Wang Chunru(王春儒). The Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences(中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文), 1992
- [16] Greene G H, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**:6741
- [17] Han Keli(韩克利), He Guozhong(何国钟), Lou Nanquan(楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1998, **11**:525
- [18] Huang Jianhua(黄建华). The Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences(中国科学院大连化学物理研究所博士学位论文), 1999
- [19] Huang J H, Wang G J, Gu X B, Han K L, He G Z. *J. Phys. Chem.*, in press.
- [20] Nadler I, Reisler J, Noble M, Wittig C. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **108**:115
- [21] Knee J L, Khumdkar L R, Zewail A H. *J. Chem. Phys.*, 1985, **89**:4659
- [22] Quian C X W, *et al.*. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**:5573
- [23] Noble M, Quian C X W, Reisler H, Wittig C. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**:5763
- [24] Bower R D, Jones R W, Houston P L. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**:2799
- [25] Dekoven B M, *et al.*. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**:4755
- [26] Spears K G, Hoffland L D. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**:4765
- [27] Jones R W, Bower R D, Houston P L. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**:3339
- [28] Dyet J A, McCoustra M R S, Pfab J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1988, **284**:463
- [29] Spasov J S, Cline J I. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**:9568
- [30] McCoustra M R S, Dyet J A, Pfab J. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **136**:231
- [31] Nakamoto K, Rundle R E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**:1113
- [32] Labhart H, Wagniere G. *Helv. Chim. Acta.*, 1963, **46**:1314
- [33] Tabei K, Nagakura S. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1965, **38**:965
- [34] Choo K L, Golden D M, Benson S W. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1975, **7**:713
- [35] Nicholls R W. *J. Res. Natl. Bur. Std. USA*, 1964, **68**:535

## Photodissociation Dynamics of Nitrosobenzene by Means of LIF<sup>\*</sup>

Sun Julong , Li Yamin , Chen Maodu , Han Keli<sup>\*\*</sup>

Li Xuechu , He Guozhong , Lou Nanquan

( State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics , Dalian

Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Science , Dalian 116023 )

**Abstract** The photodissociation of nitrosobenzene ( $C_6H_5NO$ ) at 266nm has been studied by monitoring the nascent NO product using a one – photon laser – induced fluorescence (LIF) technique. The NO ( $X^2\Pi, v''=0 \rightarrow A^2\Sigma^+, v'=0$ ) ro – vibrational spectrum was obtained. The  $J''$  quantum numbers of NO ( $X^2\Pi, v''=0$ ) populated in the dissociation process have been assigned by comparing the experimental spectrum with the simulated spectrum. The rotational distributions with quantum numbers up to  $J''=50.5$  were obtained. This means that the NO( $X$ ) fragments produced in the dissociation process are of highly rotational excitation. The probable photolysis mechanism is proposed for the photodissociation of  $C_6H_5NO$  at 266nm.

**Key word** The photodissociation of nitrosobenzene , One – photon laser – induced fluorescence spectra

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29953001).

\*\* To whom correspondence should be addressed. Email : klhan@ms.dicp.ac.cn