

亚硝基苯光解过程中的能量配置^{*}

孙巨龙^{**}, 李亚民, 尹鸿鸣, 陈茂笃, 韩克利, 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: 利用单光子激光诱导荧光(LIF)技术, 测量了亚硝基苯(C_6H_5NO)初生态光解碎片($NO(X \text{ 态 } v''=1, 2, 3)$)的转动光谱. 通过对初生态光解碎片($NO(X \text{ 态 } v'')$)内能态布居的分析, 得到了 $NO(X \text{ 态 } v'')$ 的转动温度和相对振动布居比, 研究了亚硝基苯在 266 nm 激光光解过程中的能量配置情况. 与小分子相比, 大的亚硝基苯分子, 其光解过程中能量分布很宽, 涉及到所有自由度.

关键词: 亚硝基苯光解; 激光诱导荧光; 能量配置

中图分类号: O644.13 文献标识码: A

1 引言

多原子分子吸收紫外光子而解离是物理化学领域一个重要的而且令人感兴趣的话题^[1]. 尽管人们在这方面做了大量的研究工作, 但目前它仍然是一个活跃的领域. 由于探测初始产物态布居技术的发展(特别是对那些可以用窄带激光激发进行探测的体系), 使得人们能够通过控制反应物的初态, 探测产物的终态, 获得态-态反应动力学信息^[2, 3].

激光诱导荧光技术结合分子束技术, 用于研究单次碰撞条件下的光解反应, 被证明是一种强有力的工具^[4-12]. 在以往的光解动力学研究中, 研究光解过程中能量配置的工作非常之多. 通过确定初生态产物内能分布和平动能分布, 为人们深入了解光解反应提供了丰富信息.

对于含有 NO 基团的小分子及中等大小的多原子分子的光解, 人们做了大量的研究工作. 但对含有 NO 基团的大分子进行光解研究, 仍然并不多见. 亚硝基化合物($R-NO$)是用来进行此类研究的很好的化合物之一. 一方面, 此类化合物一般是不稳定的, 易光解; 另一方面, 光解产物之一 NO 的电子结构相对简单, 光谱数据齐全, 易于处理. 我们曾利用光解碎片平动能谱(PIS)技术, 测量光解碎片的平动能分布和角分布, 研究了亚硝基苯 266 nm 光解动力学^[13]. 在另一个实验^[14]中, 我们用单光子激光诱导

荧光方法, 得到了亚硝基苯光解碎片($NO(X \text{ 态 } v''=0)$)的转动光谱. 本文报导了我们用同一方法(LIF)研究亚硝基苯 266 nm 光解动力学, 测量了初生态光解碎片($NO(X \text{ 态 } v''=1, 2, 3)$)的转动分布, 得到了亚硝基苯光解过程中能量配置信息.

2 实验

实验装置及测量系统已作过报导^[14], 现仅就与本文有关的部分给予描述. 实验中所用的探测激光脉冲相对于解离激光脉冲同步延迟约 20 ns. 20 ns 的延迟间隔足以将两束激光分开, 同时在本实验中所采用的压力(约 26 Pa)下, 这样的延迟间隔又是足够短的, 可以保证实验是在单次碰撞条件下进行的, 即碰撞驰豫效应可以忽略不计.

实验中所用的亚硝基苯是 Fluka 公司生产的, 纯度大于 98%, 使用时没有再做进一步的纯化. 亚硝基苯在常温常压下为淡黄色固体颗粒, 熔点为 69°C. 实验过程中, 将盛放亚硝基苯的样品池及进气管路加热至 69°C 左右, 用氩气作载气, 将亚硝基苯连续不断地载入反应池中, 用微调阀将压力稳定在 26 Pa 左右. 亚硝基苯连续流过反应池的目的, 是为了带走前一个光脉冲解离亚硝基苯生成的 NO, 消除驰豫的 NO 对初生态 NO 荧光信号的影响.

实验中所用的激光染料为香豆素 LC4700、LC4800 和 LC5000(Lambda Physik), 这几种染料发出的光经过倍频后, 其波长范围(230-260 nm)覆盖了

^{*} 国家自然科学基金资助项目(29953001, 29825107). ^{**} 通讯联系人, Email: jlsun@dicp.ac.cn

$\text{NO}(\text{A} \Sigma^+ \rightarrow \text{X} \Pi)$ 跃迁的 $0 \leftarrow 1$ 、 $0 \leftarrow 2$ 和 $0 \leftarrow 3$ 三个振动带. 亚硝基苯的紫外吸收光谱^[15-17]表明, 其在 200-300 nm 内都有吸收. 我们在实验中确实观察到, 当探测光足够强时, 亚硝基苯被这一束激光解离生成了 NO 和 C_6H_5 . 为了消除探测光自身解离亚硝基苯带来的实验误差, 我们将探测光的能量控制为每脉冲小于 0.1 mJ. 因为在 230-260 nm 内亚硝基苯吸收系数变化较大, 我们以仅有一束探测光而检测不到 NO 荧光为标准, 对三个振动带分别控制探测光强度.

3 结果与分析

亚硝基苯在 266 nm 激光作用下, 解离生成 NO 和 C_6H_5 碎片. 初生态光解碎片 $\text{NO}(\text{X} \Pi)$ 的振动激发, 是通过单光子激发其 γ 带系 $v' = 0 \leftarrow v'' = 1, 2, 3$ 之间跃迁实现的. 图 1 分别是初生态 $\text{NO}(0-1)(0-3)$ 带单光子激光诱导荧光光谱(长波部分). 之所以选择这些跃迁来探测其荧光光谱, 一是因为它们的 Franck-Condon 因子较大: $q_{01} = 0.26345$, $q_{02} = 0.23646$, $q_{03} = 0.15962$ ^[18]; 二是因为在以上每种

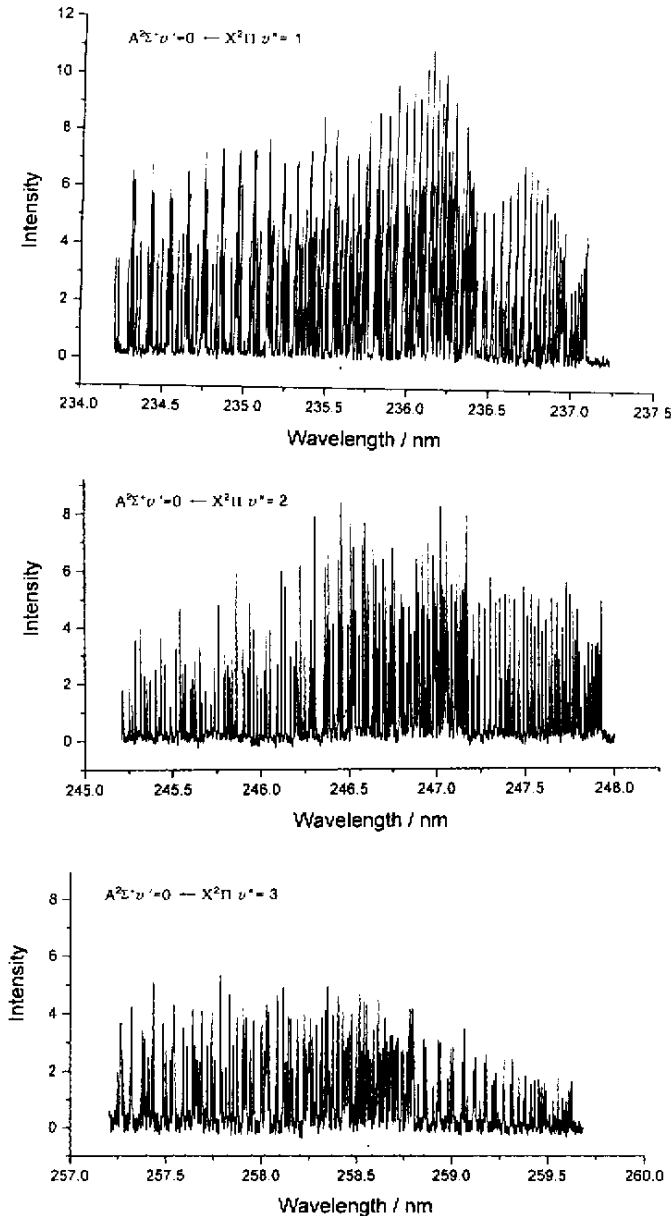


图 1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ 266 nm 光解碎片 NO 单光子 LIF 光谱(长波部分)

Fig. 1 Single-photon LIF spectrum of NO from photolysis of $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ at 266 nm (red part)

跃迁中所发出的荧光都源自($A \Sigma^+$)同一振动能级($v' = 0$),这相当程度地简化了数据处理.确定振动布居时,既不用考虑发射 Franck - Condon 因子,也不用考虑探测系统灵敏度.

关于 NO 转动谱线的归属问题见文献 [14].我们对转动光谱进行分析发现,亚硝基苯光解碎片 NO($X^2\Pi$)的四个振动能级($v'' = 0, 1, 2, 3$)上的转动分布都符合玻尔兹曼分布(NO($X^2\Pi$) $v'' = 0$)的转动光谱^[14],每一振动能级上的转动布居都对应一个转动温度,结果列于表 1.

表 1 亚硝基苯 266 nm 光解碎片 NO($X^2\Pi$) $v'' = 0, 1, 2, 3$ 转动温度

Table 1 Rotational temperature of the nascent NO($X^2\Pi$) $v'' = 0, 1, 2, 3$ photofragment observed following 266 nm photolysis of C_6H_5NO

Vibrational level(v'')	Rotational temperature/K
0	2400 ± 110
1	1400 ± 100
2	1300 ± 120
3	700 ± 100

为了得到亚硝基苯光解碎片 NO($X^2\Pi$)四个振动能级($v'' = 0, 1, 2, 3$)的相对布居,必须对实验光谱进行归一化处理.首先根据实验过程中记录的能量随波长变化曲线,对荧光光谱进行能量修正;再使用已发表的 Franck - Condon 因子^[18]去除经能量修正的光谱.因为四个带的跃迁都源自 NO($A \Sigma^+$)同一个振动能级,所以在对荧光光谱归一化时,只需除以激发 Franck - Condon 因子,而无须考虑发射 Franck - Condon 因子.图 1 给出的荧光光谱,正是经过归一化处理后得到的,其不同振动带光谱的相对强度具有可比性.经过上述归一化处理后,将同一振动带的转动布居对所有转动量子数求和,就得到振动布居.我们分别计算了四个振动能级 $v'' = 0, 1, 2, 3$ 的布居数后,得到相对振动布居比为 0.36031022011.

根据振转分布,就能求出亚硝基苯初生态光解碎片 NO($X^2\Pi$)的振动能和转动能,结果列于表 2.有了 NO 碎片内能分布,再结合实验得到的碎片平动能数据^[13],我们就能对亚硝基苯光解过程中的能量配置给出一个较为详细的描述:

亚硝基苯中 $D_0(C - N)$ 为 219 kJ/mol^[13, 19],母分子 C_6H_5NO 内能 $E_{int} = 15$ kJ/mol, 266 nm 激光光子能量 $h\nu$ 为 449 kJ/mol,则可资用能

$$E_{avl} = E_{int}(C_6H_5NO) + h\nu(266 \text{ nm})$$

$$- D_0(C - N) = 245 \text{ kJ/mol}$$

表 2 亚硝基苯 266 nm 光解碎片 NO($X^2\Pi$)内能分布

Table 2 Internal energy content of NO($X^2\Pi$) produced by photodissociation of C_6H_5NO at 266nm

NO($X^2\Pi$) v''	Relative population($P_{v''}$)	$E_{vib}P_{v''}$ (kJ/mol)	$E_{rot}P_{v''}$ (kJ/mol)
0	0.36	0	10.3
1	0.31	6.8	5.1
2	0.22	10.0	3.5
3	0.11	7.5	1.2
Σ		24.3	20.1

这些能量分布在光解碎片 NO 和 C_6H_5 的内自由度和平动自由度上.光解碎片 NO($X^2\Pi$)和 C_6H_5 的平动能占可资用能的 28%(69 kJ/mol)^[13]; NO($X^2\Pi$)的内能占可资用能的 18%(44 kJ/mol),其中转动能占 8%(20 kJ/mol),振动能占 10%(24 kJ/mol); C_6H_5 的内能占可资用能的 54%(132 kJ/mol).

多原子小分子如 HONO^[4],其光解行为表现出类似双原子分子的行为,几乎所有的可资用能都转变为平动能,这符合简单冲击模型.与 HONO 形成鲜明对照,含有 13 个原子 C_6H_5NO 分子,在 266 nm 激光光解过程中,能量分布范围很宽,涉及到所有自由度,并且约有 54%的可资用能分配在 C_6H_5 内自由度上,这也与理论计算的结果相符^[13].

参 考 文 献

- [1] Schinke R. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1988, **39**: 39
- [2] Balint - kurti G G, Shapiro M. *Chem. Phys.*, 1981, **61**: 137
- [3] Simons J P. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**: 1287
- [4] Vasudev R, Zare R N, Dixon R N. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**: 4863
- [5] Andress P, Ondrey G S, Titze B, Rothe E W. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**: 2584
- [6] Pfab J, Hager J, Krigegeger W. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**: 266
- [7] Dubs M, Bruhlmann U, Robert Huber J. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**: 3106
- [8] Lahmani F, Lardeux C, Solgadi D. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **102**: 523
- [9] Quian C X W, Nobel M, Nadler I, Reisler H, Witting C. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**: 5573

- [10] Bruno A E , Bruhlmann U , Huber J R. *Chem. Phys.* , 1988 , **120** : 155
- [11] Qian C X W , Ogai A , Reisler H , Witting C. *J. Chem. Phys.* , 1989 , **90** : 209
- [12] Ning C L , Pfab J. *J. Phys. Chem. A* , 1997 , **101** : 6008
- [13] Huang J H , Wang G J , Gu X B , Han K L , He G Z. *J. Phys. Chem. A* , 2000 , **104** : 10079
- [14] Sun Julong(孙巨龙) , Li Yamin(李亚民) , Chen Maodu (陈茂笃) , Han Keli(韩克利) , Li Xuechu(李学初) , He Guozhong(何国钟) , Lou Nanquan(楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报) , 2001 , **14** : 129
- [15] Nakamoto K , Rundle R E. *J. Am. Chem. Soc.* , 1956 , **78** : 1113
- [16] Labhart H , Wagniere G. *Helv. Chim. Acta.* , 1963 , **46** : 1314
- [17] Tabei K , Nagakura S. *Bull. Chem. Soc. Jap.* , 1965 , **38** : 965
- [18] Pfoer L G , Cowles L M. *J. Chem. Phys.* , 1986 , **85** : 2419
- [19] Choo K L , Golden D M , Benson S W. *Int. J. Chem. Kint.* , 1975 , **7** : 713

Energy Disposal in Photodissociation of Nitrosobenzene^{*}

Sun Julong^{**} , Li Yamin , Yin Hongming , Chen Maodu ,
Han Keli , He Guozhong , Lou Nanquan

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics , Dalian Institute
of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023)

Abstract The rotational spectra of the nascent NO(X $\tilde{\text{I}}$ $v'' = 1, 2, 3$) product from the photolysis of nitrosobenzene (C₆H₅NO) have been recorded by using the single - photon laser-induced fluorescence (LIF) technique. The rotational temperature and the relative ratio of vibrational population of the nascent NO(X $\tilde{\text{I}}$) photofragment were obtained by probing the internal-state distribution of the fragment. The energy disposal in the photodissociation of nitrosobenzene at 266 nm was studied. In contrast to small molecule , the large-size molecule C₆H₅NO , gives rise to a broad-energy distribution involving all degrees of freedom in photodissociation.

Key words Photodissociation of nitrosobenzene , Laser-induced fluorescence , Energy disposal

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(29953001 , 29825107).

** To whom correspondence should be addressed. Email : jlsun@dicp.ac.cn