

乙、丙苯的 ν_{12} 环振动的皮秒时间分辨 CARS 研究*

赖天树, 张海潮, 林位株

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室//物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 在室温下, 使用皮秒时间分辨 CARS 测量了乙、丙苯的 ν_{12} 环振动模的退相动力学. 观察到了正丙苯的两种构像的 ν_{12} 模的不同退相行为. 乙苯和异丙苯的 ν_{12} 模的退相服从单指数衰减, 而正丙苯的 ν_{12} 环模的退相却是振荡衰减的. 这种振荡衰减被归咎于正丙苯的 *trans* 和 *gauche* 构像的 ν_{12} 环振动模之间的量子拍. 乙、丙苯的 ν_{12} 环振动模的退相时间常数被给出, 并极大地受烷基链的构像、结构和长度的影响.

关键词: 时间分辨 CARS; ν_{12} 环振动模; 分子构像; 烷基苯

中图分类号: O433.5⁺4; O625.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 04-0041-04

自从 Hopkins 等^[1~3]首次在喷嘴膨胀制冷的烷基苯中发现烷基侧链的 *trans* 和 *gauche* 构像效应以来, 烷基苯的侧链构像受到了广泛的关注^[4,5]. *trans* 和 *gauche* 构像的差别在于正烷基链中第3个及以后的碳-碳键相对于第2个碳-碳键具有不同的空间取向(第1个碳-碳键定义为连接环与烷基链的碳-碳键)^[2]. Dickinson 等^[4]也记录了氮自由喷射膨胀制冷的正丙苯和正丁苯的 $S_1 \leftarrow S_0$ 的激发谱, 发现正丙苯有2个激发带, 而正丁苯有4个激发带.

他们也进行了基于 *ab initio* 的分子轨道计算, 发现正丙苯有2种构像, 分别对应于 *trans* 和 *gauche*; 对正丁苯, 计算发现五种构像, 其中2个为 *trans*, 3个为 *gauche*. Maté 等^[5]使用高分辨付里叶变换微波吸收光谱研究了3种烷基苯: 乙苯、正丙苯和正丁苯, 发现乙苯仅有1种构像, 正丙苯有2种构像, 而正丁苯有4种构像. 这些结果与 Dickinson 等^[4]的结果是一致的.

振动弛豫原理上可在时域和频域上等价地研究, 因为时域中直接测量的退相时间常数 T_2 与频域中测量到的线宽 $\Delta\nu$ 之间存在如下关系:

$$\Delta\nu = 1/\pi c T_2 \quad (1)$$

式中, $\Delta\nu$ 是谱线的 FWHM, c 为真空中的光速. 然而, 实际上振动弛豫的频域和时域描述并不完全等价、独立, 而是相互补充的. 因而, 在时域中直接测量振动态的时间衰减动力学是非常重要的. 然而, 烷基苯的振动弛豫的时域研究结果却很少. 对乙、丙苯的振动退相弛豫的时域研究尚

未见报道.

超快时间分辨喇曼光谱是研究振动退相的有力工具, 已被广泛用于甲苯^[6,7], 各种温度下的苯和氘代苯的振动退相动力学的研究^[8~10]. 本文中, 我们使用皮秒时间分辨 CARS 研究了室温下乙苯和丙苯的 ν_{12} 环呼吸振动模的退相弛豫. 据我们所知, 这是第一个在时域中直接地实验观测乙、丙苯的 ν_{12} 模的退相弛豫行为. 特别是对正丙苯, 我们观测到了振荡的退相弛豫. 我们认为这种振荡起源于2种构像的正丙苯分子间的干涉.

1 实 验

时间分辨 CARS 的原理和实验要求已在文献[11]中详细描述. 这里给出一个简短的描述. 来自一台 CW 锁模 Nd: YAG 激光器的激光脉冲通过光纤脉冲压缩器压缩到约 2 ps, 并用 LBO 晶体倍频. 倍频脉冲被分成2束, 分别同步泵浦2台染料激光器. 一台染料激光器使用若丹明 6G 染料, 并用单片结构的双折射滤波器调谐在 570 nm, 产生 1.2 ps 脉冲, 称此脉冲为 ω_1 . 另一台染料激光器使用吡啶红染料, 并使用3片结构的双折射滤波器调谐在约 604 nm, 产生 1.9 ps 脉冲, 称此脉冲为 ω_2 . ω_1 和 ω_2 脉冲分别通过三级、10 Hz 重复率的染料激光放大器, 分别被放大到 1.2 mJ 和 2.0 mJ. ω_1 脉冲被分成2个脉冲, 分别称为 ω_{11} 和 ν_{12} . ω_{11} 和 ω_2 脉冲时间上同步, 平行偏振. ω_1 和 ω_2 间的频率差被精确调谐到所

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (69888005); 广东省自然科学基金资助项目 (970148)

收稿日期: 2001-04-04; 作者简介: 赖天树 (1963-), 男, 副教授.

研究的烷基苯的 ν_{12} 模的振动频率(乙苯的振动频率为 $1\,003\text{ cm}^{-1}$ [13], 正丙苯的振动频率为 $1\,003\text{ cm}^{-1}$ [12], 异丙苯的振动频率为 $1\,002\text{ cm}^{-1}$ [13]). 为了相位匹配[11], ω_{11} 和 ω_2 脉冲束间成约 20 mrad 夹角, 并在样品上重叠, 通过受激拉曼散射相干激发样品的 ν_{12} 模. 第3个脉冲 ω_{12} 通过样品的激发点, 并与 ω_{11} 间成约 12 mrad 夹角, 正交偏振, 探测在不同延迟时间 τ 处的振动相干剩余量. 延迟时间 τ 由计算机控制的平移台控制. 来自 ω_{12} 的 CARS 信号, $S_{\text{as}}(\tau)$, 由六级光电倍增管(Hamamatsu R1913)探测. 每个数据点是30个激光脉冲的累加. 两组完全相同的数据然后平均.

实验用光谱纯乙、丙苯样品来自 Aldrich 公司, 声明纯度大于99%. 样品池通光厚度 1 mm .

2 结果与讨论

乙、丙苯的归一化皮秒时间分辨 CARS 信号以对数坐标分别显示在图1中. 虚线为实验数据. 如图1a所示, 乙苯的 ν_{12} 模的退相衰减为单指数型. 用最小二乘法, 单指数衰减函数最优化拟合实验数据, 获得乙苯 ν_{12} 模的退相时间常数为 $5.27 \pm 0.04\text{ ps}$. 由方程(1)可得对应的线宽为 $2.01 \pm 0.02\text{ cm}^{-1}$. 拟合数据以实线也绘制在图1a中. 显然, 单指数拟合非常好. 对乙苯, 没有关于 ν_{12} 模的退相时间常数和线宽的理论计算和实验数据报道. 为了表明实验结果的可靠性, 使用同一实验系统测得室温下甲苯的 ν_{12} 模的退相时间常数为 5.85 ps [7], 它与先前报道的结果非常一致.

对正丙苯的 ν_{12} 模, 一个振荡的退相衰减过程被首次观测到, 如图1b所示. 可认为这种振荡起源于2个相干激发的振动模间的干涉, 即量子拍. 类似的振荡现象也出现在苯[9,10]及甲苯与苯的混合气体[6]的飞秒时间分辨 CARS 实验中, 因为飞秒脉冲的宽的带宽, 分子中的多个不同简正振动模被同时相干激发. 因而, 如下的双模干涉模型被用于拟合图1b中的振荡退相数据.

$$I_{\text{as}}(\tau) = |A_1 \exp(-\tau/T_{2,1}) \exp[i(2\pi c \nu_0 \tau + \delta)] + A_2 \exp(-\tau/T_{2,2}) \exp[i2\pi c(\nu_0 + \Delta\nu)\tau]|^2 + I_0 = (2) \\ A_1^2 \exp(-2\tau/T_{2,1}) + A_2^2 \exp(-2\tau/T_{2,2}) +$$

$$2A_1 A_2 \exp[-\tau(1/T_{2,1} + 1/T_{2,2})] \cos[2\pi c \Delta\nu \tau - \delta] + I_0$$

式中, ν_0 , $\nu_0 + \Delta\nu$ 和 δ 分别为两个相干激发的振动模的 Bohr 频率和初始位相差; $c = 0.03\text{ cm/}$

ps 为真空中光速; $T_{2,1}$ 和 $T_{2,2}$ 分别为两振动模的退相时间常数; I_0 为背景信号强度.

用方程(2)最优化拟合图1b中的实验数据, 获得最优拟合参数为: $A_1 = 0.202$, $A_2 = 0.958$, $T_{2,1} = 8.20 \pm 0.05\text{ ps}$, $T_{2,2} = 4.65 \pm 0.03\text{ ps}$, $I_0 = -3.606 \times 10^{-6}$, $\Delta\nu = 1.38 \pm 0.01\text{ cm}^{-1}$, $\delta = 0.257\text{ rad}$ 或 $\Delta\nu = -(1.38 \pm 0.01)\text{ cm}^{-1}$, $\delta = -0.257\text{ rad}$ (因为余弦函数的偶对称性). 拟合数据以实线也绘制在图1b中. 显然, 拟合得非常好. 这意味着正丙苯的 $\nu_{12} = 1\,003\text{ cm}^{-1}$ 模实际上由两个分离的、频率相差仅 $\Delta\nu = 1.38 \pm 0.01\text{ cm}^{-1}$ 的振动模组成. 两个振动模的频率差如此小, 仅 1.38 cm^{-1} , 而在 $1\,003\text{ cm}^{-1}$ 附近, 正丙苯的简正振动模中是不存在振动频率相差如此小的两个不同简正振动模的. 因此, 我们认为这两个振动模分别是正丙苯的 *trans* 和 *gauche* 构像的 ν_{12} 模, 即不同构像分子的同一简正振动模. 显然, 振动频率仅相差 1.38 cm^{-1} 的两个振动模能够被皮秒脉冲同时相干激发. 因而, 振荡来自于正丙苯的 *trans* 和 *gauche* 构像的 ν_{12} 模间的干涉, 即不同构像的分子间的干涉, 而在苯和甲苯的飞秒时间分辨 CARS 实验中[6,9,10], 振荡退相是由于分子内多个不同简正振动模间的干涉, 即分子内干涉. 我们的推断也与 Hopkins 等[2]的推测非常一致. 他们推测在不同构像的烷基苯分子中, 同一简正环振动模(系统模)的振动频率变化很小. 他们还认为 *gauche* 构像的振动频率低于 *trans* 构像的同一振动模的振动频率, 并且 *gauche* 构像比 *trans* 构像更稳定. 因而, 指派参数 $A_1 = 0.202$, $T_{2,1} = 8.20\text{ ps}$ 给 *gauche* 构像的 ν_{12} 模, 而参数 $A_2 = 0.958$, $T_{2,2} = 4.65\text{ ps}$ 给 *trans* 构像的 ν_{12} 模, 并且取解 $\Delta\nu = 1.38\text{ cm}^{-1}$, $\delta = 0.257\text{ rad}$, 使得 *trans* 构像的 ν_{12} 模的振动频率高于 *gauche* 构像的 ν_{12} 模的振动频率. 这样, 室温下正丙苯中 *trans* 构像与 *gauche* 构像的浓度比 $A_2:A_1 = 0.958:0.202 = 4.74:1$, 而 Hopkins 等[2]发现在喷嘴膨胀制冷的正丙苯中, 两种构像的浓度是相等的. 这表明正丙苯的丙基链构像是温度敏感的.

根据上面的拟合参数和指派, 通常所说的正丙苯的 ν_{12} 模实际上是由 *trans* 构像的 ν_{12} 模和 *gauche* 构像的 ν_{12} 模组成. 振动频率 $1\,003\text{ cm}^{-1}$ 实际上是两种构像的组合 ν_{12} 模的振动频率, 它既

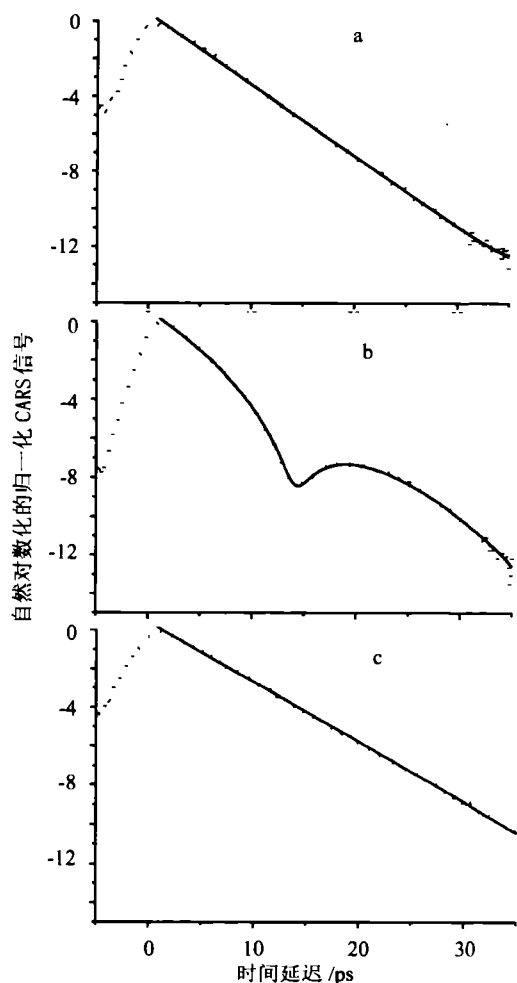


图1 乙苯(a),正丙苯(b)和异丙苯(c) ν_{12} 模的归一化皮秒时间分辨 CARS 信号作为延迟时间函数
虚线为实验数据;实线为单指数衰减拟合

Fig.1 The normalized picosecond time-resolved CARS signal of ν_{12} mode of ethylbenzene(a), *n*-propylbenzene(b) and *iso*-propylbenzene versus delay time

不是纯 *trans* 构像的 ν_{12} 模的振动频率,也不是纯 *gauche* 构像的 ν_{12} 模的振动频率。*trans* 构像 ν_{12} 模的振动频率应微略高于 $1\,003\text{ cm}^{-1}$, 而 *gauche* 构像 ν_{12} 模的振动频率应微略低于 $1\,003\text{ cm}^{-1}$ 。然而,仅从数据拟合,我们还不能精确确定 *trans* 构像和 *gauche* 构像的 ν_{12} 模的振动频率,因为拟合方程(2)仅对频率差 $\Delta\nu$ 灵敏,而不含参数 ν_0 。

在正丙苯的自发 Raman 散射光谱中,在 $1\,003\text{ cm}^{-1}$ 处通常只观察到一个峰。这是因为 *trans* 构像和 *gauche* 构像的 ν_{12} 模的振动谱线较宽,由(1)式得对应的谱线宽度分别为 2.28 cm^{-1} 和 1.29 cm^{-1} , 而根据上面的拟合结果,它们的中

心波数间仅相差 1.38 cm^{-1} , 因而,两谱线叠加为一个不可分辨的单峰。本文的实验结果也进一步表明了振动弛豫的频域测量和时域测量的不完全等价性。在通常的自发喇曼散射谱中不能分辨的正丙苯的两种构像,在时域中,我们却分辨了它们。

为了进一步支持我们的上述观点—频率差仅 1.38 cm^{-1} 的两个振动模是两种构像的同一振动模(ν_{12} 模),而不是同一构像的不同简正振动模,或者说振荡退相是起源于不同构像的分子间的干涉,而不是同一构像的分子内的模间干涉。我们在相同实验条件下测量了异丙苯(*iso*-propylbenzene)的 ν_{12} 模的退相行为。时间分辨 CARS 信号如图 1c 中虚线所示。实线为最优化单指数衰减拟合,退相时间常数为 $6.50 \pm 0.02\text{ ps}$ 。如图 1c 所示,实验数据与单指数衰减拟合符合得非常好。异丙苯只具有一种构像,而时间分辨 CARS 信号中没有振荡出现,这进一步证明了我们的上述观点和关于振荡起源的解释。

根据丙苯的 3 种构像(*trans*, *iso*, *gauche*)的 ν_{12} 模的退相时间常数的大的差别(4.65 ps , 6.50 ps , 8.20 ps)可知,侧链的构像对 ν_{12} 环振动模的退相动力学具有非常强的影响,尽管侧链构像对 ν_{12} 环振动模的振动频率影响很小。这表明侧链不仅通过连接侧链与苯环的碳—碳键影响环振动模的振动退相动力学,而且还通过某些空间效应影响环振动模的退相动力学行为,因为 ν_{12} 模的振动并不涉及连接侧链的环上碳原子的振动。如果侧链只通过碳—碳键影响 ν_{12} 环振动模,那么, ν_{12} 模的退相动力学就不应该随侧链构像变化而有大的变化。实际上, Kroemer 等^[14]的关于电子跃迁矩的取向的理论计算也支持我们的观点。他们的理论计算表明,侧链不仅通过碳—碳键影响环的电子跃迁矩的取向,而且通过空间效应施加影响,如通过侧链的电子轨道与环的电子轨道作用,侧链与环之间的静电作用等。

3 结 论

我们已使用皮秒时间分辨 CARS 测量了室温下液体乙、丙苯的 ν_{12} 模的退相弛豫动力学,并首次观测到了正丙苯的两种构像的 ν_{12} 模的不同退相行为。对乙苯和异丙苯的 ν_{12} 模,单指数退相弛豫被观测到。退相时间常数分别为 5.27 ps 和 6.50 ps 。对正丙苯,振荡的退相弛豫被观测

到,并归咎于 *trans* 构像和 *gauche* 构像分子间的干涉,但每种构像的 ν_{12} 模的独立退相弛豫仍是单指数衰减的. *trans* 构像和 *gauche* 构像的 ν_{12} 模的退相时间常数分别为 4.65 ps 和 8.20 ps. 两种构像的 ν_{12} 模的退相时间常数相差较大,而频率差却很小,表明丙基侧链不仅通过连接环与侧链的碳-碳键影响环振动模的退相弛豫行为,而且通过空间效应影响环振动模的退相弛豫. 这种空间效应的物理机制正在进一步研究中.

参考文献:

- [1] HOPKINS J B, POWERS D E, SMALLEY R E. Vibrational relaxation in jet-cooled alkylbenzenes[J]. J Chem Phys, 1980, 72(4): 2905.
- [2] HOPKINS J B, POWERS D E, SMALLEY R E. Vibrational relaxation in jet-cooled alkylbenzenes I. Absorption spectra[J]. J Chem Phys, 1980, 72(9): 5039.
- [3] HOPKINS J B, POWERS D E, MUKAMEL S, et al. Vibrational relaxation in jet-cooled alkylbenzenes II. Fluorescence spectra[J]. J Chem Phys, 1980, 72(9): 5049.
- [4] DICKINSON J A, JOIREMAN P W, KROEMER R T, et al. Conformationally induced transition moment rotation in the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic spectra of *n*-propylbenzene and *n*-butylbenzene[J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1997, 93(8): 1467.
- [5] MATÉ B, SUENRAM R D, LUGEZ C. Microwave studies of three alkylbenzenes: ethyl, *n*-propyl, and *n*-butylbenzene[J]. J Chem Phys, 2000, 113(1): 192.
- [6] RUBNER O, SCHMITT M, KNOPP G, et al. Femtosecond time-resolved CARS spectroscopy on binary gas-phase mixture: A theoretical and experimental study of the benzene/toluene system[J]. J Phys Chem(A), 1998, 102(48): 9734.
- [7] HUBBLE H W, LAI T S, BERG M A. Raman free-induction-decay measurements in low viscosity and super-cooled toluene: vibrational dephasing by shear fluctuations[J]. J Chem Phys, 2001, 114(8): 3662.
- [8] HO F, TSAY W S, TROUT J, et al. Direct measurement of the vibrational relaxation of the 991 cm^{-1} mode of the benzene crystal[J]. Chem Phys Lett, 1981, 83(1): 5.
- [9] JOO T, DUGAN M A, ALBRECHT A C. Time-resolved coherent stokes raman spectroscopy (CSRS) of benzene[J]. Chem Phys Lett, 1991, 177(1): 4.
- [10] JOO T, ALBRECHT A C. Femtosecond time-resolved coherent anti-stokes raman spectroscopy of liquid benzene: A kubo relaxation function analysis[J]. J Chem Phys, 1993, 99(5): 3244.
- [11] BOUT D V, BERG M A. Ultrafast raman echo experiments in liquids[J]. J Raman Spectroscopy, 1995, 26: 503.
- [12] STERIN K E, ALEKSANYAN V T, ZHIZHIN G N. Raman spectra of hydrocarbons[M]. Oxford: Pergamon Press, 1980.
- [13] VARSANYI G. Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives[M]. New York: Wiley, 1974.1.
- [14] KROEMER R T, LIEDL K R, DICKINSON J A. Conformationally induced changes in the electronic structures of some flexible benzenes. A molecular orbital model[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(48): 12573.

Picosecond Time-resolved CARS Studies of ν_{12} Ring-stretching Vibration of Ethyl- and Propyl- Benzenes

LAI Tian-shu, ZHANG Hai-chao, LIN Wei-zhu

(State-Key Lab. of Ultrafast Laser Spectroscopy // Department of Physics,
Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The dephasing dynamics of ν_{12} ring-stretching modes of ethyl- and propyl- benzenes are measured using picosecond time-resolved CARS at room temperature. The different dephasing behaviors of ν_{12} modes of two conformations of *n*-propylbenzene are observed for the first time. The single exponential dephasing decay profiles are obtained for the ν_{12} modes of the ethyl- and isopropyl- benzenes while the oscillation is observed in the dephasing dynamics of the ν_{12} mode of *n*-propylbenzene and is attributed to the quantum beat between the ν_{12} modes of *trans* and *gauche* conformers of *n*-propylbenzene. The dephasing time constants of the ν_{12} modes are given and influenced greatly by the length, conformation and structure of alkyl chains.

Keywords: time-resolved CARS; ν_{12} ring vibrational mode; molecular conformation; alkylbenzene