

# 双色激光共振增强的气相 $C_6H_6$ 分子的光电离谱\*

范 俊 颖

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

G. MÜLLER, J. L. LYMAN\*\*, W. E. SCHMID AND K. L. KOMPA  
(Max-Planck-Institut für Quantenoptik, D-8046 Garching b. München FRG)

## 提 要

本文给出了双色激光共振增强的气相苯的光电离谱结果。激发光子首先把分子从基态选择激发到  $s-1$  电子单态中一个确定的振动态, 然后第二台激光器输出的离化光子把这个激发分子离化。实验证明离子的产额不但与中间电子能级  $^1B_{2u}$  的振动态有关, 且依赖于离化激光的波长。从所得到的离子谱的结构和强度可以求得离子的电子基态  $^2E_{1g}$  的振动频率及分子参数, 精度较高。自离化里德堡能级对离化截面的贡献非常显著。某些自离化共振峰可以确认为是这些里德堡态的振动能级。

## 一、引 言

近年来, 激光感应的多光子电离光谱学得到了很快的发展, 与吸收光谱学和激光感应荧光的方法相比, 它具有灵敏度高, 探测简单和背景噪声低等优点<sup>[1~3]</sup>, 因此, 得到了广泛地应用。

对一系列芳香族分子, 可以用一个单光子选择激光、用第二个光子离化<sup>[4~6]</sup>,  $C_6H_6$  分子的双光子共振电离谱与紫外吸收谱或激光感应荧光谱作比较, 所有谱线的峰将完全重合, 但对  $^1B_{2u}$  中的不同激发带将可发现离子产额会有例如 50% 的变化, 呈现台阶的结构<sup>[6]</sup>。通常情况下, 过剩能量  $\Delta E$ 、中间态  $^1B_{2u}$  激发的选择定则和相应跃迁的 Franck-Condon 因子将决定相应的离子振动态的粒子数分布, 因而离子产额将随  $^1B_{2u}$  中的不同激发带而变化<sup>[7]</sup>。离化谱将同时呈现台阶和峰值结构<sup>[8]</sup>。

Smalley 等人<sup>[9]</sup>对  $C_6H_6$  阈值附近的离化作了研究。Reilly 等人<sup>[10]</sup>的光电子谱测量把一些在非寻常位置的谱解释为 Jahn-Teller 效应对  $C_6H_6$  离子简并态的作用, 但光电子谱技术具有局限性, 它不能得到自离化过程的信息。因此, 我们认为采用两台可调谐紫外激光器对某些特定的激发态进行研究将会十分有价值。我们的研究得到了一些十分有意义的结果。

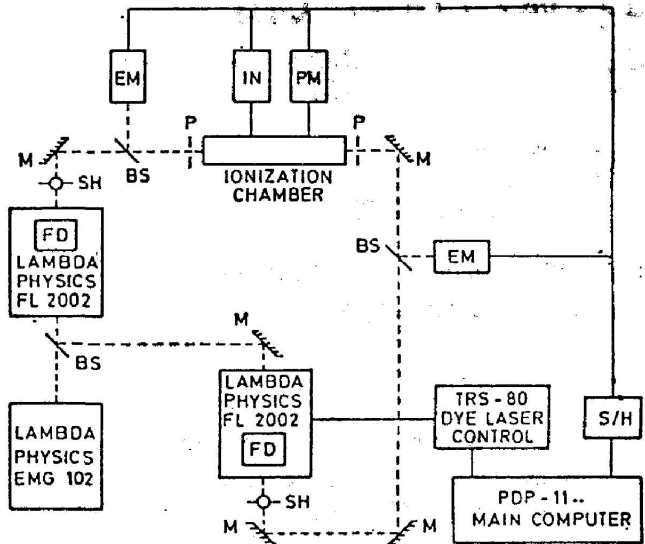
收稿日期: 1986年1月18日; 收到修改稿日期: 1986年5月26日

\* 此工作完成于联邦德国马普协会量子光学所。

\*\* Los Alamos National Laboratory, New Mexico 87545 USA.

## 二、实 验

实验装置如图 1 所示。采用的可调谐紫外光源是由 EMG102 型 XeCl 准分子激光器泵浦的 FL2002 型染料激光器，使用 Coumarin 307 和 Coumarin 153(Radiant Dyes Chemie)染料激光器倍频后的紫外输出能量可达  $2 \times 250 \mu\text{J}$  以上，调谐范围从 260 nm~285 nm、脉冲宽度为 10 ns，非聚焦扩束光束的有效利用部分在作用区的功率密度为  $1.7 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 。两束时间延迟为 10 ns 的光相对传播并在电离室内重合。分光 10% 的激光能量到 R<sub>7100</sub> 型能量探测器以监测作用区的平均能量。置于真空室两端的电动快门由计算机控制，可以挡住任何一束光。



S/H: SAMPLE AND HOLD M: MIRROR  
EM: ENERGY METER R<sub>7100</sub> BS: BEAMSPLITTER  
IN: INTEGRATOR FD: FREQUENCY DOUBLING  
PM: PRESSURE METER SH: SHUTTER  
P: PINHOLE

Fig. 1 The experimental arrangement

真空室内的苯分子的压力由电容压力计 PM 读出，压力范围与选择的激发跃迁有关，在本实验条件下，为了保持离子电流与压力的线性关系，选择压力范围  $10 \mu\text{bar} \sim 200 \mu\text{bar}$ 。收集极电压为 16 V，离子电流由积分器记录 (Evans Associates 4130)。

实验采用两台计算机，其中一台 TRS-80 微机控制染料激光器，它控制每个频率上的激光脉冲个数，一个频率扫描过后，TRS-80 微机程序改变染料激光器的光栅角度，并同时控制倍频晶体的位相角使之匹配；另一台 PDP-11 微机记录、贮存数据。读出能量、压力和离子信号，并使之通过取样和模拟信号-数字信号转换器 ADO 转换成计算机可储存的二进制信号，并对数据作最后处理、绘出光谱图。

## 三、数据记录和处理

实验在过剩能量  $\Delta E$  略小于零到  $2000 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ \* 范围内对中间态  $^1B_{2u}$  的 10 个振动能级作了研究。采用 Atkinson 和 Parmenter 的命名法<sup>[7]</sup>，其激发的跃迁分别为  $6_0^1$ ,  $6_1^1 16_1^1$ ,  $6_2^1 16_2^1$ ,  $6_3^1 16_3^1$ ,  $6_4^1 16_4^1$ ,  $6_5^1 16_5^1$ ,  $6_6^1 16_6^1$ ,  $6_7^1 16_7^1$ ,  $6_8^1 16_8^1$ ,  $6_9^1 16_9^1$ 。对以上 10 个激发跃迁在相应调谐范

\* 此值与  $^1B_{2u}$  中的激发能级位置有关，并受激光器调谐范围的限制。

浦的 FL2002 型染料激光器，使用 Coumarin 307 和 Coumarin 153(Radiant Dyes Chemie)染料激光器倍频后的紫外输出能量可达  $2 \times 250 \mu\text{J}$  以上，调谐范围从 260 nm~285 nm、脉冲宽度为 10 ns，非聚焦扩束光束的有效利用部分在作用区的功率密度为  $1.7 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 。两束时间延迟为 10 ns 的光相对传播并在电离室内重合。分光 10% 的激光能量到 R<sub>7100</sub> 型能量探测器以监测作用区的平均能量。置于真空室两端的电动快门由计算机控制，可以挡住任何一束光。

电离室是一个直径为 5 cm、长为 50 cm 的玻璃管，两端是具有增透膜的石英窗。一对长约 40 cm 的 Ni 电极间距为 1 cm，真

围内都获得完整光谱,其分辨率为  $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ 。

对每个激光脉冲测定如下各量:气相苯分子的压力  $P$ 、激发激光的波长和能量  $\lambda_{ex}$ ,  $E_{ex}$ , 离化激光的波长和能量  $\lambda_{ion}$ ,  $E_{ion}$ , 积分离子电流信号  $S_{ion}$ 。这些信号存储在取样和暂存电子学装置里,然后由 CROY2232 型模拟信号-数字信号转换器 ADC 进行处理,为了有效地减小激光不稳定性的影响,实验只取落在计算机中预先选择的能量窗口内的数据。

对每个激光频率取 40 个脉冲的数据(激光脉冲的重复频率为 3~4 Hz),其中对只有激发能量  $E_{ex}$  或只有离化能量  $E_{ion}$  作用时各取 10 个脉冲,对  $E_{ex}$ ,  $E_{ion}$  同时作用时取 20 个脉冲。其激发过程如图 2 所示,则总离子电流  $I_{Ty}$  可表示为

$$I_{Ty} \propto \sigma_{ex}^1 \sigma_{ion}^1 E_{ex} E_{ion} + \sigma_{ex}^1 \sigma_{ion}^2 E_{ex} E_{ex} + \sigma_{ex}^2 \sigma_{ion}^3 E_{ion} E_{ion} + \sigma_{ex}^2 \sigma_{ion}^4 E_{ex} E_{ion}, \quad (1)$$

式中  $\sigma_{ex}^1$ ,  $\sigma_{ion}^1$  分别为激发和离化截面。(1)式中第一项双色双光子过程是所讨论感兴趣的项,第二、三项分别表示只有  $E_{ex}$  或  $E_{ion}$  作用时的离子产额,即单色双光子过程,第四项由于离化光子相对于激发光子延迟 10 ns,可忽略不计。因此从  $I_{Ty}$  中减去第二、三项可得到双色双光子电离信号  $S_{ion}$ ; 对此信号取平均和归一化( $E_{ex}$ ,  $E_{ion}$ ,  $P$ ,  $\sigma_{ex}^1$ ), 并进行数字滤波<sup>[1]</sup>去掉高频成份,最后画出光谱曲线。对谱线中台阶的数字微分求得台阶的斜率即强度和离子振动能级的位置。一个典型结果如图 3 所示。可以看出,最大斜率比计算的离化阈值 ( $74535 \text{ cm}^{-1}$ ) 低  $14 \text{ cm}^{-1}$ , 考虑到这个位移效应,我们使用一个有效的离化阈值为  $74521 \text{ cm}^{-1}$ 。

应该指出,当不存在电子复合效应时,以上的处理是非常有效的。我们的实验证明这时离子产物主要为  $C_6H_6^{+ [0]}$ 。

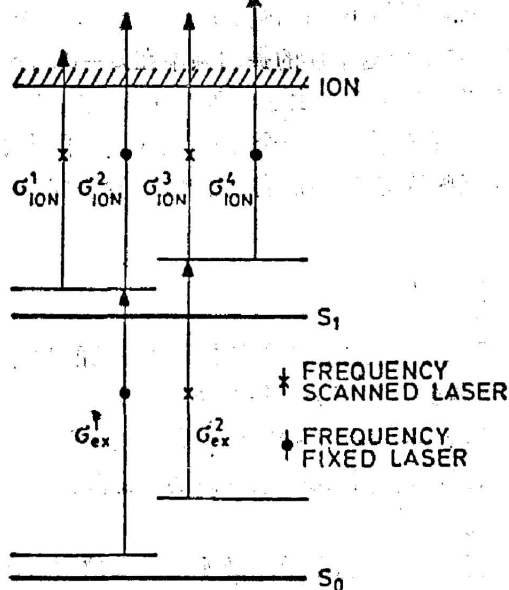


Fig. 2 The excitation scheme of one-photon resonance enhanced two-step ionization process

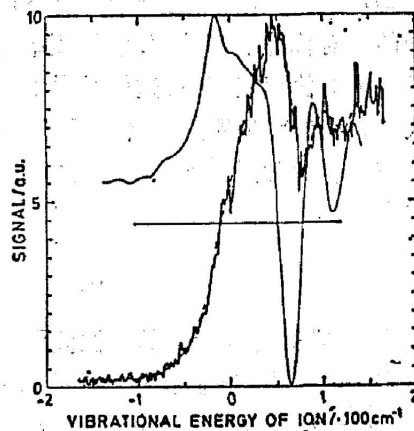


Fig. 3 A typical result of data reduction procedure for  $6_1^0$  excited transition, --- digitally filtered spectrum, — subtracted and normalized average curve of the spectrum, — differentiation curve

## 四、结果和讨论

### 1. $6_1^0$ 激发的离化谱

从图 4 的  $6_1^0$  谱中可知,在  $\Delta E=0$  处有一个清晰的台阶,之后有一系列的台阶,它们都

是直接离化过程形成的。其中最值得注意的是  $\Delta E=0$  和  $\Delta E=980\text{ cm}^{-1}$  的两个台阶, 它们是

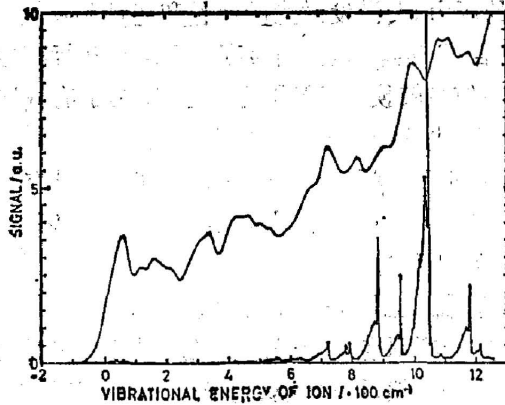


Fig. 4 The ionization spectrum of  $6_1^0$  excited transition (The spectrum in the bottom of the Fig. is the ionization spectrum of two photon ionization of exciting laser only)

是分别对应离子的  $V=0$  和  $V=1$  全对称伸展振动模的激发形成的, 其跃迁强度之比接近 1, 它表明这个振动模的平衡位置在两个电子态中的强烈移动。从 Franck-Condon 数字计算得到这个位移量是  $\Delta=1.4$ , 此值与文献[6, 12]得到的值( $\Delta=1.6$ )很接近。这一结果表明, 沿  $V=1$  坐标平衡键的长度确实是与  $S=0$  态和离子基态有关。真空紫外单光子电离的光电子谱实验结果也确实给出了这个 0-0 绝热跃迁的峰。平衡几何位置的正向移动表明键力降低从而导致振动频率的降低, 这是苯的  $V=1$  模已证明的事实。由于离化电子可以看作是核振动完全无关的无键电子, 以上结果可以用来研究  $S=0$ ,  $S=1$  电子态的键特性(在现在这种情况下, 所讨论的是  $V=1$  振动模)。所以我们有这样的结果: 对于基态苯给出最高耦合能量的  $e_{1g}$  轨道只是弱束缚于  $V=1$  模的。电子从  $S=0$  电子态的  $e_{1g}$  轨道激发到  $S=1$  电子态的  $e_{2u}$  轨道之后具有反键特性。

$\Delta E=650\text{ cm}^{-1}$  处的一个台阶不可能是全对称跃迁给出的; 因为  $V=2$  是  $C_6H_6$  另一个唯一的全对称伸展振动模, 它的频率高达  $3073\text{ cm}^{-1}$ , 而这个模的振动频率在  $S=0$  和  $S=1$  电子态中的值相差很少, 这就是说  $V=2$  模的振动频率不大会由于 O 原子中  $\pi$ -电子的激发而改变。我们将证明这个台阶是 Jahn-Teller 激活振动模的一个分量; 对  $C_6H_6^+$  的电子基态是  $^2E_{1g}$ , 是简并的, 它的波函数可以被分子的某些特定的振动所微扰<sup>[13]</sup>, 一阶微扰能量表达式为

$$E_{\text{per}} = \sum_i \int \psi_p^{0*} \left( \frac{\partial H_e}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \psi_q^0 d\tau_e, \quad (2)$$

式中  $\psi_p^{0*}$ 、 $\psi_q^0$  是时间无关的线性波函数,  $Q$  为简正坐标。此式也确定了激活振动的对称性。因为  $T(\psi_e) = E_{1g}$ , 我们得到一个全对称表示并且得到非零积分的模为  $E_{2g}$  的  $V=6$ ,  $V=7$ ,  $V=8$ ,  $V=9$ , 这些振动产生的微扰将导致核骨架沿  $E_{2g}$  坐标的振动产生若干附加的平衡位置, 这即是众所周知的 Jahn-Teller 效应<sup>[14]</sup>, 这时的对称性由非微扰时的  $D_{6h}$  降低到  $D_{2h}$ ,  $D_{6h}$  的全部  $E_{2g}$  振动在  $D_{2h}$  中都有全对称分量<sup>[15]</sup>。

Jahn-Teller 效应的全量子力学处理导致对简并电子态振子能量  $j$  量子数取值为  $1/2$  的整数倍, 并且非简并电子态与简并电子态之间的光学跃迁选择定则是<sup>[14]</sup>

$$j' - j'' = \pm \frac{1}{2},$$

式中  $j''$  是非简并态的角动量, 于是  $S=1$  态的无振动基态到离子的  $j = \pm(1/2)$  的振动能级的跃迁成为允许的。Jahn-Teller 激活振动  $V=6$  具有  $608\text{ cm}^{-1}$  的基态频率, 另外一些振动都在  $1100\text{ cm}^{-1}$  以上, 因此  $\Delta E=650\text{ cm}^{-1}$  的台阶必是离子的  $V=1$  模的  $j=(1/2)$  分量。Reitty

等人的实验<sup>[10]</sup>由激发几个跃迁也得到了这个分量,能级位置平均值为  $83.2 \text{ meV}$  ( $671 \text{ cm}^{-1}$ ) 误差约为  $0.4 \text{ meV}$  ( $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ ), 理论计算值为  $82.8 \text{ meV}$ , 我们的实验以  $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$  的精度确定了这个能级的位置,当然我们的实验还受室温转动结构加宽的影响。

图 4 中最后一个台阶是  $\Delta E = 1250 \text{ cm}^{-1}$  与 Jahn-Teller 的  $V-9$  激活模的  $j = (1/2)$  分量十分接近,也与 Reilly 等人光电子谱的结果 ( $1230 \text{ cm}^{-1}$ ) 一致。

## 2. $6^1_1 16^1_1$ 激发的离化谱

从图 5 的  $6^1_1 16^1_1$  谱的结构发现与图 4 的  $6^1_1$  谱结构十分相似,只是移动了  $295 \text{ cm}^{-1}$  (借助于共振峰结构这个位移量可精确到  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ) 这个位移量来自于  $V-16$  量子的激发以便形成由  $S-1$  电子态到离子态的全对称跃迁。 $\Delta E = 0$  处一个清晰的小台阶描述了谱子近似在处理简并态问题中的局限性。 $S-1$  态中  $V-16=1$  的  $l = \pm 1$  的量子态到离子的  $j = \pm (3/2)$  的量子态之间的跃迁是允许跃迁,因此我们能够看到离子的  $V-6$  模的  $(1/2)$  和  $(3/2)$  分裂,但是在图 6 中所见不到的,在  $\Delta E = 600 \text{ cm}^{-1}$  的台阶是  $V-6 = (3/2) + V-16 = 1$  离子能级,而相应的另一个复合振动  $V-6 = (1/2) + V-16 = 1$  位于  $\Delta E = 950 \text{ cm}^{-1}$ , 减去  $V-16$  的能量可以求得  $V-6 = (3/2)$  能级位于  $\Delta E = 300 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 3. $6^1_1 16^2_2$ 激发跃迁谱

图 6 和图 7 分别是  $\lambda_{ex} = 269.10 \text{ nm}$  和  $\lambda_{ex} = 269.13 \text{ nm}$  时得到的  $6^1_1 16^2_2$  激发跃迁谱。由文献[6]知道  $6^1_1 16^2_2$  在  $^1B_{2u}$  中的振动带具有双峰结构\*, 当选择的  $\lambda_{ex}$  正好落在这两个峰上时,我们发现两个谱具有完全不同的结构,图 6 示出了四个台阶,而图 7 则复杂得多,当然图 7 的光谱应包含图 6 的结构。

如果  $l=0$  分量是单峰,则图 6 中  $\Delta E = 595 \text{ cm}^{-1}$  的台阶是到  $V-16 = 2$  ( $l = \pm 2$ ) 离子振动态的绝热跃迁,这个频率正好是图 5 中  $V-16$  量子频率的两倍。而图 7 中相应的分量

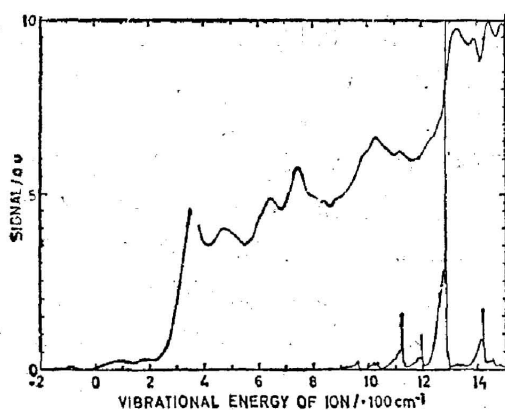


Fig. 5 The ionization spectrum of  $6^1_1 16^1_1$  excited transition (The spectrum in the bottom of the Fig. is the ionization spectrum of two-photon ionization of exciting laser only)

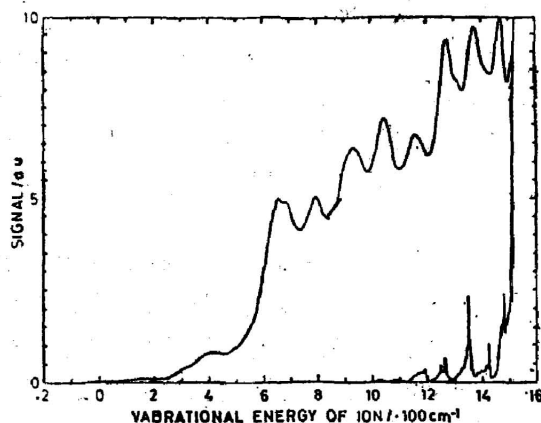


Fig. 6 The ionization spectrum of  $6^1_1 16^2_2$  excited transition with excitation wavelength of  $269.10 \text{ nm}$  (The spectrum in the bottom of the Fig. is the ionization spectrum of two photon ionization of exciting laser only)

\* 本应为三峰结构,分别对应角动量分别为  $l=0, \pm 2$ , 由于分辨率为  $0.1 \sim 1 \text{ cm}^{-1}$  范围内,只出现两个峰。

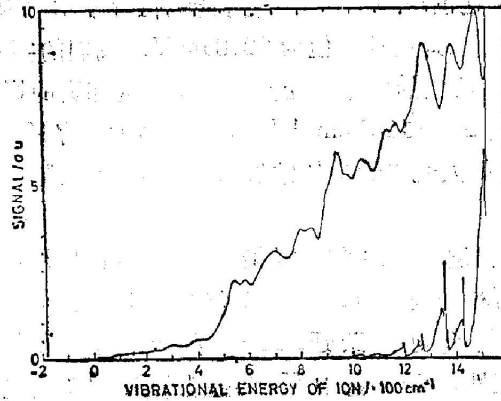


Fig. 7 The ionization spectrum of  $6^1_16^2_2$  with excitation wavelength of 269.13 nm  
(The spectrum in the bottom of the Fig. is the ionization spectrum of two photon ionization of exciting laser only)

是离子态  $V-16=2(l=0)$ , 它位于  $\Delta E=514\text{ cm}^{-1}$  处, 比  $V-16=2(l=\pm 2)$  低  $80\text{ cm}^{-1}$ 。这种能级强烈依赖于角动量的作用, 对于非 Jahn-Teller 激活模是完全出乎预料的。

为了进一步证实以上的标定, 我们对  $V-6=1$  台阶的角动量分量  $j=(1/2)$  和  $j=(3/2)$  进行了研究; 在图 6 中  $\Delta E=300\text{ cm}^{-1}$  的台阶正是  $V-6=3/2$  的激发(在图 7 中仍能见到这个台阶的残余), 然而  $j=(1/2)$  的跃迁却只能在图 7 中看到, 它位于  $\Delta E=650\text{ cm}^{-1}$  处。所以可以把图 6 中的四个台阶从低到高分别标定为  $6^1(3/2)$ ,  $16^2(l=2)$ ,  $6^1(3/2)16^2(l=0)$  和  $6^1(1/2)16^2(l=2)$ 。实验得到的详细的离子振动能级结构列于表 1。

#### 4. $6^1_1$ 跃迁激发的离子谱中的共振峰

位于第一离化势值 I.P. 以下, 量子亏损值分别为 0.46, 0.16, 0.11 和 0.04 四个里德堡电子态<sup>[10]</sup>; 具有  $A_{2u}$  和  $E_{1u}$  对称性的, 高于 I.P. (9.241 eV) 的电子态的振动态都可以从电子基态激发; 此外在 9.16 eV ( $\Delta E=-653\text{ cm}^{-1}$ ) 处, 有  $E_{1u}$ ,  $n=3$  的属于系列极限为 11.49 eV (第二离化阈值) 的  $E_{30}\sigma$  电子激发; 对称性为  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_{1u}$  和  $E_{2u}$  的振动可以感应  $S-1$  基态到  $E_{1u}$  里德堡态的振动能态的光学跃迁, 这就意味着  $V-12$ ,  $V-13$ ,  $V-14$ ,  $V-15$ ,  $V-16$ ,  $V-17$ ,  $V-18$ ,  $V-19$  和  $V-20$  是激活振动,  $A_{2u}$  态可以由  $B_{u2}$  和  $E_{2u}$  的  $V-14$ ,  $V-16$ ,  $V-17$  振动耦合出来。表 2 列出了  $6^1_1$  跃迁激发离化谱中的共振峰和其中某些峰的标定, 发现一些峰的频率加上  $653\text{ cm}^{-1}$  就与某一些激活振动的频率相对应, 唯  $\Delta E=60\text{ cm}^{-1}$  的峰例外。我们试图把这些峰与密集于 9.241 eV 的里德堡态相联系, 但由于对高度密集的高激发态的了解还很有限, 特别是缺乏有关高激发态振动频率的数据, 使得这种分析很困难。前面已指出过  $6^1_1$  激发的谱与  $6^1_16^1_1$  的谱具有相似的结构, 相对应的共振峰只是移动  $295\text{ cm}^{-1}$ 。这个事实本身似乎意味着两个谱中的共振峰来自于同一个里德堡态。

另一个十分有趣的结果是随着  $^1B_{2u}$  中激发的振动能级的能量的提高, 自离化共振峰的个数减少, 如图 8 所示的离化谱, 其原因可能是随着中间激发能级的变高, 里德堡态与离子连续态之间的耦合作用减弱了中间态到这些自离化态之间的跃迁, 使得自离化峰不易从直接离化谱中区别出来。

Table 1. The assignments of vibrational energy levels of the ion and their energies

ASSIGNMENTS OF STEPS	TRANSITIONS EXCITED											
	$6_1^0$	$6_1^1 16_1^1$	$6_1^1 16_2^{2(a)}$	$6_1^1 16_2^{2(b)}$	$6_1^1 1_1^1$	$6_1^1 16_1^1$	$6_1^1 1_1^1$	$6_1^1 16_2^2$	$6_1^1 10_1^{1(c)}$	$6_1^1 10_1^{1(d)}$	$6_1^1 16_1^1$	$6_1^1 16_2^2$
$16^1$	305				318	325						
$6^1(3/2)$		300	337		350		344	346	313		350	
$4^1$	404								333	400		
$16^2(l=0)$				514								
$16^2(l=\pm 2)$			595					610				
$6^1(3/2) 16^1$		600				680					680	
$6^1(1/2)$	650			645	680		700					
$10^1$								750	750			
$6^2(5/2)$					797							800
$16^2(l=0) 6^1(3/2)$	880		880	883				883				
$16^2(l=\pm 2) 6^1(3/2)$								953				
$1^1$	980				984		980					
$16^1 6^1(1/2)$		950				983						
$6^2(3/2)$					1030			1057				
$16^1 6^2(5/2)$											1061	
$16^2(l=0) 6^1(1/2)$				1108							1178	1100
$10^1 6^1(3/2)$								1100	1080			
$9^1(1/2)$	1250				1194							
$16^2(l=\pm 2) 6^1(1/2)$			1240					1267				
$1^1 16^1$					1273	1342						
$6^2(1/2)$		1273			1330							
$1^1 6^1(3/2)$					1364							
$16^2(l=\pm 2) 6^2(5/2)$												1376
$16^1 6^2(3/2)$											1376	
$70^1 6^1(1/2)$									1420	1388		
$1^1 16^2(l=\pm 2)$								1560				
$16^2(l=\pm 2) 6^2(3/2)$												1637
$1^1 16^1 6^1(3/2)$						1658						
$16^1 6^2(1/2)$										1624	1646	
$1^1 10^1$									1741	1720		
$16^2(l=\pm 2) 6^2(1/2)$												1996
$1^1 16^1 6^2(5/2)$											2038	
$1^1 10^1 6^1(3/2)$										2052		
$1^1 16^1 6^2(3/2)$											2303	

(a), (b), (c), (d) WITH EXCITATION WAVELENGTH OF 269.10 nm, 269.13 nm, 260.89 nm AND 260.74 nm RESPECTIVELY.

\* DATA ARE LISTED IN  $CM^{-1}$

Table 2 The positions of the peaks in the ionization spectrum of  $6^1_1$  excited transition and some possible assignments

$6^1_1$ 激发跃迁的共振峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )	振动态的标定 ( $\text{cm}^{-1}$ )
60	
115	
160	
215	
305	$-V_{17}$ 958
338	$-V_{18}$ 991
425	$-V_{12}$ 1078
465	$-V_{15}$ 1118
505	
535	
725	$-V_{14}$ 1378
820	$-V_{19}$ 1482
1088	
1118	
1138	

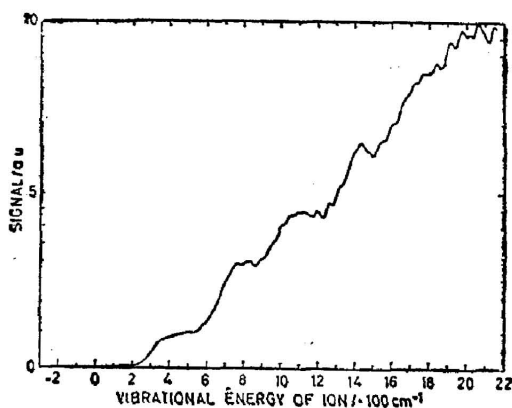


Fig. 8 The ionization spectrum of  $6^1_1$  excited transition

## 五、结 论

双色激光离化实验是研究离子振动能级结构的一个非常有效的方法。由于分子选择激发及离化,激光可以连续调谐,从而对离子的振动结构进行详细研究。自离化态的显著贡献说明自离化过程起着不可忽略的作用。

实验指出离化截面的值会发生很大的变化,特别是在  $\Delta E$  较低时,这个问题本身说明研究离化过程本身的结构将是很重要的。

实验中看到转动粒子数分布的影响,因此超声分子束将大大减少转动粒子数分布,从而提高振动频率的测定精度。



## 六、感 谢

作者之一(范俊颖)感谢西德马普协会的资助。作者与 W. Fuß 博士进行了有益的讨论, W-Früh 先生对实验中电子学工作给予了热情帮助, 在此一并表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] E. Whetten, Fu Ke-jian *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, No. 3 (Mar), 2626~2639.
- [2] P. M. Johnson; *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, No. 10 (May), 4143~4148.
- [3] P. M. Johnson; *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, No. 11 (Jun), 4563~4567.
- [4] J. H. Brophy, C. T. Rettner; *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **67**, No. 2/3 (Nov), 351~355.
- [5] L. C. Lee, W. K. Bischel; *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**, No. 1 (Jan), 203~207.
- [6] Gunter Muller; PhD Thesis in Max-Planck-Institut für Quanten-Optik, 1985.
- [7] W. D. Turner; *«Molecular Photoelectron Spectroscopy»*, (Wiley Interscience London, 1970).
- [8] Y. Ono, S. H. Linn *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 10 (May), 4855~4861.
- [9] M. A. Duncan, T. G. Dietz *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, No. 5 (Mar), 2118~2125.
- [10] S. Randolph Long, Jon T. Week *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, No. 7 (Apr), 3206~3218.
- [11] R. W. Hamming; *«Digital Filters»*, (Second Edition Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1983).
- [12] G. H. Atkinson, C. S. Parmenter; *J. Mol. Spectrosc.*, 1978, **73**, No. 1 (Oct), 31~51.
- [13] G. W. King; *«Spectroscopy and Molecular Structure»*, (Holt, Rinehart and Winson, Inc., New York, 1964).
- [14] H. C. Longuet-Higgins; *Adv. Spectrosc.*, 1961, **2**, 429.
- [15] G. Herzberg; *«Infrared and Raman Spectra»*, (Von Nostrand Reinh. Comp., New York, 1945).
- [16] A. B. F. Duncan; *«Bydberg Series in Atoms and Molecules»*, (Academic Press, New York, London, 1971).
- [17] G. H. Atkinson, C. S. Parmenter; *J. Mol. Spectrosc.*, 1978, **73**, No. 1 (Oct), 20~30.

## Two-laser resonance enhanced photoionization spectrum of gas phase Benzene\*

FAN JUNYING

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

G. MÜLLER, J. L. LYMAN\*\*, W. E. SCHMID AND K. L. KOMPA

(Max-Planck-Institut für Quantenoptik D-8046 Garching b. München FRG)

(Received 17 January 1986; revised 26 May 1986)

### Abstract

This paper reports the results of a two-laser resonance enhanced photoionization experiment of Benzene molecule. The excitation was done by two frequency doubled dye lasers. The first laser pumped the molecule to a selected singlet state ( $S-1$ ), from where it was ionized by a time delayed pulse of the second laser. The ion

\* The work was done in Max-Planck-Institut für Quantenoptik in West Germany.

\*\* Los Alamos National Laboratory, New Mexico 87545, USA.

quantum yield depends on the intermediate vibronic state as well as on the wavelength of the ionizing laser. From the structure and intensity of the measured ion spectrum we derived vibrational frequencies and molecular parameters of the ground electronic state of the ion to a high precision. The contributions of autoionizing Rydberg Levels to the ionization cross section can clearly be distinguished from direct ionization some of these resonance peaks could be assigned to vibrations within these Rydber states.

QC-86 超声波

## 驱鼠灭鼠·鸟声门铃 多用机

本机是用超声波驱逐杀伤的一种有效电子仪器。在有效驱鼠范围 $10\text{m}^3$ 内时，由于鼠类耳膜与超声波产生强烈共振，造成听觉神经痉挛，肌肉萎缩，内分泌腺和生殖系统伤害，迫使逃离，并导致惊恐而死亡。本机对人畜无碍。开机四分钟见效，一天开机八小时，三至五天后鼠害绝迹（五号电池两节可用三个月）。

本机又设有鸟鸣门铃与温度计，一机多用，小巧玲珑，实用美观。适用于家庭、商店旅馆、食堂仓库、工厂机关等企事业单位。欢迎订购。

每台价：11.50元 每包装：10台 个人零购每台：14元

· 包括邮资在内 · 款到一周内邮出

浙江省永嘉县江北振宇工艺电子厂

厂址：永嘉县江北浦西 电报：6943 通讯处：永嘉县 1578信箱

开户银行：罗浮营业所 帐号：00604176

