

IBr 分子的多光子电离谱的分析

朱 筠 陈 尉 王培南 李富铭
(复旦大学物理系)

提 要

本文用多光子电离的方法,观察了 IBr 分子高电子态(E)的 2 光子共振跃迁,结合 Franck-Condon 原理,从 IBr 分子的振动谱分析,首次得到 IBr(E)态的转动常数 $B'_e = (0.0653 \pm 0.0003) \text{cm}^{-1}$ 。
关键词: IBr; 多光子电离; 转动常数。

一、引 言

早在 30 年代, Elemer Hutchisson^[1] 通过量子力学的计算,得到了跃迁强度与上、下能级的关系。到了 1977 年, F. W. Dalby 等人^[2] 运用这个理论,第一次从 I_2 的 ($l_p \leftarrow x' \Sigma_g^+$) (2+1) 多光子电离振动谱中求得了 I_2 的 Rydberg 态 (l_p) 的转动常数,所得到的结果与后来报道的从分子转动光谱中得到的转动常数很好地符合。可见, Elemer Hutchisson 提出的这种理论,对于计算分子的转动常数,特别是那些转动结构比较复杂而难以从转动光谱分析分子,是一种很好的方法。

用多光子电离光谱的方法来研究 IBr 分子的高电子态的振转结构到目前为止只有很少人做过,这不仅是因为 IBr 分子的转动结构很复杂,而且 IBr 样品制备比较困难。这样就导致了 IBr 分子振转常数的很多空白^[3]。本文运用上述 Elemer Hutchisson 提出的量子力学计算方法,通过 IBr 分子 ($E \leftarrow x' \Sigma^+$) 的 (2+1)、(2+2) 多光子电离振动谱中谱线强度与激光能量的关系,求出了 IBr 分子高电子态 (E) 的转动常数。

二、实验原理

多光子电离光谱谱带的强度 $Y_{v'v''}$ 可以写为^[2]

$$Y_{v'v''} = K F(v', v'') e^{-G_x(v'')hc/KT} \cdot I^n \cdot \sigma(v', v''), \quad (1)$$

其中 $F(v', v'')$ 为 Franck-Condon 因子; $e^{-G_x(v'')hc/KT}$ 为 Boltzman 因子; I^n 是信号与光强的依赖关系, n 与具体的过程有关; $\sigma(v', v'')$ 为与从受激态光电离的效率有关的因子; K 为常数。

事实上,可以假设在小波长间隔范围内,光电离效率 $\sigma(v', v'')$ 近似不变。这样,对于相同的下能级的光强的归一化强度:

$$Y'_{v'v''} = Y_{v'v''} / I^n \propto F(v', v''), \quad (2)$$

其中 Franck-Condon 因子 $F(v', v'')$ 是正比于电偶极矩在初末两态间的矩阵元的平方, 而此矩阵元在一定的近似条件下^[4], 可以表示为

$$R^{v'v''} = \bar{R}_e \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr_e \quad (3)$$

对于双原子分子, 可以用已知的振动波函数 $\psi_{v'}$ 、 $\psi_{v''}$ 从上式中得到电偶极矩的矩阵元 $R^{v'v''}$ ^[4]。可以看到, 矩阵元 $R^{v'v''}$ 与上、下能级的谐振频率 ω_e' 、 ω_e'' 和振动数 v' 、 v'' , 分子的质量 μ 以及上、下能级的核间距差 Δ 有关。实验上, 我们是通过得到的谱带强度比, 也就是跃迁矩阵元的平方比, 反过来求知上、下能级的核间距之差 Δ 的。

这样, 上能级的平衡位置 $r_e' = r_e'' \pm \Delta$ (Y' 为 Δ 的偶函数)。

由于转动常数满足

$$B_e' = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e'^2} \quad (4)$$

由此, 可以求得 IBr 分子 E 态的转动常数 B_e' 。

三、实验装置及结果

用 Quantel 公司 YAG 激光(YG580)泵浦染料激光(DATACHROM-5000)及紫外扩展系统, 研究 IBr 分子的多光子电离的实验装置, 见图 1。整个实验装置可分为激光器部分及探测系统部分。

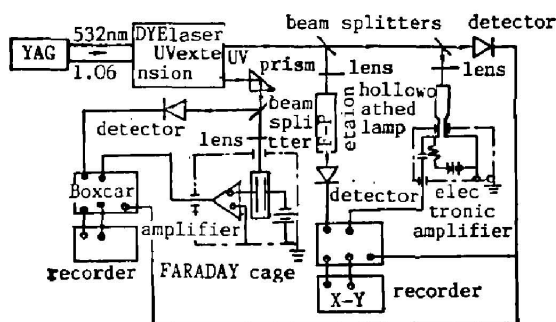


Fig. 1 The apparatus

展系统, 研究 IBr 分子的多光子电离的实验装置, 见图 1。整个实验装置可分为激光器部分及探测系统部分。

采用 R590, R610, R640 染料以及它们的混合染料, 得到了波长范围为 $5580 \text{ \AA} \sim 6250 \text{ \AA}$ 的激光, 给与 YAG 激光的基频光 $1.06 \mu\text{m}$ 混和而产生波长范围为 $3660 \text{ \AA} \sim 3940 \text{ \AA}$ 的紫外激光输出, 作为 IBr 分子的共振电离光源, 用于探测 IBr 分子的高激发态的振转能级的共振电离光

谱。输出激光的指标是最大输出能量为 5 mJ , 重复频率为 10 Hz 。此激光经 $f = 60 \text{ mm}$ 的透镜聚焦到样品池的平行板电极中央, 平行板电极两端所加的偏压为 45 V , 用于接收经光电离而产生的离子和电子流信号, 光电流信号经低噪声、高灵敏度的电流放大器(放大倍数为 $50 \sim 200$ 倍可调)前置放大后, 用示波器观察或 PARC162/165 型 Boxcar 平均放大后, 由 LM-15 型 X-Y 函数记录仪记录, 绘出谱图。实验采用分束紫外激光, 用强流光电管接收激光脉冲, 同时送入 Boxcar 以监视紫外激光的能量涨落, 并用 Scientech 36-0001 型能量计绝对测量。

整个样品池系统采用扩散泵和前级机械泵的抽运系统, 真空度 $< 10^{-3} \text{ Torr}$ 。实验样品通过固体的 IBr 饱和蒸汽而得到。

实验还采用 Cu-Ne 空心阴极灯的光电流光谱的 Ne 标准谱线, 结合 F-P 标准具的波长扫描线, 进行染料激光的波长定标, 精度小于 1 \AA 。而经紫外扩展系统得到的 UV 波长, 可

以由已知的 YAG 基频波长和已标定的染料波长而求得。

利用上面所述的实验装置, 得到了 IBr 分子($E \leftarrow x' \Sigma^+$)的(2+1)、(2+2)多光子电离振动谱, 图 2 中绘出了几个比较强的带头。实验中共观察到 $\Delta V = 0 \rightarrow \Delta V = 9$ 的 37 个带头。

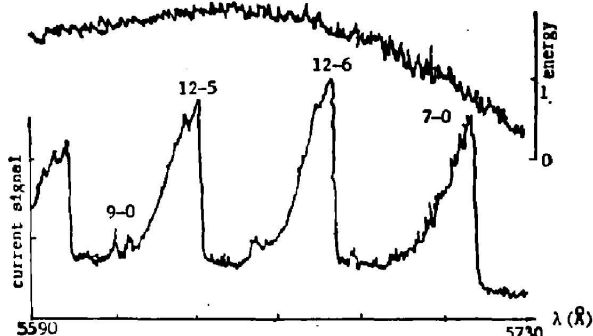


Fig. 2 Lower curve: A portion of photonization spectra of IBr
Upper curve: The energy level of laser The sample is iodine bromide at 1.5 Torr

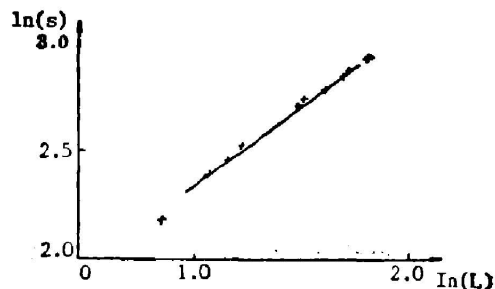


Fig. 3 Photonelectron signal as a function of laser power for the 12-6 band (Power index is 0.73)

在我们的实验条件下, 发现光电离信号与光强的关系是非正比的。在波长为 3700 \AA 附近, 12-6 带的光电离信号以 $I^{0.73}$ 的形式随光强变化(图 3)。在对每个带求平均后, 光强关系中的指数取 0.82。

将谱中观察到的谱带强度除以 $I^n (n=0.82)$, 得到归一化的强度 $Y'_{v'v''}$, 见表 1。

Table 1 Relative intensity of IBr

Band	Dye	Relative intensity $Y'_{v'v''}$		
7-0	R590	12.99	10.32	
9-0		4.05	2.85	
4-0	R590/610	5.80	7.61	10.69
7-0		7.19	9.27	16.06
6-4	R610	1.15	4.90	
7-4		1.45	11.38	
5-5	R610/640	14.43	15.66	13.30
6-5		23.46	26.40	24.74

从表中的数值就可以求得各带的相对强度之比, 由于使用不同染料时实验条件略有不同, 所以在求强度相对比值时只能对同一染料即同一张谱中的强度进行比较。比值 Y'_{9-0}/Y'_{7-0} , Y'_{7-0}/Y'_{4-0} , Y'_{7-4}/Y'_{6-4} , 和 Y'_{6-5}/Y'_{5-5} 分别为 0.294, 1.32, 1.79 和 1.73。

根据前面的理论分析, 用计算机算出不同的上、下能级核间距差 Δ , 各带的强度之比(表 2)。

比较实验值(表 1), 运用线性插入法, 就可得到 IBr(E)态的 $\Delta = 0.1573 \text{ \AA}$, 0.1729 \AA , 0.1646 \AA 和 0.1695 \AA , 平均值取 $(0.166 \pm 0.005) \text{ \AA}$, 且以谱(图 2)知道, 各带头位于长波段, 即较高态的核间距小于较低态的核间距, 所以

Table 2 Calculated Franck-Condon factors of IBr ($\omega_e=314\text{cm}^{-1}$)

Band	$\Delta(\text{\AA})$	Ratio of intensity
9-0/4-0	0.1570	0.381
	0.1575	0.391
7-0/4-0	0.1720	1.285
	0.1730	1.325
7-4/6-4	0.1645	1.769
	0.1650	1.870
6-5/5-5	0.1695	1.724
	0.1700	1.842

上能级的核间距 $r'_e = r''_e - \Delta = r_e^{[3]} - \Delta = 2.469 - 0.166 = 2.303 \text{\AA}$ 。

上能级的转动常数:

$$B'_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e'^2} = (0.0653 \pm 0.003) \text{cm}^{-1}.$$

三、讨 论

在整个实验的波长范围内共观察到 IBr 的 $\Delta V=0 \rightarrow \Delta V=9$ 的共 37 个带头。从振动带的强度分布来看, IBr 分子谱带的最大值在 ΔV 较大处, 说明上能级的势能曲线极小值核间距与下能级的势能曲线极小值的核间距差较大。

我们知道, 对于(2+1)的多光子共振跃迁, 光电离信号正比于光强的 n 次方。在能量很小时, 该 $n=3$; 在一般情况下, 第二步 1 光子过程总是饱和的, 这样 $n=2$; 在能量很大时, 第一步 2 光子过程也发生饱和, 信号就几乎与能量无关。从我们的实验结果看, 12-6 带的 $n=0.73$, 可见我们的实验条件正是处于第二种与第三种情况之间, 即第二步 1 光子过程饱和, 第一步 2 光子过程没有完全饱和。对于(2+2)的过程可以得到类似的解释。在实验中我们发现, 各个带的 n 值相差不大, 由于我们是通过归一化信号强度的比值来求解, 这样 n 值的误差对结果影响很小^[2]。所以我们在计算过程中, 为了方便起见, 就采用了各带的平均值 $n=0.82$ 。

实验中发现, 由于实际的 YAG 基频光与我们所设的 10640\AA 有一定的偏差(n 个 \AA), 以此求得的 UV 光波长就有一个误差, 再加上光强涨落所引起的带头位置的微小偏移($\sim 2 \text{cm}^{-1}$), 以致不能从各个带的波数值及它们的差值来精确求得振动常数 $\omega_e x_e$ 。在计算 IBr 转动常数时, 所用的振动常数 ω_e 是根据[3]中给出的 $\omega_e = 314 \text{cm}^{-1}$ 。改进的方法是直接对 UV 光进行定标, 但是 UV 光很弱, 很难产生光电流信号。

我们还用同样方法分析了 I_2 分子($Ig \leftarrow x' \Sigma_g^+$)的多光子电离谱, 从而求得(Ig)态的转动常数 $B'_e = (0.0403 \pm 0.0003) \text{cm}^{-1}$, 与 F. W. Dalby 得到的结果 $B'_e = 0.04029 \text{cm}^{-1}$ 很好地相符。这也保证了得到的 IBr 高激发态(E)的转动常数的可靠性。

感谢复旦大学电光源研究所的周伟忠同志为本实验提供了实验样品 IBr。感谢本教研室伍长征同志为实验装置的建立所提供的帮助。

参 考 文 献

- [1] Elmer Hutchisson; *Phys. Rev.*, 1930, **56**, (Aug), 410.
- [2] F. W. Dalby, *et al.*; *Can. J. Phys.*, 1977, **55**, No. 12 (Jun), 1033.
- [3] G. Herzberg; *«Molecular Spectra and Molecular Structure IV»*, (Van Nostrand Company, INC., New York, 1957), 336~338.
- [4] G. Herzberg; *«Molecular Spectra and Molecular Structure I»*, (Van Nostrand Company, INC., New York, 1957), 199.

Study on the Spectra of multiphoton ionization of IBr

ZHU LING, CHEN WEI, WANG PEINAN AND LI FUMING

*(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)**(Received 19 March 1987; revised 14 December 1987)*

Abstract

The two-photon resonant transitions of high electronic state (E) of IBr molecule have been observe using the technique of the multiphoton ionization spectra. According to the vibrational spectra of IBr with the Franck-Condon principle, we have obtained for the first time the rotational constant Be' of state (E) of IBr, which is $(0.0653 \pm 0.0003) \text{cm}^{-1}$.

Key words: IBr; multiphoton ionization; rotational constant.