

# NO的多光子电离谱及跃迁通道的研究\*

施周政 吕诚哉 夏敬芳 李郁芬  
(复旦大学物理系)

## 提 要

本文对中间共振能级为  $A^2\Sigma^+$ 、 $F^2\Delta$ 、 $E^2\Sigma$  和  $H^2\Pi$  态的 NO 四光子电离谱作了转动谱线标识及研究。提出了双共振及碰撞电离模型,以解释实验中出现的强度反常谱线。  
关键词: 多光子电离谱;共振能级;转动谱线。

利用多光子电离光谱(MPI)的高灵敏度和高选择性,在微量产物的探测方面得到了初步的应用<sup>[1~3]</sup>。多光子电离避免了背景光的干扰,可望在燃烧过程的研究中成为一种重要的光谱方法<sup>[3,4]</sup>。一些分子电子激发态的荧光量子效率很低,一般不能通过激发感生荧光或双光子荧光等方法研究这些能级,但能通过多光子电离过程将这些能级上的分子激发到电离过程,将这些能级上的分子激发到电离态,从共振多光子电离(REMPI)中得到这类能级的信息。

一氧化氮(NO)分子是一种重要的氮氧化物,由于其电离阈值比较低( $\sim 9.26$  eV),Johnson等人的首次多光子电离实验就得到了NO的四光子电离谱<sup>[5]</sup>。十多年来通过多光子电离光谱对NO分子的  $A^2\Sigma^+(v=0\sim 8)$ 、 $C^2\Pi^{(9)}$ 、 $F^2\Delta^{(5,10)}$ 等态作了大量的实验和理论研究,并以火焰中的NO作为样品分子作了多光子电离光谱测温的尝试<sup>[11]</sup>。结合质谱仪<sup>[12,13]</sup>和光电子能谱<sup>[10,14]</sup>做了许多NO的多光子电离通道研究。

本文报道了NO分子的多光子电离研究,得到了中间共振能级为  $A^2\Sigma^+(v=0, 1)$  的(2+2)和中间共振能级为  $F^2\Delta(v=0)$  等态的(3+1)四光子电离谱,对其中分辨率较高的  $A^2\Sigma^+(v=0, 1)$  作了转动谱线标识。着重研究了(2+2)多光子电离光谱中的一些与双光子荧光光谱相比强度异常的转动谱线,并用双共振-碰撞电离模型初步解释了实验现象。

## 一、实验装置

NO多光子电离光谱测量如图1所示,由激光器、电离室和信号接收记录系统组成。实验用Quantel公司生产的Nd:YAG激光器分别泵浦不同的染料得到相应波长范围的激光输出。

多光子电离室内装有两平行平板电极,相距约1cm,加有 $\pm 22.5$  V收集电压。NO的气压约为5 Torr。激光经 $f=80$  mm石英透镜聚焦于两电极之间,电离后产生的离子和电子分别被两个电极接收,经放大后的信号由PAR165/162Boxcar处理,并在X-Y记录仪上

收稿日期:1987年2月23日;收到修改稿日期:1987年10月18日

\* 本课题得到中国科学院基金(83)-化-636及教委科学基金030024/840216资助。

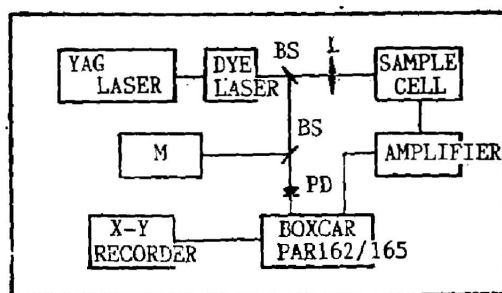


Fig. 1 NO MPI experimental set-up

BS—beamsplitter; PD—photodiode; L— $f=80\text{mm}$  lens; M—monochromator

记录扫描激光波长所得的光谱。

多光子电离光谱信号一般为  $10^{-7} \sim 10^{-11}$  A, 因此要求信号放大器具有一定的放大倍数和抗干扰能力。本实验所用的自制放大器具有放大差模抑制共模的特点, 其探测极限达  $10^{-9}$  A, 并具有一定的抗干扰能力。

通过  $\text{KNO}_3$ 、KI 溶液与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应制得, 其纯度  $>95\%$ 。气体中少量的杂质为  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  及  $\text{NO}_2$ , 它们在实验所用的激光波长范围内, 对 NO 的光谱没有影响。

## 二、结果与讨论

根据 NO 的位能曲线, 基态  $X^2\Pi_{1/2,3/2}$  到电子激发态  $A^2\Sigma^+$ 、 $O^2\Pi$  和  $F^2\Delta$  等跃迁的 Franck-Condon 因子较大, 这些激发态落在可见波段四光子电离的二或三光子共振区内, 故适合用共振增强多光子电离研究这些中间能级。

图 4 为  $450 \sim 455\text{nm}$  和  $427 \sim 432\text{nm}$  激光波长范围内的 NO 的共振增强多光子电离谱, 分别对应中间能级为  $A^2\Sigma^+(v=0)$  和  $A^2\Sigma^+(v=1)$  的  $(2+2)$  多光子电离过程。

分子轨道角动量  $L$ 、自旋角动量  $S$  和核转动角动量  $R$  之间的耦合有多种形式, 主要有洪德情况 (a) 和 (b) 两种。按洪德情况 (a) 耦合, 分子的两组转动谱项分裂较大, 表现在光谱上两组转动支相距较远。按洪德情况 (b) 耦合的分子, 在光谱上则有明显的不同, 不会出现两组分裂的相似的转动结构。大多数双原子分子的转动耦合情况介于洪德情况 (a) 和 (b) 之间, 自旋角动量和轨道角动量之间的耦合常数  $A$  表征了耦合情况。

NO 的第一电子激发态为  $A^2\Sigma^+$ , 其电子轨道角动量  $L$  在核间轴上的投影  $\Lambda=0$ , 因此耦合方式严格属于洪德情况 (b)。基态  $X^2\Pi$  的耦合方式则在 (a) 和 (b) 之间, 图 2 所示的光谱有两组相似的转动结构, 分裂比较明显。由于基态的耦合常数  $A$  比较大 ( $\sim 123.14\text{cm}^{-1}$ ), 故耦合情况接近洪德情况 (a)。

转动谱项的表示式分别为

基态:  $X^2\Pi,$

$$\left. \begin{aligned} F_{1,2}''(J) &= B_{eff}''(J) J(J+1), \\ B_{eff}''(J) &= B_0'' [1 \mp (B_0''/A)], \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中  $B_0''$  为转动常数,  $A$  为耦合常数。

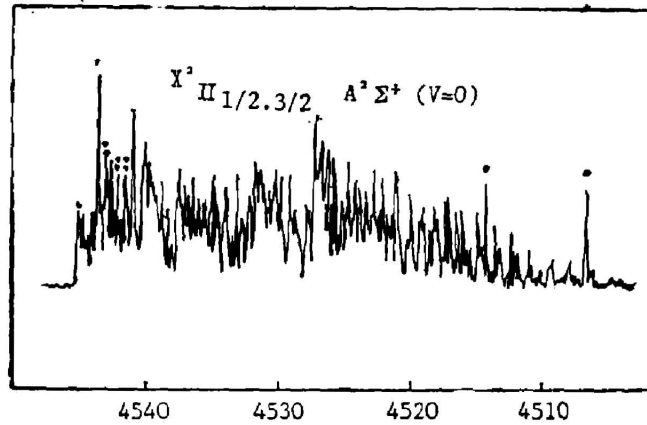
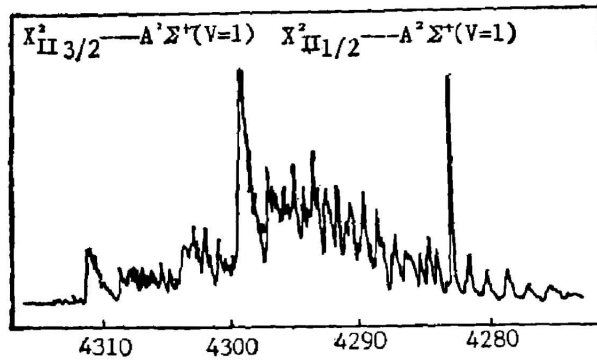
(a) (2+2)MPI spectrum of NO via  $A^2\Sigma^+$  ( $v=0$ ) state(b) (2+2)MPI spectrum of NO via  $A^2\Sigma^+$  ( $v=1$ ) state

Fig. 2

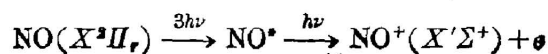
第一电子激发态:  $A^2\Sigma^+$

$$\left. \begin{aligned} F'_1(J) &= B'_v \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{1}{2} \right), \\ F'_2(J) &= B'_v \left( J + \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

由双光子跃迁选择规律  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ , 共有  $O, P, Q, R, S$  五支转动谱线, 每个转动支包括  $F''_1 \rightarrow F'_1, F''_1 \rightarrow F'_2, F''_2 \rightarrow F'_1$  和  $F''_2 \rightarrow F'_2$  四种跃迁方式。

在室温条件下, 可以认为 NO 分子处于基态  $v=0$  的振动态上。通过 NO 分子  $X^2\Pi_{1/2,3/2}$  和  $A^2\Sigma^+$  的光谱常数<sup>[16]</sup>, 代入(1)、(2)式算得谱线位置, 然后将计算和实验的两个相应的带头  $O_{21} + P_{11}[8(1/2)]$  对齐, 并将这点的计算波长值作为实验谱的波长定标。从谱线的标识可以看到低  $J$  部分的转动谱线和计算值符合较好, 而高  $J$  部分则差些。其原因可能是当  $J$  增大时耦合情况将发生变化, 导致转动能级的变化。此外, 在记录光谱时作的波长线性变化近似也会使远离波长定标点  $\{O_{21} + P_{21}[8(1/2)]\}$  的谱线发生偏离。

图 3 为 NO 在 476~486 nm 范围内的多光子离子光谱, 其电离通道为



从 NO 的能级和激光波长可得只能发生(3+1)的多光子电离。中间共振能级为  $F^2\Delta(v=0)$ 、 $H^2\Sigma$ 、 $H^2\Pi(v=0)$ <sup>[10]</sup>。  $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$  的跃迁和  $^2\Pi \rightarrow ^2\Delta$  跃迁形式相似,因此这三个电子态的光谱具有相似的结构。484 nm 的峰对应于  $F^2\Delta(v=0)$  能级,相距为  $128\text{ cm}^{-1}$  的两个主要带头在 484.4 nm 和 483.4 nm,对应于从  $X^2\Pi_{3/2}$  和  $X^2\Pi_{1/2}$  到  $F^2\Delta$  的跃迁。同样,477 nm 处的  $H^2\Sigma$ 、 $H^2\Pi(v=0)$  谱也有两个明显的带头(479.4 nm 和 478.5 nm)。两带头的强度比约为 0.6,和基态  $X^2\Pi_{3/2}$  与  $X^2\Pi_{1/2}$  的粒子数比接近。

485 nm 附近的一组峰,从其能级位置及和光强的关系,可以推断为经共振能级  $B^2\Pi(v=18)$  的(3+1)多光子电离谱。

图 2 的(2+2)共振增强多光子电离谱中有几条谱线的强度远大于其附近的其它谱线。下列几个方面都证明这些谱线是由 NO 产生的:(1)少量的杂质气体  $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  等在此波长范围内不可能产生这样的谱线;(2)样品气体的多次纯化和实验的多次重复得到相同的结果;(3)许多(2+2)四光子电离谱有类似的结果;(4)Zandee 认为在共振能级为  $A^2\Sigma^+$  的(2+2)多光子电离中只有  $\text{NO}^+$  产生<sup>[12]</sup>,因此这些谱线不可能是由  $\text{N}^+$  或  $\text{O}^+$  产生的。

Ito 等人用比较(2+2)多光子电离谱和双光子荧光谱的方法,判定(2+2)的 NO 多光子电离中一些强度反常的  $\text{O}_2$  谱线是由双共振所引起的,即(2+1+1)的多光子电离过程<sup>[16]</sup>。他们用双共振的方法找到了这些反常  $\text{O}_2$  谱线的产生机理,并定出了第三个光子的共振上能级<sup>[17]</sup>。

我们选择了共振能级为  $A^2\Sigma^+(v=1)$  的(2+2)多光子电离谱,对其中的强度反常谱线作了进一步的研究,得到了光谱随样品气体的变化规律,如图 4 所示,以及信号强度和光强的关系,如图 5 所示。从这些关系可以看出,强度反常线和一般谱线的产生机理是不同的。

对  $A^2\Sigma^+(v=1)$  的双光子共振激发,  $B^2\Pi(v=28)$  和  $C^2\Pi(v=7)$  落在第三个光子的跃迁范围内,这些能级满足 Franck-Condon 条件,因此双共振现象就可能在那些既满足跃迁选择规律又满足双共振条件的谱线上发生,双共振使这些谱线比一般谱线强。这种双共振四光子电离过程可表示为(2+1+1)。

强度反常线和光强的关系随气压而变可以解释其原因是:当双共振发生时,第二个共振的上能级离电离阈值比较近(相距  $5000\text{ cm}^{-1}$ ),因此碰撞电离在这个能级上的作用较明显。当分子经多光子电离产生电子和离子后,在收集电场的作用下分别向正负电极加速运动,并在途中和其它粒子发生碰撞。在气压较低时,如分子的平均自由程大于收集电极间距的一半(电离发生在电极中间),电子或离子在到达电极前所发生的平均碰撞次数小于 1,碰撞电离的作用就不明显。当气压增大时碰撞变得频繁,这时所得到的信号中就有碰撞电离的贡献。如气压继续增大,电子或离子在一个平均自由程中得到的动能低于所需要的碰撞电离能,这时碰撞电离的作用也将减小。

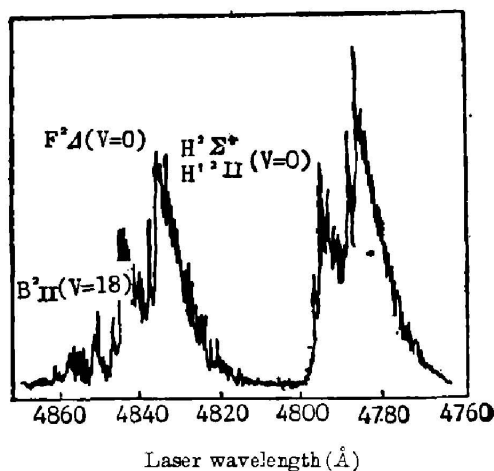


Fig. 3 (3+1) MPI spectrum of NO via  $F^2\Delta(v=0)$ ,  $H^2\Sigma^+(v=0)$  and  $H^2\Pi(v=0)$  states

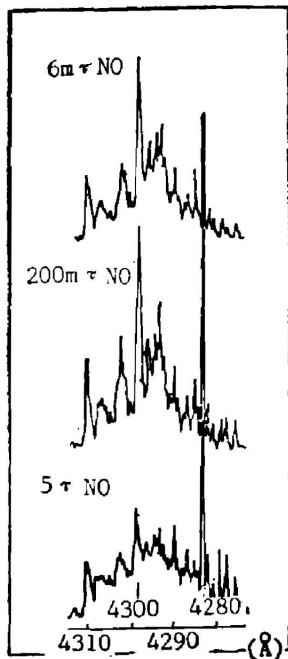


Fig. 4 Dependence of MPI of NO on the sample pressure

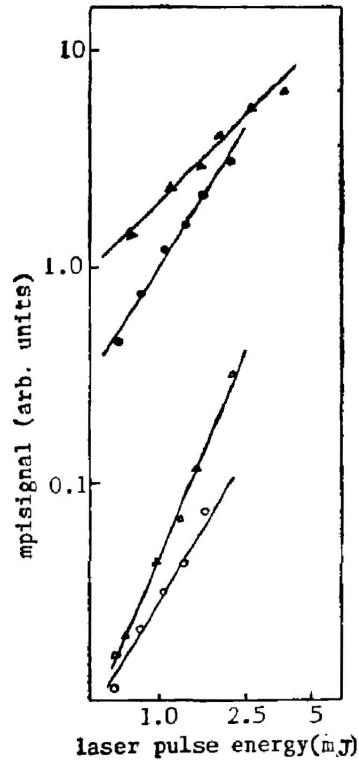


Fig. 5 The signal-power dependences of normal and abnormal lines at different pressure

从图 5 可见, 实验中 NO 的两个气压下的平均自由程分别远大于和小于收集电极间的一半 (0.5cm), 因此碰撞电离的作用有明显的不同。

由于实验所用的激光比较强 ( $\sim 2\text{mJ}$ ), 因此在峰值位置上  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  态之间的跃迁达到饱和, 其跃迁截面大于从  $A^2\Sigma^+$  态到电离态的跃迁截面。故实验所得到的光强关系反应了从  $A^2\Sigma^+$  态到电离态的电离过程。

设正常谱线和强度反常线从  $A^2\Sigma^+$  到电离态的跃迁速率分别为

$$\left. \begin{aligned} W_I &\propto \sigma_1 I^2 + n_1, \\ W_{II} &\propto \sigma_2 I (\sigma_3 I + n_2) + n_1 + \sigma_1 I^2. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中  $\sigma_1$  为  $A^2\Sigma^+$  到电离态的双光子跃迁截面;  $\sigma_2, \sigma_3$  分别为  $(2+1+1)$  过程中从  $A^2\Sigma^+$  态到第二共振态及第二共振态到电离态的单光子跃迁截面;  $n_1$  为  $A^2\Sigma^+$  态的碰撞电离速率,  $n_2$  为第二共振态的碰撞电离速率;  $n_1, n_2$  和 NO 的气压有关。

从正常谱线的光强关系随气压变化不明显可以推断  $n_1$  的影响很小, 即从  $A^2\Sigma^+$  态直接通过碰撞而电离的可能性很小, 可以忽略。对强度反常线,  $n_2$  的影响较大。当气压较高时 (如 5 Torr)  $n_2 \gg \sigma_3 I$ , 且  $\sigma_1 I^2$  远小于  $\sigma_2 I n_2$ , 则 (3) 式成  $W_{II} \propto \sigma_1 I n_2$  和光强成线性关系。而当气压较低时 (200 m Torr),  $\sigma_3 I$  的作用就变得明显, 因此强度反常线和光强的关系随气压有明显的改变。

另外, 由于热运动 ( $\sim 300 \text{cm}^{-1}$ ) 的平均动能不足以引起碰撞电离, 因此这种碰撞电离是由收集电场加速电子和离子所产生的。

由于受激光能量、信号探测等实验条件的限制, 本文只是对实验现象作了初步的解释, 此模型能否适用于不同的实验条件则有待于进一步的探索。

### 参 考 文 献

- [1] S. A. Darznek *et al.*; *Sov. J. Quantum Electron.*, 1982, **12**, No. 4 (Apr), 97~99.
- [2] Y. A. Kudriavtsev *et al.*; *Appl. Phys.*, 1982, **29**, No. 3 (Mar), 219~221.
- [3] K. Smyth *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, No. 4 (Apr), 1779~1787.
- [4] W. Mallard *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1982, **78**, No. 7 (Jul), 3483~3491.
- [5] P. Johnson *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, No. 6 (Mar), 2500~2502.
- [6] W. Chupka *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, No. 2 (Jan), 482~486.
- [7] J. Miller *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **93**, No. 5 (May), 453~459.
- [8] E. Sirkin *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **86**, No. 3 (Mar), 265~269.
- [9] E. Sirkin *et al.*; *Appl. Phys.*, 1981, **25**, No. 3 (Mar), 253~258.
- [10] Y. Achiba *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, No. 9 (Sep), 5474~5479.
- [11] B. Rochney *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **87**, No. 2 (Feb), 141~144.
- [12] L. Zandee *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, No. 3 (Jul), 1359~1371.
- [13] L. Zandee *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, No. 9 (Apr), 4189~4193.
- [14] S. Pratt *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, No. 8 (May), 3444~3451.
- [15] G. Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of diatomic molecules*, 468~480.
- [16] T. Ebata *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **86**, No. 5, 6 (Mar), 445~448.
- [17] T. Ebata *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **89**, No. 1 (Jul), 45~47.

## Multiphoton ionization spectroscopy of NO and study of transition channels

SHI ZHOUZHENG, LU CHENGZAI, XIA JINGFANG AND LI YUFEN

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 23 February 1987; revised 18 October 1987)

### Abstract

The (2+2) four-photon ionization spectra of NO via  $A^2\Sigma^+$  ( $v=0$ ) and  $A^2\Sigma^+$  ( $v=1$ ) states are assigned and (3+1) MPI spectrum via  $F^2\Delta$  ( $v=0$ ),  $H^2\Sigma$  ( $v=0$ ) and  $H'^2$  ( $v=0$ ) states is discussed. Some intensity-anomalous lines of (2+2) MPI have been observed. Based on the signal-power dependence measurement for the normal and anomalous lines, a double resonance and collision ionization model is suggested to elucidate the intensity anomaly.

**Key words:** multiphoton ionization spectra; resonance energy level; rotational spectra.