

文章编号: 0253-2239(2004)05-718-3

## NO 通过 $C^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ 跃迁的共振多光子离子化谱\*

张贵银<sup>1,2</sup> 张连水<sup>1</sup> 杨晓冬<sup>1</sup> 孙 博<sup>1</sup> 赵晓辉<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)  
(<sup>2</sup> 华北电力大学应用物理系, 保定 071003)

**摘要:** 以皮秒 Nd:YAG 激光器抽运光学参变发生/放大器做激发源, 得到了 NO 分子在 490~580 nm 波长范围内通过  $C^2\Pi$  态共振增强的多光子离子化谱, 离子化谱由有规则的谱线序列组成。将理论计算的峰值位置与实验结果进行比较, 确定了离子化通道为:  $\text{NO}(X^2\Pi) \xrightarrow{3h\nu} \text{NO}(C^2\Pi) \xrightarrow{2h\nu(\text{or } h\nu)} \text{NO}^+ + e$ , 离子化信号强度随激光强度的近五次方变化关系进一步验证了此结论。分析讨论了谱线强度的分布不符合夫兰克-康登原理的可能原因。根据谱线峰值位置, 利用最小二乘法拟合获得 NO 分子  $C^2\Pi$  态振动常数  $\omega'_e = (2354.9 \pm 6.4) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega'_e \chi'_e = (14.7 \pm 2.5) \text{ cm}^{-1}$  及平衡位置的力常数  $k = (2.44 \pm 0.08) \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。结果可为用激光离子化光谱技术探测大气污染物 NO 分子提供参考。

**关键词:** 光谱学; 分子结构; NO;  $C^2\Pi$  态; 振动常量

中图分类号: O433.4 文献标识码: A

## Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Spectrum of NO by $C^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ Transition

Zhang Guiyin<sup>1,2</sup> Zhang Lianshui<sup>1</sup> Yang Xiaodong<sup>1</sup> Sun Bo<sup>1</sup> Zhao Xiaohui<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Physics Science And Technology, Hebei university, Baoding, 071002)  
(<sup>2</sup> Department of Applied Physics, North China Electric Power University, Baoding 071003)

(Received 25 February 2003; revised 18 August 2003)

**Abstract** Resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectrum of NO in the region of 490~580 nm is gained by using optical Parametric oscillator and Amplifier (OPO and OPA) as radiation source. The OPO/OPA is pumped by a Nd:YAG laser. The spectrum is composed of regular band progressions. In comparison of the results of theoretical calculation with the experimental ones, the peaks of the spectrum are attributed to the  $C^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$  transitions. The ionization pathway can be shown as  $\text{NO}(X^2\Pi) \xrightarrow{h\nu} \text{NO}(C^2\Pi) \xrightarrow{2h\nu(\text{or } h\nu)} \text{NO}^+ + e$ . this conclusion is further verified with the near quintic variation of the ionization signal versus laser intensity. The possible reason that the distribution of the spectral intensity does not follow Franck-Condon principle is analyzed and discussed. The molecular constants about  $\text{NO}(C^2\Pi)$  state are calculated based on the experiment. The results are  $\omega'_e = (2354.9 \pm 6.4) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega'_e \chi'_e = (14.7 \pm 2.5) \text{ cm}^{-1}$  and force constant  $k = (2.44 \pm 0.08) \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ . The conclusion can provide reference for the detection of pollutant NO.

**Key words:** spectroscopy; molecular structure; NO;  $C^2\Pi$  state; molecular constants

### 1 引 言

NO 分子既具有相当复杂的光谱结构, 又在环

境污染、生物反应等问题中具有重要作用, 所以一直是人们感兴趣的研究对象。在有关 NO 分子特性的研究探测方法中, 基于全光学手段的探测技术如: 差分吸收光谱技术、激光拉曼散射光谱技术、激光诱导荧光光谱技术、共振多光子离子化光谱技术等以其高灵敏度和广泛的适应性引起了人们极大的兴

\* 河北省自然科学基金(102090)资助课题。

E-mail: gyzhang65@yahoo.com.cn

收稿日期: 2003-02-25; 收到修改稿日期: 2003-08-18

趣<sup>[1~8]</sup>。尤其是 20 世纪 70 年代末,随着高功率激光器的出现而诞生的多光子离化光谱技术,由于其设备简单,探测灵敏度高而倍受青睐。很多文献报道了 NO 分子通过第一激发态  $A^2\Sigma$  态的双光子(1+1)或四光子(2+2)共振电离<sup>[2~4]</sup> 机制的研究。也有用 384 nm 波长激光做激发源通过  $C^2\Pi$  态的三光子(2+1)共振电离的报道<sup>[5]</sup>。Xinbei<sup>[6]</sup> 报道了通过  $D^2\Sigma$  态用 193 nm 波长激光做激发源的双光子(1+1)共振电离过程。David 和 Philip<sup>[7]</sup> 报道了在 400~490 nm 波长范围内通过高里德堡态的(3+1)共振多光子电离,标识了三十多条振动谱线。在这些研究报道中,由于所用激光脉宽较宽(ns 量级),激光功率密度低,研究只限于短波长范围(<490 nm)。本工作用皮秒 Nd:YAG 激光器抽运光学参变发生/放大器做激发源,用共振增强的多光子离化光谱技术,研究了 490~580 nm 波长范围内 NO 分子通过  $C^2\Pi$  态共振增强的多光子离化谱,分析确定了 NO 分子的离化通道为通过  $C^2\Sigma$  态的(3+1)或(3+2)共振多光子离化过程,测量了离化信号随实验参量的变化,结果可为污染物 NO 分子的探测提供实验参考。

## 2 实验装置

实验装置见参考文献[9]。以皮秒 Nd:YAG 激光器抽运的光学参变发生/放大器作激发源,其输出波长在 420~680 nm 范围内连续可调。激光束经  $f=15$  cm 的透镜聚焦于反应室内一对相距 0.9 cm 的环板电极中间。多光子离化产生的电子和离子由环板电极收集后进入放大倍率为 10 的放大器。置于反应室之后的光电二极管,用来探测激光输出能量的变化。上述两路信号同时输入 Boxcar,最后由计算机控制采集并进行数据处理。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 NO 分子共振增强的多光子离化谱

图 1 为在 133 Pa 气压,100 V 收集电压的实验条件下,NO 分子在 490~580 nm 波长范围内的光离化谱。根据麦克斯韦-玻尔兹曼分布规律,常温下,NO 分子几乎完全处于  $X^2\Pi(v''=0)$  的基振动能级。激发态  $C^2\Pi(v'=0)$  基振动态能量为  $53317.75 \text{ cm}^{-1}$ ,在 490~580 nm 的波长范围内,若一个 NO 分子吸收三光子,则恰好与  $C^2\Pi(v'=0\sim 3) \leftarrow X^2\Pi(v''=0)$  跃迁共振,分子主要被激发到  $C^2\Pi(v'=0\sim 3)$  振动能级上,根

据电子振动跃迁公式<sup>[6]</sup>:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + \omega'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e \chi'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right) + \omega''_e \chi''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2$$

其中和  $\tilde{\nu}$  和  $\tilde{\nu}_{00}$  为某一跃迁和基频跃迁的波数; $\omega'_e, \omega'_e \chi'_e, v'$  和  $\omega''_e, \omega''_e \chi''_e, v''$  分别是  $C^2\Pi$  和  $X^2\Pi$  电子态的振动常数及振动量子数。利用文献[10]给出的光谱常数,对在此波长范围内可能出现的由基态向激发态的振动跃迁进行计算,然后与所得峰值对照,结果如表 1 所示,将其归属于 NO 分子  $C^2\Pi(v'=0\sim 3) \leftarrow X^2\Pi(v''=0)$  跃迁,谱线归属见表 1,所以在离化谱中观测到的是  $v''=0$  到  $v'=0\sim 3$  跃迁的前进带组。已知 NO 分子的离化能为  $76800 \text{ cm}^{-1}$ ,在 490~580 nm 的波长范围内,NO 分子吸收四或五个光子便可离化,为了对此结论作进一步确认,选用 572.5 nm 波长的激光做激发源,测量在 133 Pa 气压,100 V 收集电压的实验条件下离化信号随激光强度的变化关系,结果如图 1 所示,对曲线进行非线性拟合可得荧光强度随激光强度近似满足 5 次方变化关系(方均差为 0.0034),因此可确定该离化过程为五光子过程,所以在此范围内,NO 分子的离化是以  $C^2\Pi$  态为中间共振态的多光子离化过程,离化通道可表示为

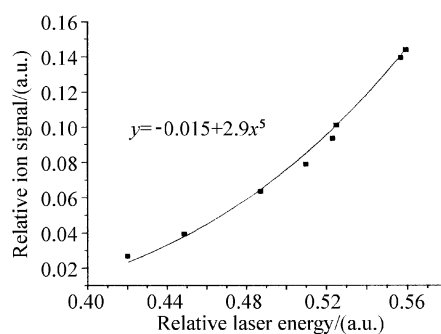


Fig. 1 Ion signal versus laser intensity

Table 1 Assignment of the spectral lines

$X^2\Pi(v''=0) \rightarrow$ $C^2\Pi(v'=0\sim 3)$	Theoretical value		Experimental value
	$\lambda_1/\text{nm}$	$\lambda_2/\text{nm}$	$\lambda'_2/\text{nm}$
0	190.95	572.85	572.7
1	182.83	548.49	548.3
2	175.52	526.56	526.3
3	168.83	506.49	506.1

Note:  $\lambda_1$  is single-photon transition wavelength;  $\lambda_2, \lambda'_2$  are three-photon transition wavelengths

由图 2 谱线强度分布,可发现 0-0 带最强,0-

1带最弱,0-2、0-3带又逐渐变强,强度分布与弗兰克-康登原理不相符。这是由于共振能级为 $C^2\Pi(v'=3)$ 时,NO分子通过(3+1)过程离化,而共振能级为 $C^2\Pi(v'=0,1,2)$ 时,离化过程是(3+2)过程,0-0、0-1、0-2带应比0-3带弱,但对应 $0\leftarrow 0$ 跃迁,分子吸收第四个光子时,与高里德堡态 $T^2\Sigma(v=0)$ 共振,NO分子通过(3+1+1)双共振过程离化;对应 $1,2\leftarrow 0$ 跃迁,分子吸收第四个光子时,已十分接近离化限,分子间的碰撞离化及场离化将直接影响离化信号的强度<sup>[5]</sup>,故谱线强度的分布不再完全由弗兰克-康登原理决定。

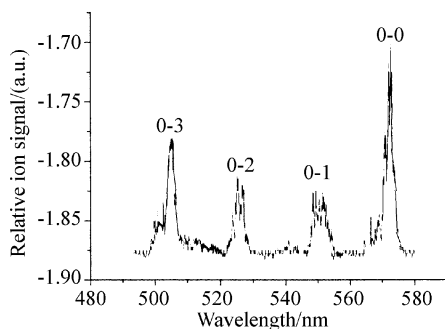


Fig. 2 NO REMPI spectra in the region of 490~580 nm

由谱线峰值位置,利用最小二乘法拟合可得 $C^2\Pi$ 态振动常数,结果为

$$\omega'_e = (2354.9 \pm 6.4) \text{ cm}^{-1},$$

$$\omega'_e \chi'_e = (14.7 \pm 2.5) \text{ cm}^{-1},$$

拟合出的数值与文献<sup>[10]</sup>报道略有偏差。这主要是由于谱线较宽,峰值位置的确定存在一定误差所致。由振动频率,进一步<sup>[9]</sup>可得NO分子激发电子态 $C^2\Pi$ 态平衡位置的力常量 $k = (2.44 \pm 0.08) \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

**结束语** 用高功率激光器作激发源,获得了NO分子通过高激发态 $C^2\Pi$ 共振增强的多光子离化谱,分

析了NO分子的离化通道。实验所用设备简单,进一步的工作需提高光谱的分辨率,以获得更多的关于NO性质和结构的信息,这在理论和应用上都是十分重要的。

### 参 考 文 献

- 1 Shu J, Bar I, Rosenwaks S. The use of rovibrationally excited NO photofragments as trace nitrocompounds indicators. *Appl. Phys.*, 2000, **B70**(4):621~625
- 2 Lee S H, Hirokawa J, Kajii Y *et al.*. New method for measuring low NO concentrations using laser induced two photon ionization. *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**(7):2891~2897
- 3 Pastel R L, Sausa R C. Detection of NO and NO<sub>2</sub> by (2+2) resonance-enhanced multiphoton ionization and photoacoustic spectroscopy near 454 nm. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(21):4046~4052
- 4 Lu C Z, Xia J F, Li Y F *et al.*. Intensity anomaly in the  $A^2\Sigma\leftarrow X^2\Pi$  resonant (2+2) multiphoton ionization spectra of NO. *Appl. Phys.*, 1988, **B47**(1):97~100
- 5 Guizard S, Chapoulard D, Horani M *et al.*. Detection of NO traces using resonantly enhanced multiphoton ionization: A method for monitoring air pollutants. *Appl. Phys.*, 1989, **B48**(3):471~477
- 6 Song X B, Sekreta E, Raily J P *et al.*. Dependence of NO rotational photo-ionization propensity rules on electron kinetic energy. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(10):6062~6070
- 7 David Z, Philip J. Two-and three-photon resonances in the four-photon ionization spectrum of nitric oxide at low temperature. *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**(8):3644~3653
- 8 Wu Chengjiu, Wei Heli, Yuan Yiqian. The high-resolution absorption spectra of atmosphere measured by laser long path absorption spectroscopy. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(2):239~242 (in Chinese)
- 9 Zhang Lianshui, Zhang Guiyin, Yang Xiaodong *et al.*. Resonance-enhanced multiphoton ionization of NO via  $X^2\Pi\rightarrow A^2\Sigma$  transition. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(4):190~192
- 10 Herzberg H. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Wang Dingchang Transl., Beijing: Science Press, 1983