

文章编号: 0253-2239(2005)04-553-4

NO 分子和氧原子的高分辨离子谱实验研究*

高文斌¹ 徐姁梅¹ 郑飞跃¹ Hoger T² Zacharias H²

(¹ 杭州电子科技大学应用物理系, 杭州 310018
² 德国明斯特大学物理研究所, 德国明斯特 D-48149)

摘要: 共振增强多光子电离及飞行时间质谱技术是一种具有高分辨率、高灵敏度的光谱研究技术。利用上述技术研究了由激光光解 NO₂ 产物-NO 与原子 O 的离子谱, 获得了振转态高度分辨的 NO($X^2\Pi, \nu'', J''$) $\gamma(0,0)\gamma(0,1)\gamma(1,1)$ 带的离子谱以及自旋-轨道精细能级分辨的氧原子 O($2P^3P_{J=2,1,0}$) 离子谱。氧原子 O($2P^3P_{J=2} \rightarrow 3P^3P_J, 2P^3P_{J=1} \rightarrow 3P^3P_J, 2P^3P_{J=0} \rightarrow 3P^3P_J$) 的离子信号位于紫外电离探测激光的波长分别为 225.65 nm, 226.04 nm, 226.23 nm。实验表明, 共振增强多光子电离加飞行时间技术研究原子、分子光谱其灵敏度与分辨率远高于常用的激光感生荧光方法。所得到的 NO 分子与氧原子的离子谱及它们的离子信号对 NO₂ 分子光解及 NO 分子与氧原子的电离动力学研究提供了有益的信息。

关键词: 光谱学; 离子谱; 共振增强多光子电离; 飞行时间质谱技术; 一氧化氮; 氧原子

中图分类号: O644.18 文献标识码: A

Experimental Study of High-Resolution Ion Spectra of NO Molecule and Oxygen Atom

Gao Wenbin¹ Xu Xingmei¹ Zheng Feiyue¹ Hoger T² Zacharias H²

(¹ Department of Appl. Phys., Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018
² Physikalisches Institute, Universitaet Muenster, D-48149 Muenster, German)

Abstract: Resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) and time of flight (TOF) mass spectrometer technique is a high-resolution and high-sensitivity spectrum-research method. In this article the vibration state resolution ion spectrum of the NO ($X^2\Pi, \nu'', J''$) from NO ($A^2\Sigma^+, \nu' = 0, 1, J' \leftarrow X^2\Pi, \nu'' = 0, 1, J''$) transition $\gamma(0,0)\gamma(0,1)\gamma(1,1)$ and the spin-orbit fine structure resolved ion spectrum of the atomic oxygen from the two-photon transition of O ($2P^3P_J \rightarrow 3P^3P_J$) are obtained by the laser dissociation NO₂ using above method. The O($2P^3P_{J=2} \rightarrow 3P^3P_J, 2P^3P_{J=1} \rightarrow 3P^3P_J, 2P^3P_{J=0} \rightarrow 3P^3P_J$) ion signals correspond ultraviolet (UV) ionization detection laser wavelength at 225.65 nm, 226.04 nm, 226.23 nm respectively. The experimental result shows, the resolution and sensitivity of REMPI and TOF mass spectrometer technique is higher than that of laser induced fluorescence method (LIF). The obtained ion spectra of NO molecule and atom oxygen are very useful experimental information for research of the NO₂ photodissociation and NO molecule atom oxygen ionization dynamics.

Key words: spectroscopy; ion spectra; resonance enhanced multiphoton ionization; time of flight mass spectrometer technique; NO; O

1 引 言

激光光解多原子分子的动力学研究, 是国内外十分关注的一个重要课题, 近十多年来在理论与实验研究方面已获得了相当大的进展。通常采用激光感生荧光(LIF)方法, 来探测研究光解产物的原子、

分子振转态布居及其能量转移。但是对低浓度的气相分子, 它的灵敏度较低, 一般要求样品的压力(浓度)在 100 Pa 的量级^[1~5]。而共振增强多光子电离并结合飞行时间测定的质谱技术, 具有很高的灵敏度和分辨率, 它可以探测压力为 10⁻⁹ Pa 量级的气

* 德国科研基金(Za110/17)资助课题。

作者简介: 高文斌(1941~), 浙江萧山人, 杭州电子科技大学教授, 主要从事激光物理、激光光谱的研究工作。

E-mail: wbgao@mail.hz.zj.cn

收稿日期: 2004-03-16; 收到修改稿日期: 2004-10-08

相原子、分子的量子态分布,其探测效率也很高,并可充分抑制背景干扰。已在原子、分子量子态布居及反应动力学如:光解动力学、气相反应、分子/表面相互作用等得到广泛的应用。 NO_2 分子及其光解产物 NO 分子和氧原子在许多化学反应过程中起着重要作用,如燃烧、等离子体、大气层中诸多的化学过程,是人们研究分子光解及分子、原子量子动力学的重要对象^[6,7]。本文用波长为 355 nm 激光光解 NO_2 分子产生 $\text{NO}(X^2\Pi)$ 和 $\text{O}(2P^3P_r)$ 。通过共振增强多光子电离及飞行时间质谱手段,获得了振转态分辨 $\text{NO}(A^2\Sigma^+, \nu' = 0, 1, J' \leftarrow X^2\Pi, \nu'' = 0, 1, J'')$ 的 $\text{NO}\gamma(0, 0), \gamma(0, 1), \gamma(1, 1)$ 带离子谱和自旋-轨道精细能级分辨的氧原子 $\text{O}(2P^3P_{r=2,1,0} \rightarrow 3P^3P_r)$ 离子谱。实验表明共振增强多光子电离加飞行时间质谱技术研究原子、分子光谱,具有的分辨率与灵敏度远高于激光诱导荧光法。

2 实 验

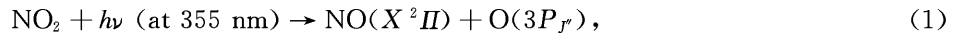
将一台 Nd:YAG 激光器(Quanta-Ray GCR-230)经三次谐波变换(THG)的输出波长 $\lambda = 355$ nm 激光分成两束,一束作为光解 NO_2 分子的光源(典型的脉冲能量 15 mJ,脉宽 10 ns,线宽 0.04 cm^{-1} , 10 Hz),另

一束作为染料激光器(Spectra-Physics, PDL-3)的抽运源(典型的脉冲能量为 130 mJ)采用 Coumarin47 染料,输出波长 440~490 nm 可调的激光,经 BBO 晶体倍频产生 λ 约为 226 nm 可调的紫外激光(典型的激光能量 $0.8 \sim 1$ mJ,脉宽 10 ns,线宽 0.08 cm^{-1} , 10 Hz)作为 NO_2 分子光解产物 NO 分子(1+1)和氧原子(2+1)电离的探测光,光解激光($\lambda = 355$ nm)与电离探测激光(λ 约为 226 nm)从相反方向分别采用 $f = 50$ cm 透镜,聚焦于光解反应室中心,两束光经严格的空间与时间重合,使光解反应与探测的效率最佳。反应室内典型的 NO_2 分子压力为 1.33×10^{-4} Pa。 NO 离子(NO^+)和氧离子(O^+)信号用飞行时间质谱装置探测,离子信号经放大由 Tektronix(TDS520A)示波器积分监测,并将数据存入计算机待分析处理。

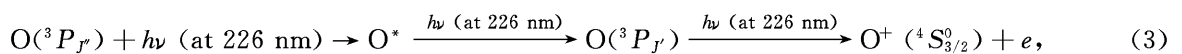
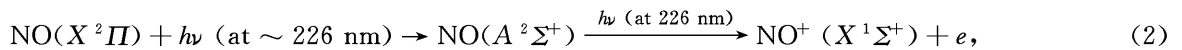
3 结果与讨论

3.1 NO_2 分子光解产物 NO 分子和 O 原子的离子信号确定

NO_2 分子在吸收了 $\lambda_1 = 355$ nm 激光光子后产生 NO 分子与 O 原子:



产物 NO 分子及 O 原子通过吸收 λ_2 (约为 226 nm)光子生成 NO^+ 和 O^+ :



上述过程见图 1。

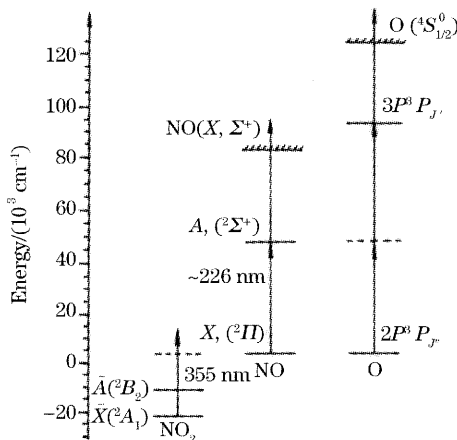


图 1 NO_2 光致离解能级图

Fig. 1 Energy level diagram of NO_2 photodissociation

当反应室真空度为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa 时,仍存在

一些杂质成份诸如 H_2O , CO_2 分子等,它们及样品 NO_2 分子(约 10^{-4} Pa),在上述 λ_1, λ_2 激光作用下,飞行时间质谱装置探测器可探测到多种离子信号,诸如: H^+ , C^+ , O^+ , NO^+ , N_2^+ , ..., 这些离子信号在 Tektronix(TDS 520A)示波器显示屏上显示。要在诸多离子信号中确定我们所要研究的 NO^+ 和 O^+ 信号,只要计算它们的飞行时间就可以了。

本实验的飞行时间质谱装置由二个加速电场为 E_1 和 E_2 的飞行区及一个自由飞行区($E_3 = 0$)组成,其长度分别为 S_1, S_2, S_3 。

设离子的质量为 m ,带电荷量为 q ,初始能量为 $U_0 = \frac{1}{2}mv_0^2$,则离子到达探测器总的飞行时间为三个飞行区所需时间的总和,即

$$t_{\text{total}} = t_1 + t_2 + t_3, \quad (4)$$

其中 $t_1 = \frac{\sqrt{2m}}{qE_1} (\sqrt{U_0 + 2qS_1E_1} \pm \sqrt{U_0})$, (5)

$$t_2 = \frac{\sqrt{2m}}{qE_2} (\sqrt{U_0 + 2qS_1E_1 + qS_2E_2} - \sqrt{U_0 + 2qS_1E_1}), \quad (6)$$

$$t_3 = \sqrt{\frac{m}{2(U_0 + 2qS_1E_1 + qS_2E_2)}} S_3, \quad (7)$$

在假定初始能量 $U_0 = 0$ 条件下总的飞行时间 t_{total}

$$t_{\text{total}} = \frac{\sqrt{2m}}{qE_1} \sqrt{2qS_1E_1} + \frac{\sqrt{2m}}{qE_2} (\sqrt{2qS_1E_1 + qS_2E_2} - \sqrt{2qS_1E_1}) + \sqrt{\frac{m}{4qS_1E_1 + 2qS_2E_2}} S_3, \quad (8)$$

将本实验飞行时间质谱装置的特征参量代入(8)式,算得 NO 离子总的飞行时间 $t_{\text{NO}} = 6.10$ ns。而示波器的显示值为 6.04 ns,这样,就可确定出 NO^+ 信号。在此基础上,根据质量分别为 m_1, m_2 两个离子在飞行时间质谱装置中飞行时间分别为 t_1, t_2 ,则

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{t_1^2}{t_2^2}, \quad (9)$$

由(9)式便可方便地确定出示波器显示屏上 O^+ 信号及其它各种离子的信号。

3.2 振转态分辨的 NO 离子谱

NO_2 分子光解产物 NO 分子,通过波长 λ 约为 226 nm 激光经(1+1)共振增强多光子电离过程产生离子信号谱,它包括 $\text{NO}(A^2\Sigma^+, \nu' = 0, 1, J' \leftarrow X^2\Pi, \nu'' = 0, 1, J'')$ 的 $\text{NO}\gamma(0, 0), \gamma(0, 1), \gamma(1, 1)$ 三个带的离子谱,图 2 给出了在 NO_2 分子压力为 1.28×10^{-4} Pa 条件下, $\text{NO}(A^2\Sigma^+, \nu' = 1, J' \leftarrow$

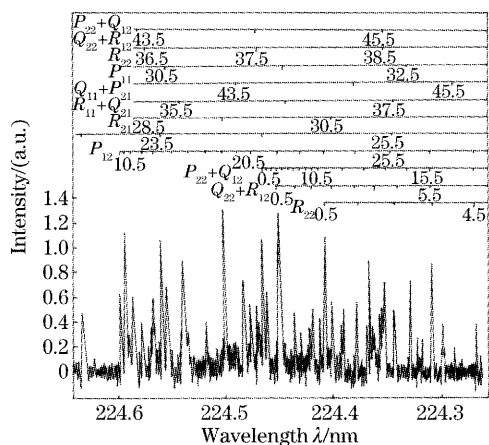


图 2 NO 经过单光子跃迁产生的 NO 离子信号谱
Fig. 2 The ion signal spectrum of NO from one-photon transition of NO

$X^2\Sigma, \nu'' = 1, J'')$ 的 $\gamma(1, 1)$ 带的离子信号谱。

文献[1]利用激光感生荧光方法, NO_2 样品压力为 20 Pa 实验条件下,激光光解 NO_2 分子只给出了 $\text{NO}(A^2\Sigma^+, \nu' = 0, J' \leftarrow X^2\Pi, \nu'' = 1, J'')$ 的振转激励谱 $\text{NO}\gamma(0, 1)$ 带,而本文在常温下 NO_2 样品压力(浓度) 10^{-4} Pa 却能给出振转分辨的 $\text{NO}\gamma(1, 1)$ 带,这表明共振增强多光子电离加飞行时间方法在低浓度情况下其灵敏度远高于激光感生荧光方法。

3.3 氧原子离子谱

用波长 λ 约为 226 nm 的紫外光,经双光子吸收,可制备氧原子激发态 $3P^3P_J$ 态,再吸收第三个光子可将氧原子电离到 $\text{O}^+(4S_{3/2})$ 态。

图 3 是 NO_2 分子压力为 1.33×10^{-4} Pa 光解后产物氧原子的(2+1)共振增强多光子电离离子信号谱,其中 $2P^3P_{J=2}$ 的信号最强, $3P_{J=2}, 3P_{J=1}, 3P_{J=0}$ 信号对应紫外电离探测激光的波长分别为 225.65 nm, 226.04 nm, 226.23 nm。这些波长正好处在 $\text{NO}(A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2})\text{NO}\gamma(0, 0)$ 带。实验发现, $\text{O}(2P^3P_{J=2,1,0} \rightarrow 3P^3P_J)$ 的离子信号远比 $\text{NO}(A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2})$ 信号弱,其中 $2P^3P_{J=0} \rightarrow 3P^3P_J$ 离子信号为同一电离探测激光波长 226.23 nm 的 $\text{NO}\gamma(0, 0)$ 中 $P_{11}(18.5)$ 支的信号强度 1/100。

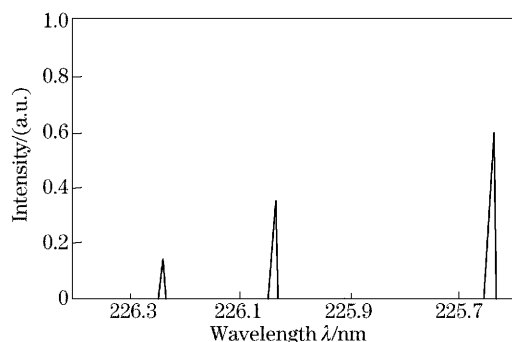


图 3 双光子吸收后氧原子离子信号谱
Fig. 3 The ion signal spectrum of atomic oxygen from the two-photon transitions of $\text{O}(2P^3P_{J=2,1,0} \rightarrow 3P^3P_J)$

4 结 论

共振增强多光子电离与飞行时间技术是研究分子光解电离动力学的有效手段,该技术的灵敏度和分辨率远高于激光诱导荧光法,实验得到的 NO 离子与氧离子谱及它们的离子信号为研究 NO_2 分子光解及 NO 分子与氧原子电离动力学提供了有益的信息。

参 考 文 献

- 1 Zacharias H, Geilhaupt M, Meier K *et al.*. Laser photofragment spectroscopy of NO₂ dissociation at 337 m. A nonstatistical decay process[J]. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**(1): 218~225
- 2 Gao Wenbin, Rudert A D, Martin J *et al.*. A study of the optical AC stark effect and orientation of C₂H₂ rovibrational states ($\tilde{x}\Sigma_g^+, \nu'' = 1, J''$) [J]. *Acta Phys-Chim. Sinica*, 1999, **15**(5): 436~442 (in Chinese)
高文斌, Rudert A D, Martin J 等. C₂H₂ 分子 ($\tilde{x}\Sigma_g^+, \nu'' = 1, J''$) 态 m , 定向分布及光学 AC Stark 效应[J]. *物理化学学报*, 1999, **15**(5): 436~442
- 3 Gao Wenbin, Yang Yongde, Xu Xingmei. The Stark effect in the stimulated Raman spectra (SRS) of molecule C₂H₂ [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(3): 324~327 (in Chinese)
高文斌, 杨永德, 徐姪梅. C₂H₂ 分子受激 Raman 光谱中的光学 Stark 效应[J]. *光子学报*, 2002, **31**(3): 324~327
- 4 Gao Wenbin, Rutert A D, Dopheide R *et al.*. Preparation and detection of angular momentum orientation and alignment of molecule[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(3): 272~275 (in Chinese)
高文斌, Rutert A D, Dopheide R 等. 分子角动量定位和定向布居的制备与探测[J]. *光学学报*, 2002, **22**(3): 272~275
- 5 Li Changyong, Xiao Liantuan, Zhang Linjie *et al.*. Vibration constant measurement of molecular potassium excited state by ionization spectrum technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(7): 819~821 (in Chinese)
李昌勇, 肖连团, 张临杰 等. 用电离光谱技术测量钾分子激发态的振动常数[J]. *光学学报*, 2002, **22**(7): 819~821
- 6 Park H, Li Leping, Chupkn W A. Observation and analysis of the $3d\pi^1 \sum_g^+$ Rydberg state of O₂ by (2+1) multiphoton ionization [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, **162**(4,5): 317~320
- 7 Hradil V P, Suzuki T, Hewitt S A *et al.*. An investigation of the 355 nm photodissociation of NO₂ by state-resolved photofragment imaging[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(6): 4455~4463