

# H<sub>2</sub>S 里德堡序列共振增强多光子离化光谱

张连水<sup>1</sup> 和万霖<sup>1</sup> 赵占龙<sup>1,2</sup> 张贵银<sup>2</sup> 赵魁芳<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 河北大学物理科学与技术学院河北省光电信息材料重点实验室, 河北 保定 071002)  
<sup>2</sup> 华北电力大学数理系, 河北 保定 071003)

**摘要** 以纳秒 Nd:YAG 脉冲激光器三倍频(355 nm)激光抽运的染料激光器为激发光源,在 484~520 nm 波长范围内,采用共振增强多光子离化光谱(REMPI)方法,对 H<sub>2</sub>S 分子里德堡序列的能级特性进行了实验研究,得到了谱峰间隔随激光波长增长而呈近二倍变化的两套谱峰序列嵌套而成的规则序列。该谱峰序列对应于 H<sub>2</sub>S 分子的里德堡序列激发。依据 H<sub>2</sub>S 分子低位激发电子态及里德堡序列的势能高度,可将离化过程确定为五光子 4+1 离化过程。并将所得强谱峰序列归属为集结于  $\tilde{H}$  态的  $np(n=5,6,7,8)$  里德堡序列,将弱谱峰序列归属为集结于  $\tilde{D}$  态的  $ns(n=6,7,8)$  里德堡序列。两套序列的量子亏损分别为  $\delta_1=0.92$  和  $\delta_2=1.52$ 。所得结果对 H<sub>2</sub>S 分子的光学检测及光谱特性研究具有重要意义。

**关键词** 光谱学;里德堡序列;共振增强多光子离化;量子亏损;硫化氢

**中图分类号** O433.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0330005

## Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Spectrum of H<sub>2</sub>S Molecular Rydberg Series

Zhang Lianshui<sup>1</sup> He Wanlin<sup>1</sup> Zhao Zhanlong<sup>1,2</sup> Zhang Guiyin<sup>2</sup> Zhao Kuifang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Photo-Electricity Information Materials of Hebei Province,

College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China

<sup>2</sup> Department of Mathematics and Physics, University of North China Electric Power, Baoding, Hebei 071003, China

**Abstract** The level characteristics of H<sub>2</sub>S molecular Rydberg series have been studied with the method of resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy (REMPI) in the range of 484~520 nm, in which the third harmonic output (355 nm) of a nanosecond pulsed Nd:YAG laser excited dye laser is used as excitation source. The result is that regular series include two sets of spectral peak series nested in the way that the spectral peak interval appears twice changes with the increase of the wavelength. It is clear that this spectral peak series corresponds to the Rydberg series. Based on low-lying excited electronic states and potential height Rydberg sequence, this ionization process has been confirmed five photons ionization (four and one). Now the strong spectral peak series has been assigned to the H<sub>2</sub>S molecule in concentrating to  $\tilde{H}$  state  $np(n=5,6,7,8)$  Rydberg series, and the weak spectral peak series has been assigned to the H<sub>2</sub>S molecule in concentrating to  $\tilde{D}$  state  $ns(n=6,7,8)$  Rydberg series. Quantum losses of the two sequences are  $\delta_1=0.92$  and  $\delta_2=1.52$ . The results are important to study the optical detection and spectroscopy characteristics of H<sub>2</sub>S molecules.

**Key words** spectroscopy; Rydberg series; resonance enhanced multiphoton ionization; quantum loss; hydrogen sulfide

**OCIS codes** 020.5780; 190.4180

## 1 引言

H<sub>2</sub>S 是一种无色、有很强臭鸡蛋气味的气体,

大量吸入后可引起多种组织器官的损害甚至致死,因此长期以来一直被认为是一种有毒废气,尤其是

收稿日期: 2013-10-23; 收到修改稿日期: 2013-11-26

基金项目: 河北省自然科学基金(A2010000177)

作者简介: 张连水(1956—),男,教授,博士生导师,主要从事激光光谱方面的研究。E-mail: zhangls@hbu.edu.cn

被视为草原污染的主要气体。而最近的研究发现,  $\text{H}_2\text{S}$  还是一种新型的神经调节因子和信号传递分子<sup>[1]</sup>, 具有重要的病理生理学作用<sup>[2]</sup>, 因此而受到广泛的关注。国内外的有关研究, 更多的是侧重于对  $\text{H}_2\text{S}$  红外波段吸收光谱和振转结构的研究<sup>[3-13]</sup>, 而用光学方法研究其可见波段能级结构的报道却不多<sup>[14-18]</sup>。  $\text{H}_2\text{S}$  是三原子分子, 属于  $\text{C}_{2v}$  点群<sup>[19]</sup>, 并且各电子态间存在着复杂的相互作用, 所以其光谱结构十分复杂。由于受到激发光源可调谐范围及功率密度的限制,  $\text{H}_2\text{S}$  高位激发电子态尤其是里德堡态的研究至今还没有相关的报道。

本文基于染料激光器的高功率密度特性和可调谐性, 采用激光光谱方法对  $\text{H}_2\text{S}$  分子的能级特性进行了实验研究, 为检测大气中  $\text{H}_2\text{S}$  气体和病理生理学研究提供了理论依据。实验采用纳秒 Nd:YAG 激光器的三倍频输出 (355 nm) 抽运的染料激光器输出的可调谐激光为激发源, 采用共振增强多光子离子化光谱 (REMPI) 技术, 在 484~520 nm 波长范围内对  $\text{H}_2\text{S}$  分子进行了实验研究, 得到了非等间隔序列的共振增强多光子离子化谱。根据  $\text{H}_2\text{S}$  分子各电子态的能级高度, 确定了  $\text{H}_2\text{S}$  分子的离子化过程是由基电子态  $X^1A_1$  的  $\text{H}_2\text{S}$  经过中间里德堡共振态的五光子离子化过程, 其离子化过程为 4+1 共振增强离子化过程。对其里德堡序列进行了归属, 同时计算了里德堡序列的量子亏损。

## 2 实验装置及方法

共振增强多光子离子化实验装置如图 1 所示, 由激发光源系统、反应室、信号收集系统、信号采集系统和配气系统组成。实验的激发光源采用纳秒 Nd:YAG 脉冲激光器 (立陶宛 EKSPLA 公司, NL300 型) 的三倍频输出 (355 nm) 激光 (频率 10 Hz, 脉宽 6 ns, 输出能量 100 mJ) 抽运的染料激光器 (德国 Radiant 公司, NarrowScan 型), 工作物质为香豆素 307 溶液, 输出波长在 484~520 nm 范围内连续可调。反应室为不锈钢制直径和高度均为 10 cm 的圆柱体空腔, 侧壁均匀分布 4 个成十字形的窗口。其中一对相对的窗口装有离子收集装置, 另外一对窗口装有石英窗片, 用于透射激发光束。系统正常工作时, 反应室的真空度可以达到  $5 \times 10^{-3}$  Pa。用硅油 U 型管测量反应室内  $\text{H}_2\text{S}$  样品气体的压强。实验中所用的信号收集系统如图 2 所示, 不锈钢环板电极间加 80~300 V 可调直流电压, 极板间距为 0.9 cm。激光经焦距为 10 cm 的透镜聚焦于反应室

中两离子收集电极之间, 焦点光斑直径约为 0.5 mm。所产生的离子信号由环板电极收集后, 输入 Boxcar 平均器 (Stanford Research 公司, SRS280/255)。为了监测激光输出能量的变化, 将一光电二极管 (PD) 置于反应室后, 激光器 Q 开关输出为 Boxcar 平均器提供外触发。配气系统充入  $\text{H}_2\text{S}$  气体 (图中未画出), 计算机作为信号采集系统负责信号采集和实验数据处理。为便于实时观察, 实验中使用 RIGOL-DS6062 (600 MHz) 型数字示波器。

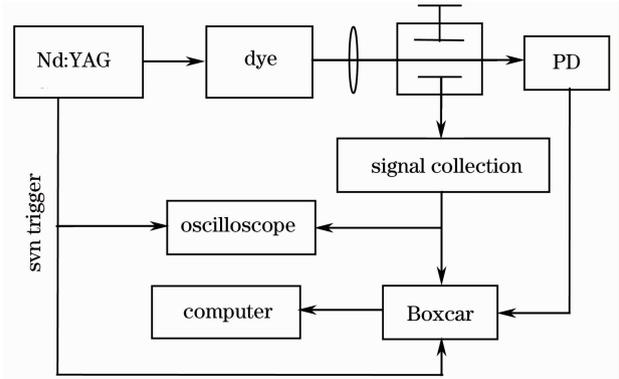


图 1 共振增强多光子离子化实验装置  
Fig. 1 REMPI experimental setup

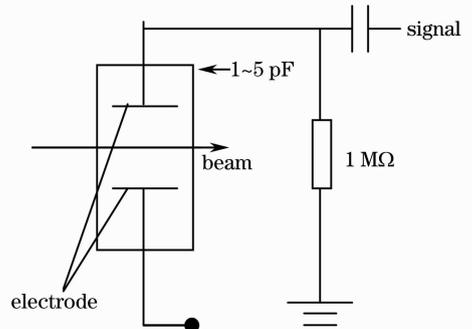


图 2 离子收集装置  
Fig. 2 Ion collection device

## 3 实验结果与讨论

在高功率激光场作用下, 分子可以同时吸收多个光子, 由基电子态经中间共振态而离子化。以纳秒高功率 Nd:YAG 脉冲激光器抽运的染料激光器做为激发源, 采用共振增强多光子离子化光谱技术, 对  $\text{H}_2\text{S}$  分子的里德堡态进行实验研究。

### 3.1 $\text{H}_2\text{S}$ 共振增强多光子离子化光谱

在真空度为  $5 \times 10^{-3}$  Pa 的状态下充入 133 Pa  $\text{H}_2\text{S}$  样品气体, 离子收集电压为 240 V。在此条件下扫描染料激光器输出波长得到如图 3 所示 484~520 nm 波长范围内  $\text{H}_2\text{S}$  共振增强多光子离子化光谱。

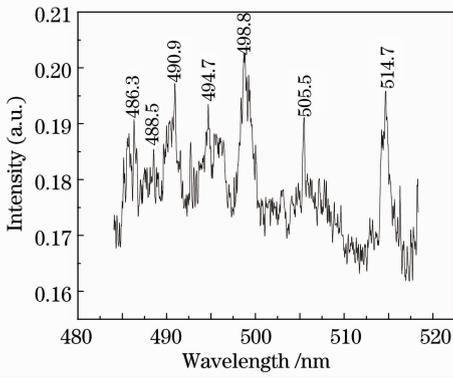


图3 H<sub>2</sub>S 共振增强多光子离化谱  
Fig. 3 REMPI of hydrogen sulfide

由图3可以看出,在此波长范围内,在486.3、490.9、498.8、514.7 nm处分别出现了强的离化峰,在488.5、494.7、505.5 nm处分别出现了弱的离化峰,并且4个强离化峰呈非等间隔分布,3个弱离化峰亦呈非等间隔分布,且谱线间隔随波长变长而呈近两倍变化的谱峰序列。这种结构的离化谱不可能对应某一激发电子态的振动结构。从图3中光谱序列的特征可以明显看出强弱离化光谱序列呈嵌套结构,并由此确定,该REMPI谱应为基电子态X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>的H<sub>2</sub>S分子经中间里德堡共振态的共振增强多光子离化光谱,光谱结构反映了里德堡序列的光谱结构。

### 3.2 H<sub>2</sub>S分子REMPI的离化通道分析

在抽运光的高功率密度下分子或原子能够被光离化,实验所用染料激光器具有高的功率密度,可实现这一离化过程。H<sub>2</sub>S分子的离化限为10.47 eV (84888 cm<sup>-1</sup>),在实验波长内一个光子的能量为19231~20661 cm<sup>-1</sup>,基电子态的H<sub>2</sub>S至少需要5个光子才能离化。同时,在多光子离化过程中,可以通过拟合激发光强和离化信号强度函数关系来确定是几光子离化,即如果离化信号与激发光强成N次方关系,则激发过程就是N光子过程。为了对H<sub>2</sub>S分子的离化过程做进一步分析,依据函数关系式 $y = a + bx^c$ ,对测量结果进行拟合,其结果如图4所示,给出了波长498.8 nm处的离化信号与入射激光强度的非线性拟合结果,其拟合常数c为4.83,

说明离化信号与激光能量呈近似五次方的关系。因此可以确定实验H<sub>2</sub>S离化过程为五光子过程。而五光子离化的可能激发电离过程只有1+4, 2+3, 3+2, 4+1共4种可能。

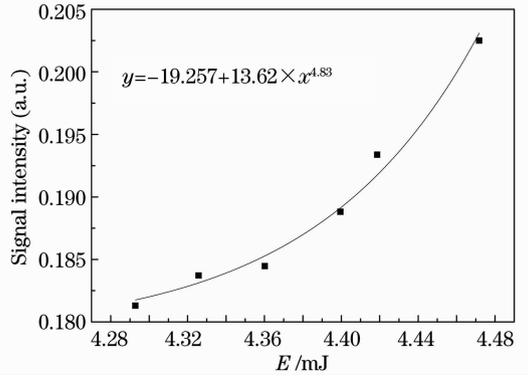


图4 498.8 nm处激光能量与信号强度拟合图  
Fig. 4 Fitting figure of laser energy and signal intensity at 498.8 nm

第一种可能为1+4过程。H<sub>2</sub>S分子第一激发带4个电子态组成连续吸收带,其紫外连续吸收波长范围为270~190 nm。在此范围内H<sub>2</sub>S分子产生单光子激发需要的能量为37037~52632 cm<sup>-1</sup>,而本研究中单光子激发的能量只有19429~20563 cm<sup>-1</sup>,所以不可能是单光子激发。对于2+3过程,因为双光子吸收也应是连续谱,本研究的双光子能量为38858~41126 cm<sup>-1</sup>,故不可能是双光子激发。所以此离化过程只有可能是3+2或4+1过程。若为3+2过程,其能量高度是58287~61689 cm<sup>-1</sup>,在此区间内的吸收谱应呈现连续谱特征,而得到的离化谱为分离的谱峰结构,故可排除3+2离化机制。综上所述该多光子离化过程只可能是4+1离化过程。所以H<sub>2</sub>S分子应首先共振吸收4个激发光子从基电子态X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>跃迁到激发电子态(里德堡态),然后再吸收一个光子而离化。离化通道可表示为



### 3.3 H<sub>2</sub>S分子REMPI谱线的归属

由上述H<sub>2</sub>S多光子离化通道为4+1离化过程可以将该REMPI谱做归属,如表1所示。

表1 H<sub>2</sub>S分子REMPI谱线归属

Table 1 Spectrum assignment of H<sub>2</sub>S molecule REMPI

Wavelength /nm	Wave number /cm <sup>-1</sup>	Transition channel	Wavelength /nm	Wave number /cm <sup>-1</sup>	Transition channel
486.3	20563×4=82252		498.8	20048×4=80192	$\tilde{\text{H}}6\text{p} \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1$
488.5	20471×4=81884	$\tilde{\text{D}}8\text{s} \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1$	505.5	19782×4=79128	$\tilde{\text{D}}6\text{s} \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1$
490.9	20371×4=81484	$\tilde{\text{H}}7\text{p} \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1$	514.7	19424×4=77696	$\tilde{\text{H}}5\text{p} \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1$
494.7	20214×4=80856				

在  $\text{H}_2\text{S}$  共振增强多光子离化谱中, 强谱峰序列谱峰波长位置分别为 486.3, 490.9, 498.8, 514.7 nm, 对应的能量为 82252, 81484, 80192, 77696  $\text{cm}^{-1}$ ; 弱谱峰波长位置分别为 488.5, 494.7, 505.5 nm, 对应的能量为 81884, 80856, 79128  $\text{cm}^{-1}$ 。上述离化谱峰呈非等间隔分布, 并且谱峰间隔随着激光波长的增长呈近二倍变化, 不可能属于同一个里德堡态的不同振动能级, 而应对应里德堡序列。里德堡序列可用里德堡公式描述如下:

$$\nu = \text{I. P.} - \frac{R}{(n - \delta)^2}, \quad (2)$$

式中 I. P. 为离化限,  $R$  为里德堡常数,  $n$  为主量子,  $\delta$  为量子亏损。

表 2  $\text{H}_2\text{S}$  分子里德堡序列归属Table 2 Assignment of  $\text{H}_2\text{S}$  molecule Rydberg series

	Rydberg state orbital	Peak wavelength / nm	Four-photon energy / $\text{cm}^{-1}$	Calculation / $\text{cm}^{-1}$
Assigned to $\tilde{\text{H}}$ state $\tilde{\nu} = 84220 - \frac{R}{(n-1.04)^2}$	5p	514.7	$19424 \times 4 = 77696$	77422
	6p	498.8	$20048 \times 4 = 80192$	79960
	7p	490.9	$20371 \times 4 = 81484$	81331
	8p	486.3	$20563 \times 4 = 82252$	82155
Assigned to $\tilde{\text{D}}$ state $\tilde{\nu} = 84520 - \frac{R}{(n-1.57)^2}$	6s	505.5	$19782 \times 4 = 79128$	78928
	7s	494.7	$20214 \times 4 = 80856$	80798
	8s	488.5	$20471 \times 4 = 81884$	81866

## 4 结 论

采用共振增强多光子离化光谱方法, 在 484 ~ 520 nm 波长范围内, 对  $\text{H}_2\text{S}$  分子高位激发电子态进行了实验研究, 得到了呈非等间隔分布, 且谱峰间隔随激光波长增长而呈近二倍变化的 REMPI 谱。离化信号随入射激光能量变化实验表明, 所得离化光谱为五光子离化过程。依据  $\text{H}_2\text{S}$  分子低位激发电子态及里德堡态的势能高度, 将所得 REMPI 谱线归属于基电子态  $X^1A_1$  的  $\text{H}_2\text{S}$  分子经中间共振里德堡序列能级(集结于  $\tilde{\text{H}}$  态的  $np$  里德堡序列和集结于  $\tilde{\text{D}}$  态的  $ns$  里德堡序列)的 4+1 五光子共振增强离化光谱。并由此计算得到了两套里德堡序列的量子亏损分别为  $\delta_1 = 0.92$  和  $\delta_2 = 1.52$ 。所得结果可为大气中有害气体  $\text{H}_2\text{S}$  含量的光学检测和  $\text{H}_2\text{S}$  的光谱学特性研究提供实验参考和依据。

## 参 考 文 献

- 1 Yang Xin, Huang Xiurong, Qi Mingxin. Endogenous  $\text{H}_2\text{S}$ : a type of new gas information molecule [J]. Academic Journal of Guangzhou Medical College, 2005, 12(2): 65-68.
- 2 Ye Ting, Liu Xiaocheng. The role of endogenous  $\text{H}_2\text{S}$  in the

从四光子能量角度考虑, 所得 REMPI 谱应该是两套里德堡序列的嵌套。依据上述规则谱峰序列的特征, 将强的谱峰序列归属为  $\text{H}_2\text{S}$  分子集结于  $\tilde{\text{H}}$  态的  $np(n=5, 6, 7, 8)$  里德堡态序列, 将弱的谱峰序列归属为  $\text{H}_2\text{S}$  分子集结于  $\tilde{\text{D}}$  态的  $ns(n=6, 7, 8)$  里德堡序列。从以上对  $\text{H}_2\text{S}$  分子共振增强多光子离化光谱里德堡序列归属和里德堡跃迁公式可以分别计算出集结于  $\tilde{\text{H}}$  态的  $np(n=5, 6, 7, 8)$  里德堡序列和集结于  $\tilde{\text{D}}$  态的  $ns(n=6, 7, 8)$  里德堡序列的量子亏损分别为  $\delta_1 = 0.92$  和  $\delta_2 = 1.52$ , 与文献中所给出的结果很接近<sup>[20]</sup>。 $\text{H}_2\text{S}$  分子里德堡序列归属如表 2 所示。

cardiovascular system [J]. Foreign Medical Sciences, Section of Internal Medicine, 2004, 31(11): 482-494.

叶 婷, 刘晓城. 内源性硫化氢在心血管系统中的作用 [J]. 国外医学, 内科学分册, 2004, 31(11): 482-494.

3 Jana Palenikova, Michal Kraus, Pavel Neogrady, *et al.*. Theoretical study of molecular properties of low-lying electronic excited state of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  [J]. Molecular Physics, 2008, 106(20): 2333-2334.

4 Olga Naumenko, Alain Campargue. Local mode effects in the absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  between 10780 and 11330  $\text{cm}^{-1}$  [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2001, 209(2): 242-253.

5 Yun Ding, Olga Naumenko, Shui-Ming Hu, *et al.*. The absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  between 9540 and 10000  $\text{cm}^{-1}$  by intracavity laser absorption spectroscopy with a vertical external cavity surface emitting laser [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2003, 217(2): 222-238.

6 L R Brown, J A Crisp, D Crisp, *et al.*. The absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  between 2150 and 4260  $\text{cm}^{-1}$ : analysis of the positions and intensities in the first ( $2\nu_2$ ,  $\nu_1$ , and  $\nu_3$ ) and second ( $3\nu_2$ ,  $\nu_1 + \nu_2$ , and  $\nu_2 + \nu_3$ ) triad regions [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 1998, 188(2): 148-174.

7 Yujun Zheng, Shiling Ding. Algebraic description of stretching and bending vibrational spectra of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2000, 201(1): 109-115.

8 O N Ulenikov, A-W Liu, E S Bekhtereva, *et al.*. On the study of high-resolution rovibrational spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  in the region of 7300~7900  $\text{cm}^{-1}$  [J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2004, 226(1): 57-70.

9 Dong-Chan Kim, Jae Won Hahn, Eun Seong Lee, *et al.*. Photodissociation dynamics of  $\text{H}_2\text{S}$  at 266 nm via the degenerate four-wave mixing spectroscopy [J]. Chem Phys Lett, 1997, 265

- (6): 573–578.
- 10 Baoshan Wang, Hua Hou, Yueshu Gu. Theoretical study of the hydrogen bonded structures between H<sub>2</sub>S and OH radical [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2000, 505(1-3): 241–246.
- 11 Vladimir G Tyuterev, Laurence Regalia-Jarlot, David W S, *et al.*. Global variational calculations of high-resolution rovibrational spectra: isotopic effects, intensity anomalies and experimental confirmation for H<sub>2</sub>S, HDS, D<sub>2</sub>S molecules [J]. Comptes Rendus Physique, 2004, 5(2): 189–199.
- 12 O N Ulenikov, A-W Liu, E S Bekhtereva, *et al.*. High-resolution Fourier transform spectrum of H<sub>2</sub>S in the region of 8500~8900 cm<sup>-1</sup>[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2004, 228(1): 110–119.
- 13 O V Naumenko, E R Polovtseva. Vibrational spectrum of the H<sub>2</sub>S molecule [J]. Atmospheric and Oceanic Optics, 2004, 17(11): 791–794.
- 14 Zheng Longjiang, Li Peng, Qin Ruifeng, *et al.*. Research situation and developing tendency for optical measurement technology of gas density [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2008, 45(8): 24–32.
- 郑龙江, 李鹏, 秦瑞峰, 等. 气体浓度检测光学技术的研究现状和发展趋势[J]. 激光与光电子学进展, 2008, 45(8): 24–32.
- 15 Kang Shengwu, Wang Jiping, Liu Kan, *et al.*. Analysis of the spectral characters of terahertz-wave [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(6): 0612001.
- 康胜武, 汪继平, 刘侃, 等. 太赫兹波光谱特性分析[J]. 光学学报, 2012, 32(6): 0612001.
- 16 Jia Zhen'an, Wang Junfeng, Zhou Hong, *et al.*. Research on optical fiber hydrogen sulfide gas detection with absorption spectrum [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(7): 073001.
- 贾振安, 王俊锋, 周红, 等. 吸收型光纤硫化氢气体检测研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(7): 073001.
- 17 Ding Haiquan, Lu Qipeng, Chen Xingdan. Effect of variable optical path length on the accuracy of the model in noninvasive biochemical detection by NIR spectrum [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(4): 0430003.
- 丁海泉, 卢启鹏, 陈星旦. 近红外光谱无创生化检测中不定光程对模型精度的影响研究[J]. 光学学报, 2012, 32(4): 0430003.
- 18 Liu Fang, Wang Chun, Li Liufeng, *et al.*. Frequency noise suppression of a dye laser based on intracavity electro-optic modulator [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(5): 0517001.
- 刘芳, 王春, 李刘锋, 等. 基于腔内光电调制的染料激光频率噪声压制[J]. 中国激光, 2013, 40(5): 0517001.
- 19 Xu Yizhuang. Theory of Molecule Spectrum [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1988. 297–300.
- 徐亦庄. 分子光谱理论[M]. 北京: 清华大学出版社, 1988. 297–300.
- 20 G Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 3: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules [M]. New York: Van Nostrand, 1966.

栏目编辑: 史敏