

SO₂ 分子 *np* 里德堡态共振增强多光子离化光谱

张连水¹ 赵占龙^{1,3*} 和万霖¹ 张 淼² 张贵银³

¹河北大学物理科学与技术学院河北省光电材料重点实验室, 河北 保定 071002

²河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002

³华北电力大学数理系, 河北 保定 071003

摘要 以波长可调谐高功率脉冲激光器为激发源,采用共振增强多光子离化(REMPI)光谱技术,对 SO₂ 的里德堡态进行实验研究。在 420~540 nm 波长范围内,得到了与碱金属原子吸收光谱类似的共振增强多光子离化光谱。429.3 nm 和 452.3 nm 处离化峰对应(4+1)共振增强五光子离化,529.4 nm 处的离化峰对应(4+2)共振增强六光子离化过程。该离化谱峰序列对应于高激发态 F¹A₂ 态的 *np*(*n*=4,5,6)里德堡态序列。对 529.4 nm 处离化峰的精细扫描表明,该处离化峰呈现为近等间隔的谱峰结构,对应于 SO₂ 分子里德堡态 4*p*(0, *v*₂, 0)的共振增强多光子离化光谱序列。实验得到 4*p* 里德堡态弯曲振动的基振动角频率 $\Delta\nu_2 = (387.3 \pm 12.4) \text{ cm}^{-1}$ 。

关键词 光谱学; SO₂; 共振增强的多光子离化; 里德堡态

中图分类号 O436 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.s130003

Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Spectrum of *np* Rydberg State of SO₂

Zhang Lianshui¹ Zhao Zhanlong^{1,3*} He Wanlin¹ Zhang Miao² Zhang Guiyin³

¹Hebei Provincial Key Laboratory of Optic-Electronic Information and Materials,

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

²College of Chemistry & Environmental Science, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China

³Department of Mathematics and Physics, North China Electric Power University, Baoding, Hebei 071003, China

Abstract The Rydberg state of SO₂ has been studied experimentally using the technology of resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectra, where a wavelength tunable high-power pulse laser is used as the excitation source. The REMPI spectra similar to atomic absorption spectra of alkali metal have been obtained in the range of 420~540 nm. The ionization peaks appearing at 429.3 nm and 452.3 nm correspond to the (4+1) REMPI, and the ionization peak at 529.4 nm corresponds to the (4+2) REMPI. The higher electronically excited state appearing in the spectra should be assigned to the Rydberg state series converging to F¹A₂ with an *np* orbital (*n*=4, 5, 6). The scanning of the ionization peak with high precision at 529.4 nm shows that the spectral structure with nearly equal interval corresponds to the REMPI series of 4*p*(0, *v*₂, 0) Rydberg state of SO₂. The harmonic frequency of bending vibration levels of 4*p* Rydberg state $\Delta\nu_2$ is calculated to be $(387.3 \pm 12.4) \text{ cm}^{-1}$.

Key words spectroscopy; SO₂; resonance-enhanced multiphoton ionization; Rydberg state

OCIS codes 300.6390; 300.6350; 300.6550

1 引 言

作为一种重要的大气污染气体,SO₂ 分子的光谱研究一直备受关注^[1-2]。但目前人们的研究主要集中在

收稿日期: 2015-01-20; 收到修改稿日期: 2015-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(10875036)

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

*通信联系人。E-mail: daydaywon@163.com

能量较低的第一激发带^[3-6],而对其高位电子态里德堡态(Rydberg)的研究相对较少^[7-12]。里德堡态一般包括 G 态和 H 态,Golomb^[8]等得到了 105.0~217 nm 范围内真空紫外光激发的荧光谱, Foo 等研究了 SO₂ 的电子能量损失谱。张丽敏等^[12]得到了 365~405 nm 范围内共振增强多光子离化光谱(REMPI)。薛冰等^[13]采用双色共振多光子离化光谱方法,得到了里德堡态 G 及三重态 g 的能级结构。为了深入了解 SO₂ 分子的离化过程,有必要对 SO₂ 分子里德堡态进行深入的研究。本文以波长可调谐高功率脉冲激光器作为激发源,采用共振增强的多光子离化光谱技术,对 SO₂ 的 F¹A₂ 态的 np 里德堡序列进行了实验研究。

2 主要研究内容与结果

2.1 实验装置

实验装置示意图如图 1 所示。反应室为直径和高度均为 10 cm 的不锈钢制圆柱体,在圆柱体侧面对称设有 4 个窗口。其中一对窗口装有透射激发光束的石英窗片,另一对窗口装有离子收集装置。整个反应室置于扩散泵上,可使系统真空度达到 5×10^{-3} Pa。在对 SO₂ F¹A₂ 态 np 里德堡序列的实验研究中,需要比较宽的波长调谐范围,故选用了皮秒 Nd:YAG 激光器(YG900, Quantel, 法国)三倍频(355 nm)抽运的光学参量发生器/放大器(OPA/OPG, PG401 VIR, EKSPLA, 立陶宛),输出波长在 420~540 nm 范围内连续可调,线宽为 6 cm^{-1} ;对于 F¹A₂ 态 4p 里德堡态振动结构的研究,光源选用了纳秒 Nd:YAG 激光器(NL300, EKSPLA, 立陶宛)三倍频(355 nm)抽运的染料激光器(NarrowScan G-R, Radiant Days, 德国),所用激光染料为 coumarin153,波长调谐范围为 515~547 nm,线宽为 0.006 cm^{-1} 。激光束经 $f=10 \text{ cm}$ 的透镜聚焦于两离子收集电极之间,焦斑直径约为 0.5 mm。

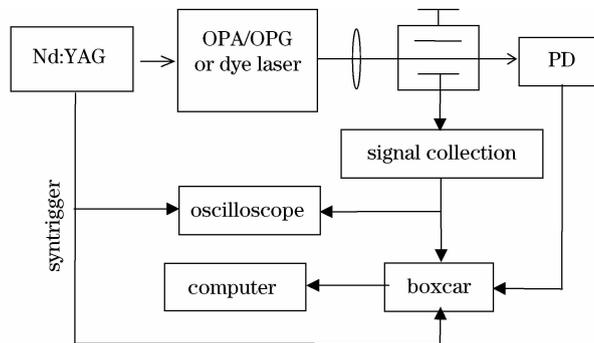


图 1 共振增强多光子离化谱实验装置

Fig. 1 Experimental setup of REMPI

实验中所用的离子收集装置为不锈钢制环板电极,间距为 0.9 cm,两极间加可调直流电压(-80~-300 V)。如图 2 所示,激光照射 SO₂ 离化所产生的离子和电子在电场作用下由环板电极收集,离化信号经 10 倍放大器放大后输入 Boxcar 平均器(SRS280/255, Stanford Research, 美国)。由计算机控制信号采集并进行数据处理,为便于观察,实验中用 SR37 双踪示波器进行实时监测。另外,将一光电二极管置于反应室后接收透过反应室的脉冲激光作为 Boxcar 平均器和示波器的同步触发信号。

2.2 共振增强多光子离化谱的归属

在样品室中充入 133 Pa SO₂ 样品气体,环板电极间离子收集电压为 -150 V。扫描光学参量发生器/放大器输出波长,在 420~540 nm 波长范围内得到如图 3 所示的 SO₂ 分子共振增强多光子离化谱。由图 3 可知,在 429.3 nm 和 452.3 nm 处分别出现了强离化峰,而在 429.4 nm 处有一个弱离化峰。由于离化峰的分布特征类似于碱金属的吸收光谱结构,此种结构的离化谱不可能对应某一激发电子态的振动结构,而是对应 SO₂ 分子里德堡序列的光谱结构。

在实验波长范围内,一个光子的能量为 2.30~2.96 eV ($18519 \sim 23810 \text{ cm}^{-1}$),SO₂ 分子的离化限为 12.34 eV (99522 cm^{-1})^[13]。基电子态的 SO₂ 分子至少需要吸收 5 个或 6 个光子才能离化。根据 SO₂ 分子能级分布特点及跃迁选择定则可知,SO₂ 分子的五光子离化过程,不可能是(1+4)、(2+3)和(3+2)过程,而只可能是(4+1)过程。所以 SO₂ 分子应首先共振吸收 4 个激发光光子从基电子态跃迁到里德堡态,然后

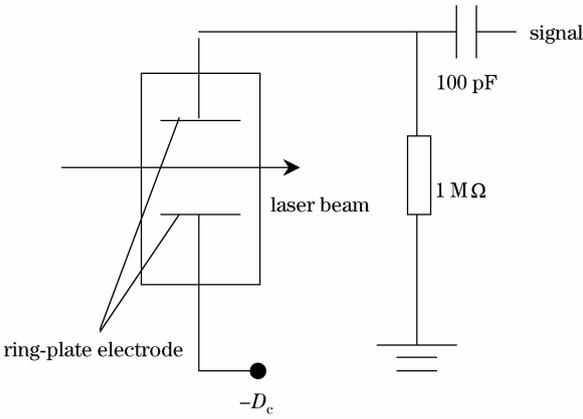


图 2 离子收集系统

Fig. 2 Setup of ion collector

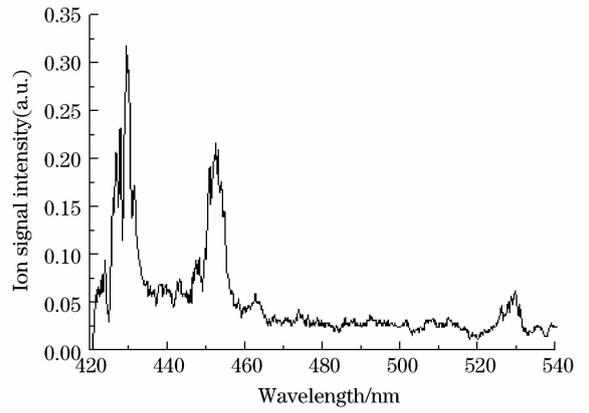


图 3 420~540 nm 波长范围内 SO₂ 分子 REMPI 光谱

Fig. 3 REMPI spectrum of SO₂ in the range of 420~540 nm

再吸收一个光子而离化。离化通道可表示为



另外,在 529.4 nm 处所得弱离化峰对应于(4+2)共振增强离化过程。

薛冰等^[8,13]对 SO₂ 分子里德堡态的研究主要集中于 G 态和 H 态,其带头分别为 78772 cm⁻¹ 和 86881 cm⁻¹。本文能量最低的 529.4 nm 处离化峰 4 光子过程所能达到能级高度为 75560 cm⁻¹,因此实验所得里德堡序列不可能属于 G 态或 H 态。而更低的能级 F 态与 G 态很接近,带头为 74410 cm⁻¹,因此推断出该里德堡序列应归于 F 态。

里德堡序列可用里德堡公式进行描述:

$$\tilde{\nu}_{00} = I. P. - \frac{R}{n^{*2}}, \quad n^* = n - \delta, \quad (1)$$

式中 R 为里德堡常数, n^* 为有效量子数, n 为主量子数, δ 为量子亏损。将三个离化峰的数据代入里德堡公式,计算相应有效量子数 n^* ,结果如表 1 所示。从表中可以看出,三个离化峰的量子亏损基本一致。以 529.4 nm 处离化峰为例,若量子数 $n=3$,则对应量子亏损 $\delta=0.86$;若 $n=4$,则 $\delta=1.86$ 。不同原子轨道的量子亏损 δ 都有一个大致确定的范围,相同主量子数 n 的不同轨道量子亏损 δ 的大小一般为 $\delta_{ns} > \delta_{np} > \delta_{nd}$ 。由于 nd 轨道量子亏损都很小,一般只有 0.1 或更小,因此不可能是 3d 轨道。由文献[11]可知,含硫分子 4s 轨道的量子亏损和光谱项值分别为 2 和 30000 cm⁻¹,含硫分子 4p 轨道的量子亏损和光谱项值分别为 1.7 和 21000 cm⁻¹,因此可以推断,529.4 nm 处离化峰应归结为里德堡态 4p 轨道,量子亏损为 1.86。

表 1 REMPI 谱线的归属

Table 1 Spectrum assignment of REMPI

Peak wavelength/nm	4-photon energy/cm ⁻¹	n^*
429.3	93175	4.16
452.3	88437	3.15
529.4	75560	2.14

SO₂ 分子的基电子态为 X¹A₁ 态。由于光学选择定则,¹A₁ 和 ¹A₂ 态之间的单光子跃迁是禁戒的,而双光子跃迁是允许的。四光子跃迁的选择定则与双光子跃迁的选择定则相似。根据文献[10,12,14],依据四光子共振吸收的选择定则,共振激发的里德堡序列应具有 A₁ 或 A₂ 性质。从四光子能量角度考虑,所得 REMPI 谱对应 F¹A₂ 态的 $np(n=4,5,6)$ 里德堡态序列。

由于 429.3 nm 和 452.3 nm 处离化峰对应(4+1)共振增强五光子离化,而 529.4 nm 处的离化峰对应(4+2)共振增强六光子离化,所以该波长处的离化信号比 429.3 nm、452.3 nm 处离化信号弱得多。

2.3 振动序列的归属

为了得到 SO_2 分子里德堡态更详细的能级信息,采用线宽为 0.006 cm^{-1} 的纳秒染料激光器,在 $515 \sim 547 \text{ nm}$ 范围内对 529.4 nm 处的离化峰进行了精细扫描,结果如图 4 所示。从图中可以看到有明显的光谱结构,且峰间距近等间隔。由于 SO_2 分子属于三原子分子,分子振动存在三种基本模式:对称振动、弯曲振动与反对称振动,其中弯曲振动最容易实现。根据所得光谱分布特点可确定这里应为里德堡态的弯曲振动结构,相应的归属结果如表 2 所示。

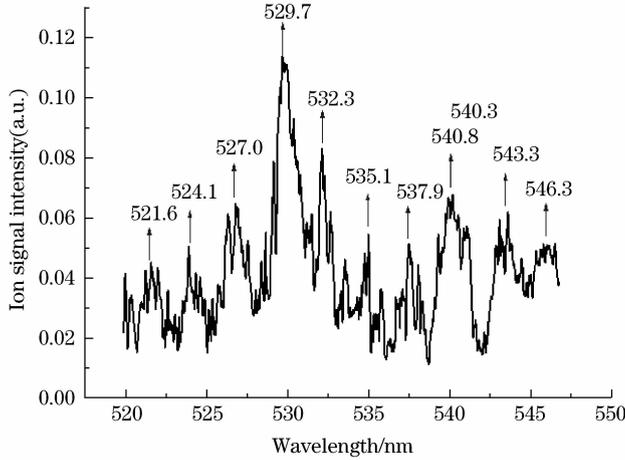


图 4 529.4 nm 处离化峰的光谱结构

Fig. 4 REMPI spectrum structure of SO_2 at 529.4 nm

表 2 529.4 nm 处离化峰弯曲振动的基振动角频率归属

Table 2 Summary of bending vibration levels observed at 529.4 nm

Wavelength/nm	Position/ cm^{-1}	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	n^*	$\text{SO}_2(\tilde{X}^2 A_1)$	$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$
537.9	74363.2		2.10	99280	(000)
535.1	74752.4	389.2	2.10	99680	(010)
532.3	75145.6	393.2	2.10	100080	(020)
529.7	75514.4	368.8	2.10	100500	(030)
527.0	75901.3	386.9	2.10	100860	(040)
524.2	76306.7	405.4	2.09	101230	(050)
521.8	76687.1	380.4	2.10	101630	(060)

由表 2 可以计算 SO_2 分子 $4p$ 态的弯曲振动的基振动角频率 $\Delta\nu_2 = (387.3 \pm 12.4) \text{ cm}^{-1}$,这与 $\text{SO}_2^+ \tilde{X}^2 A_1$ 态弯曲振动能级间隔 391.7 cm^{-1} 非常接近。根据观察到的里德堡态振动序列和已知的 SO_2^+ 基电子态 $\tilde{X}^2 A_1$ 振动序列数据,通过里德堡公式可以计算出该振动序列对应相同有效量子数 2.10。由此可以推断,该里德堡态所对应的里德堡序列 $np(n=4,5,6)$ 集结于 SO_2^+ 基电子态 $\tilde{X}^2 A_1$ 态。

另外,如图 2 所示,在波长大于 539 nm 处还观察到与上述振动序列有明显区别的光谱结构,可计算得到能级间隔为 400 nm^{-1} ,且具有明显的三重态光谱特征,可能是 SO_2 分子里德堡三重态 f 态的弯曲振动光谱结构。

3 结 论

采用共振增强多光子离化光谱技术,在 $420 \sim 550 \text{ nm}$ 波长范围内对 SO_2 分子高位里德堡序列进行了实验研究。通过分析,可以将 $429.3, 452.3$ 和 529.4 nm 处三个离化峰归结为 SO_2 分子共振吸收 4 个激光光子经过高激发态 $F^1 A_2$ 态的 $np(n=4,5,6)$ 里德堡态的共振增强离化光谱,用最小二乘法拟合得到该里德堡序列的集结势及量子亏损分别为 99586 cm^{-1} 和 1.86;在此基础上,采用窄线宽染料激光器对 $4p$ 态进行了

振动结构离化光谱研究,得到了近等间隔的光谱序列,确定为基态 SO_2 分子经中间共振态 $4p(0, v_2, 0)$ 的 $(4+1)$ 离化过程。由此计算得到该里德堡态弯曲振动模式的基频角频率为 $\Delta\nu_2 = (387.3 \pm 12.4) \text{ cm}^{-1}$, 证明该里德堡序列集结于 SO_2^+ 基电子态 \tilde{X}^2A_1 态。得到 F 态基振动态能级高度为 74363.2 cm^{-1} , 与文献基本一致。

参 考 文 献

- 1 Zhao Wenyan, Guo Jiaxiu, Yin Huaqiang. Research situation and development trend about SO_2 monitoring technology in air [J]. Sichuan Chemical Industry, 2012, 15(6): 20-23.
赵文艳, 郭家秀, 尹华强. 大气中 SO_2 监测技术研究现状及发展趋势[J]. 四川化工, 2012, 15(6): 20-23.
- 2 Li Li, Liu Min, Li Ang. Atmospheric pollutants monitoring research based on the technology of passive differential optical absorption spectroscopy [J]. Laser Journal, 2013, 34(4): 67-69.
李 礼, 刘 敏, 李 昂. 基于被动差分吸收光谱技术对大气污染物的监测研究[J]. 激光杂志, 2013, 34(4): 67-69.
- 3 F Ito. Gas phase infrared spectra of SO_2 clusters and quantum chemical calculations of some stable isomers [J]. Chemical Physics Letters, 2007, 436: 335-340.
- 4 B Sumpf. Line intensity and self-broadening investigations in the $19 \mu\text{m } v_2$ band of SO_2 [J]. Spectrochimica Acta Part A, 1999, 55: 1931-1939.
- 5 V Zeninari, L Joly, B Grouiez, *et al.*. Study of SO_2 line parameters with a quantum cascade laser spectrometer around 1090 cm^{-1} : Comparison with calculations of the v_1 and $v_1 + v_2 - v_2$ bands of $^{32}\text{SO}_2$ and the v_1 band of $^{34}\text{SO}_2$ [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2007, 105: 312-325.
- 6 M H Moore, R L Hudson, R W Carlson. The radiolysis of SO_2 and H_2S in water ice: Implications for the icy jovian satellites [J]. Icarus, 2007, 189(2): 409-423.
- 7 C Y R Wu, C Y Ng. Autoionization states of SO_2 [J]. Journal of Chemical Physics, 1982, 76(9): 4406-4411.
- 8 D Golomb, K Watanabe, F F Marmo. Absorption coefficients of sulfur dioxide in the vacuum ultraviolet [J]. The Journal of Chemical Physics, 1962, 36(4): 958-960.
- 9 V Y Foo, C E Brion, J B Hasted. Electron energy-loss spectra of some triatomic molecules [J]. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 1971, 322(1551): 535-554.
- 10 M Suto, R L Day, L C Lee. Fluorescence yields from photodissociation of SO_2 at $1060\text{-}1330 \text{ \AA}$ [J]. Journal of Physics B Atomic and Molecular Physics, 1982, 15(22): 4165-4176.
- 11 M B Robin. Higher Excited States of Polyatomic Molecules [M]. New York: Academic Press, 1974.
- 12 B Xue, Y Chen, H L Dai. Observation of the singlet-triplet pair of the $4p$ Rydberg state and assignment of the Rydberg series of SO_2 [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112(5): 2210-2216.
- 13 L Zhang, L Pei, J Dai, *et al.*. Study on resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) of SO_2 in the range $365\text{-}405 \text{ nm}$ [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 259: 403-407.
- 14 G Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1966: 34-68.

栏目编辑: 吴秀娟