

氧化金激光诱导荧光光谱： $b^4\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁

向前兰^{1,2}, 杨杰³, 华雪侠¹, 张吉才³, 马新文³

1. 咸阳师范学院与中国科学院近代物理研究所联合共建离子束与光物理实验室, 陕西 咸阳 712000
2. 西安交通大学应用物理系, 陕西 西安 710049
3. 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000

摘要 研究 Au—O 键可以帮助人们更好地理解不断发展的金化学科学, 而氧化金 AuO 是含 Au—O 键最简单的模型, 因此对氧化金分子的电子态结构进行研究有重要的科学意义。激光诱导荧光光谱是研究分子结构和化学键的有效手段。利用激光溅射结合超声射流技术产生气相氧化金分子(AuO), 采用激光诱导荧光光谱技术测量氧化金在 16 500~18 500 cm^{-1} 范围内的电子谱。消融激光(Leibao Dawa-300)溅射高纯度(99.9%)金靶产生金原子, 将靶材安装在真空步进电机上由步进电机带动转动, 保证溅射激光每次打在靶材不同的位置, 保证信号的稳定度。高压纯氧气经脉冲阀(Parker, General Valve, series 9)进入真空腔室与金原子反应生成气相氧化金分子 AuO。Nd: YAG 激光器(Continuum Surelite II-10)泵浦染料激光器(Sirah, Cobra-Stretch)输出线宽为 0.05 cm^{-1} 、脉宽为 5 ns、能量为 0.1 $\text{mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$ 的激光, 该激光激发前述产生的氧化金分子至激发态。扫描染料激光器, 使用光电倍增管(PMT(EMI, ET9202QB)探测此荧光。示波器卡(Picoscope 6404C, 500 MHz, 14 bits)将光电倍增管探测的信号转换成数字信号输入到计算机, 采用基于 LabVIEW 的分析程序读取信号。分析所测量的光谱, 带头在 17 152.94, 17 552.17, 17 932.78 和 18 291.62 cm^{-1} 的四个振转谱带被归属为 $b^4\Pi_{3/2}(v'=0, 1, 2, 3)-X^2\Pi_{3/2}(v''=0)$ 跃迁谱。对转动分辨的光谱进行拟合, 得到激发态 $b^4\Pi_{3/2}$ 态的光谱常数, 包括转动常数和离心畸变常数。分析了激发态可能的电子组态, 为 $1\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 2\sigma^2 2\pi^3 3\sigma^* 1$ 。

关键词 AuO; 激光诱导荧光光谱; 电子谱

中图分类号: O561.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1747-04

引言

近二十年来, 金被广泛地应用在催化和纳米技术中, 特别是在低温催化 CO 氧化中的卓越表现, 吸引了众多科研工作者对金氧化物团簇展开研究^[1]。AuO 是与纳米金催化 CO 氧化相关的最简单的体系, 对其进行研究有助于人们理解金氧化物团簇的物理和化学性质。然而与同主族的 Cu 的氧化物相比^[2], 对 AuO 的实验研究相对较少。Sun 等用 193 nm 的光子能量研究了负离子 AuO^- 的光电子能谱^[3]。同年 Ichino 等测量了 AuO^- 364 nm 的高分辨光电子能谱, 确定了中性分子基态为 $^2\Pi_i$ 态, 清楚地分辨了两个自旋轨道耦合分支, 测得分裂常数为 $(-1\ 440 \pm 80) \text{cm}^{-1}$ 且 $^2\Pi_{1/2}$ 态的振动频率为 $(590 \pm 70) \text{cm}^{-1}$ ^[4]。最近 Zhai 等用三种光子能量即 355, 266 和 193 nm 研究了 AuO^- 的光电子能谱, 获得了 $a^4\Sigma_{1/2}$,

$^2\Delta_{5/2}$, $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$ 和两个 $^2\Sigma_{1/2}$ 态共六个电子激发态的项值和振动频率, 也探测到 $X^2\Pi_{3/2}$ 和 $X^2\Pi_{1/2}$ 的振动频率分别为 (640 ± 60) 和 $(540 \pm 60) \text{cm}^{-1}$ ^[5]。2005 年的微波谱实验测量了电子基态 $X^2\Pi_{3/2}$ 中振动基态和第一激发态的纯转动谱, 分析转动光谱获得了转动常数和离心畸变常数等光谱常数, 通过这些常数计算获得了更精确的振动频率, 为 624.59cm^{-1} ^[6]。O'Brien 等利用傅立叶变换谱和腔内吸收谱探测了 $a^4\Sigma_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$, $b^4\Pi_{3/2}-X^2\Pi_{3/2}$ 和 $B^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁电子谱, 获得了激发态的光谱常数^[7-9]。2019 年 Xiang 等^[10]测量了 $B^2\Sigma^- - X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁的激光诱导荧光光谱, 重新指认了 $B^2\Sigma^-$ 态的振动基态能级, 并通过发射谱测量了 $X^2\Pi_i$ 态的自旋-轨道耦合常数和 $X^2\Pi_{3/2}$ 态的振动频率, 精度比光电子能谱实验高一个数量级。

理论研究方面, 研究工作大多集中在对基态的键长、振动频率、亲和能和解离能的计算^[3, 5, 7, 11-16], 只有少数研究计

收稿日期: 2019-07-15, 修订日期: 2019-11-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(11274316, U1832175, 11605147)资助

作者简介: 向前兰, 女, 1979 年生, 咸阳师范学院讲师, 西安交通大学博士研究生 e-mail: xiangqianlan692@sohu.com

算了几个激发态的项能和振动频率^[5, 7, 14]。

本文测量了 AuO 在 16 500~18 500 cm⁻¹ 范围内的激光诱导荧光激发谱, 归属了 $b^4\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ 跃迁, 实验探测到四个转动分辨的振动谱, 对这些振转谱进行最小二乘拟合得到了激发态 $b^4\Pi_{3/2}$ 的分子常数。

1 实验部分

文献[10]和[17]中已经详细介绍了实验装置, 这里只做简单描述。消融激光(Leibao Dawa-300, 重复频率 10 Hz, 波长 532 nm, 脉宽 5 ns)溅射安装在腔室内的金靶(纯度为 99.9%)产生金原子, 用真空步进电机带动金靶旋转保证溅射激光每次打在靶材不同的位置。100 psi 的高压纯 O₂ 通过脉冲阀(Parker, General Valve, series 9)进入腔室与金原子反应生成气相 AuO 分子。实验中腔室内动态气压大约为 7×10^{-3} Pa。染料激光器发出的激光(线宽 0.05 cm⁻¹, 脉宽 5 ns, 能量 0.1 mJ · pulse⁻¹)激发 AuO 自由基。处于激发态的 AuO 退激发射荧光, 该荧光经由低通滤波片被 PMT(EMI, ET9202QB)收集。实验所用染料为 C540A, R610 和 R6G。两个同步脉冲发生器(Stanford Research Systems, DG645)控制载气、消融激光和激发激光的时序, 其中激发激光相对消融激光的延时为 220 μs。PMT 采集的信号由数字示波器卡(Picoscope 6404C, 500 MHz, 14 bits)转换成数字信号再由计算机记录。

2 结果与讨论

实验测量了 16 500~18 500 cm⁻¹ 能量范围内的激光诱导荧光激发谱, 其中带头在 17 152.94, 17 552.17, 17 932.78 和 18 291.62 cm⁻¹ 的四个振动谱带振动间隔规则, 且小于基态 $X^2\Pi_{3/2}$ 的振动频率^[10], 故跃迁谱带来源于同一个下态的同一个振动能级。观察谱带结构及形状, 谱带向红端递降, 在 R 支形成带头, 且 P 支和 R 支较强, Q 支极弱且分辨不清, 该特征符合 $\Delta\Omega=0$ 的跃迁特征。O'Brien 等^[8] 利用腔内吸收谱研究了 $b^4\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ 电子跃迁, 与此文比对, 我们将这四个谱带归属为 $b^4\Pi_{3/2}(v'=0, 1, 2, 3) - X^2\Pi_{3/2}(v''=0)$ 。因为我们实验中产生的 AuO 分子的温度较低, 故实验未探测到热带光谱。

本文采用 Hund's case (c) 描述 AuO 分子。实验中未观测到基态和激发态的 Λ 分裂, 此外因为离心畸变小以及我们实验观测到谱线 $J < 29.5$, 故基态和激发态的能级用以下多项式表示

$$T_{vJ} = T_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (1)$$

其中 T_{vJ} 为转动能级, T_v 为带源, B_v 和 D_v 分别为转动常数和离心畸变常数, J 为转动量子数。采用此多项式对观测到的转动能级进行最小二乘法拟合。拟合时, 基态转动常数取自微波谱的实验值^[6], T_0 设为 0。拟合得到上态的光谱常数包括 T_v 和转动常数 B_v 及离心畸变常数 D_v 见表 1。 $b^4\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}(0-0)$ 跃迁的各谱线的归属及残差列于表 2 中, 残差平方和为 0.03 cm⁻¹, 与激发激光的精度一致。 $b^4\Pi_{3/2} -$

$X^2\Pi_{3/2}(0-0)$ 跃迁的实验测量谱以及部分转动谱线的归属见图 1。

表 1 AuO 分子 $b^4\Pi_{3/2}$ 态的分子常数 (cm⁻¹)

Table 1 The molecular constants of the $b^4\Pi_{3/2}$ state for AuO (cm⁻¹)

State	T_v	B_v	$D_v \times 10^6$
$X^2\Pi_{3/2} \quad v''=0$	0	0.331 860 47 ^a	0.381 09 ^a
$b^4\Pi_{3/2} \quad v'=0$	17 150.918(5)	0.286 5(2)	0.70(2)
	17 150.9104(26) ^b	0.286 514 4(67) ^b	0.570 3(33) ^b
$v'=1$	17 550.392(7)	0.281 5(1)	—
	17 550.357 3(26) ^b	0.281 825(14) ^b	0.678(17) ^b
$v'=2$	17 931.25(1)	0.276 0(1)	—
	17 931.154 6(17) ^b	0.276 478 6(47) ^b	0.720 8(25) ^b
$v'=3$	18 290.136(4)	0.270 8(2)	1.1(3)
	18 290.117 4(27) ^b	0.270 998(16) ^b	2.272(82) ^b

Note: ^a Ref. [6]; ^b Ref. [8]

表 2 $b^4\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}(0-0)$ 跃迁各谱线位置、归属及残差 (cm⁻¹)

Table 2 Line positions, assignments, and fit residuals for the $b^4\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ transition of the 0-0 band of gold monoxide (cm⁻¹)

J''	P		R	
	Obs.	O-C	Obs.	O-C
2.5	17 149.05	-0.03		
3.5	17 148.17	-0.02		
4.5	17 147.20	-0.01		
5.5	17 146.11	-0.02		
6.5	17 144.95	-0.01	17 152.92	-0.05
7.5	17 143.70	-0.02	17 152.84	-0.03
8.5	17 142.36	-0.01	17 152.73	0.06
9.5	17 140.94	0.00	17 152.41	0.04
10.5	17 139.40	-0.01	17 152.02	0.03
11.5	17 137.78	-0.01	17 151.53	0.01
12.5	17 136.07	0.00	17 150.95	0.01
13.5	17 134.29	0.01	17 150.29	0.00
14.5	17 132.40	0.01	17 149.56	0.02
15.5	17 130.41	0.01	17 148.71	0.00
16.5	17 128.30	-0.03	17 147.79	0.02
17.5	17 126.21	0.04	17 146.76	0.01
18.5	17 123.93	0.01	17 145.65	0.00
19.5	17 121.57	0.00	17 144.45	0.01
20.5	17 119.16	0.03	17 143.18	0.03
21.5	17 116.61	0.01	17 141.77	0.00
22.5	17 113.99	0.01	17 140.30	0.01
23.5	17 111.29	0.01	17 138.71	-0.02
24.5	17 108.40	-0.07	17 137.06	-0.01
25.5	17 105.58	0.00	17 135.29	-0.04
26.5	17 102.59	-0.01	17 133.46	-0.02
27.5	17 099.56	0.04		
28.5	17 096.36	-0.01		
29.5	17 093.13	0.02		

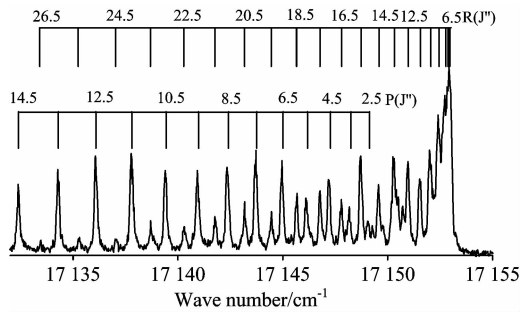


图 1 $b^4\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2} (0-0)$ 跃迁谱的测量谱线及其归属

Fig. 1 The measured spectra and assignments of the $b^4\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2} (0-0)$ transition

上电子态的平衡态转动常数和振动-转动相互作用常数可由 $B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2)$ 拟合获得, 拟合结果分别为 $B_e = 0.2892(1) \text{ cm}^{-1}$ 和 $\alpha_e = 0.00526(6) \text{ cm}^{-1}$ 。

AuO 基态的分子轨道关联图^[9]如图 2 所示。其中 1σ 和 1π 轨道由 Au 原子的 $5d$ 和 O 原子的 $2p$ 轨道组合而成, 1δ 轨道来源于 Au 原子的 $5d$ 轨道。 2π 轨道主要来源于 O($2p$) 轨道, Au 原子的 $5d$ 轨道也有一定的贡献。 2σ 轨道是由 Au ($6s/6p$) 杂化轨道和 O($2p$) 组合而成。 $3\sigma^*$ 反键轨道由 Au ($6s/6p$) 与 O($2p$) 组合成, 但 O($2p$) 的贡献很少。因此 AuO 基态的电子组态为 $1\sigma^2 1\pi^4 1\delta^2 2\sigma^2 2\pi^3$ 。可以看到电子从 2σ 轨道跃迁到 $3\sigma^*$ 轨道形成 $^4\Pi$ 和 $^2\Pi$ 两个态。文献[7]对 AuO 的势能曲线计算表明最低的 $^4\Pi_{3/2}$ 态的垂直激发能为 20531 cm^{-1} , 最低的 $^2\Pi_{3/2}$ 态的垂直激发能为 25000 cm^{-1} , 可以看到本文观测到的上态与理论计算得到的 $^4\Pi_{3/2}$ 态能量更接近。此外, 对于 AuO 这样的重分子, 轨道角动量和自旋角动量之间的相互作用非常强 ($A = -1467 \text{ cm}^{-1}$)^[10], 强于二者与核间轴的相互作用。因此 AuO 更倾向于 case(c) 耦合, 也就是说, Ω 才是好量子数, 而 Λ 和 Σ 不再是好量子数, 故对多重度的选择定则 $\Delta\Sigma$ 不再严格遵守。基于以上两点原因, 我们将观察到的上态归为 $b^4\Pi_{3/2}$ 态。故上态 $b^4\Pi_{3/2}$ 态的电子组态为

References

[1] Okumura M, Haruta M. Catalysis Today, 2016, 259: 81.
 [2] Xiang Qianlan, Yang Jie, Zhang Shengli, et al. Journal of Molecular Spectroscopy, 2019, 362: 14.
 [3] Sun Q, Jena P, Kim Y D, et al. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(14): 6510.
 [4] Ichino T, Gianola A J, Andrews D H, et al. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(51): 11307.
 [5] Zhai H J, Bürgel C, Bonacic-Koutecky V, et al. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(28): 9156.
 [6] Okabayashi T, Koto F, Tsukamoto K, et al. Chemical Physics Letters, 2005, 403(1-3): 223.
 [7] O'Brien L C, Oberlink A E, Roos B O. The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110(43): 11954.
 [8] Shaji S, Song A, O'Brien J J, et al. Journal of Molecular Spectroscopy, 2007, 243(1): 37.
 [9] O'Brien L C, Borchert B A, Farquhar A, et al. Journal of Molecular Spectroscopy, 2008, 252(2): 136.
 [10] Xiang Qianlan, Yang Jie, Zhang Shengli, et al. Spectroscopy Letters, 2019, 52(1): 21.
 [11] Legge F S, Nyberg G L, Peel J B. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(33): 7905.
 [12] Wu Z J. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(26): 5951.
 [13] Yao C, Guan W, Song P, et al. Theoretical Chemistry Accounts, 2007, 117(1): 115.

$1\sigma^2 1\pi^4 1\delta^2 2\sigma^1 2\pi^3 3\sigma^{*1}$, 基态中电子跃迁形成 $b^4\Pi$ 态如图 3 所示。

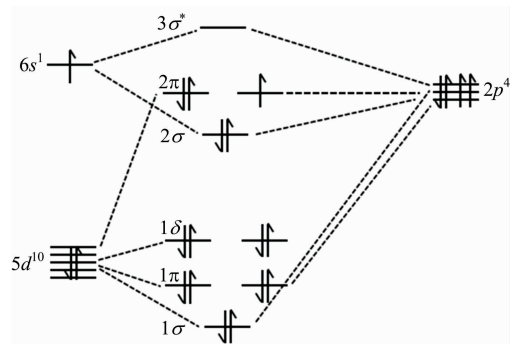


图 2 AuO 基态 $X^2\Pi$ 分子轨道图

Fig. 2 The molecular orbital correlation diagram for the $X^2\Pi$ state

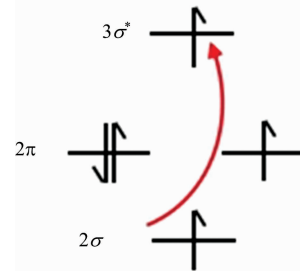


图 3 AuO $b^4\Pi$ 态电子跃迁图

Fig. 3 The electronic transition diagram for the $b^4\Pi$ state

3 结 论

测量了 AuO 在 $16500 \sim 18500 \text{ cm}^{-1}$ 范围的激光诱导荧光激发谱, 归属了 $b^4\Pi_{3/2} (v' = 0, 1, 2, 3) - X^2\Pi_{3/2} (v'' = 0)$ 四个振动谱带, 并对谱带进行转动分析, 拟合光谱获得了激发态的光谱常数和平衡态分子常数, 并分析了激发态可能的电子组态。

- [14] Liang Y N, Wang F. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30 (8): 1447.
- [15] Schwerdtfeger P, Dolg M, Schwarz W H E, et al. *The Journal of Chemical Physics*, 1989, 91(3): 1762.
- [16] Liu W J, Wüllen C V. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(8): 3730.
- [17] ZHANG Ji-cai, ZHAO Dong-mei, MA Xin-wen, et al(张吉才, 赵冬梅, 马新文, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(12): 3941.

The Laser-Induced Fluorescence Spectrum of Gold Monoxide (AuO): $b^4\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ Transition

XIANG Qian-lan^{1,2}, YANG Jie³, HUA Xue-xia¹, ZHANG Ji-cai³, MA Xin-wen³

1. Ion Beam & Optical Physical Joint Laboratory of Xianyang Normal University and Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Xianyang 712000, China

2. Department of Applied Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

3. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

Abstract Studying Au—O bond can provide an insight into the rapidly expanding field of gold chemistry. AuO is the simplest model containing Au—O bond. So, it is of great scientific significance to study the electronic structure of gold oxide molecule. Laser induced fluorescence spectroscopy is an effective means to study molecular structures and chemical bonds. In this paper laser ablation combined with ultrasonic jet technology was used to produce gas phase gold monoxide, and the electronic spectrum of the gaseous gold monoxide molecule (AuO) had been investigated in the range of 16 500~18 500 cm^{-1} using laser induced fluorescence spectroscopy. The ablation laser (Leibao Dawa-300) sputtered pure gold target (99.9%) which was controlled by a vacuum motor for rotation to produce Au atoms. The pure high pressure O_2 was injected into the vacuum chamber through a molecular beam pulse valve (Parker, General Valve, series 9) to react with the gold vapor to form AuO. A dye laser (Sirah, Cobra-Stretch) was pumped by Nd : YAG laser (Continuum Surelite II-10) and the output of the pulsed dye laser (linewidth 0.05 cm^{-1} , pulse duration 5 ns, energy 0.1 $\text{mJ} \cdot \text{pulse}^{-1}$) was introduced into the vacuum chamber to excite AuO. The fluorescence from the excited AuO radical was imaged through appropriate low-pass cutoff filters into a photomultiplier tube (PMT) detector (EMI, ET9202QB). Pulsed analog signals from the PMT were converted into digital signals by a fast digital oscilloscope card (Picoscope 6404C, 500 MHz, 14 bits) and recorded by a data acquisition program based on LabVIEW of our own. The detected bands with band heads at 17 152.94, 17 552.17, 17 932.78 and 18 291.62 cm^{-1} were attributed to $b^4\Pi_{3/2} (v'=0, 1, 2, 3) - X^2\Pi_{3/2} (v''=0)$ transitions. The molecular constants including rotational constants and centrifugal distortion constants were determined by analyzing the rotationally resolved spectra. The possible electronic configuration of the excited state is $1\sigma^2 1\pi^4 1\delta^4 2\sigma^1 2\pi^3 3\sigma^{*1}$.

Keywords AuO; Laser-induced fluorescence (LIF); Electronic spectrum

(Received Jul. 15, 2019; accepted Nov. 4, 2019)