

氨分子在 0_0^0 和 2_0^1 带的选择光离解¹⁾

解 笑 湘

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

J. BIESNER K. H. WELGE

(联邦德国 Bielefeld 大学物理系)

1987 年 10 月 30 日收到

本文利用脉冲紫外激光(UV)选择激发氨分子到 $\tilde{A}'A_2''$ 电子激发态的两个最低振动能级 $v_2' = 0$ 和 $v_2' = 1$ (v_2 振动),然后检测新生态H原子的飞行谱(TOF),研究了氨分子的光碎片动力学.光谱证实了最近所测的离解能 $D_0^0(\text{H}-\text{NH}_3) = 4.645\text{eV}$;绝大多数生成的 $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$ 基处于非振动激发,但是具有围绕 a 惯性轴的高度转动激发.通过 $\text{NH}_3(\tilde{A})$ 的 $v_2' = 1$ 光离解产生的 $\text{NH}_2(\tilde{X})$ 基具有较高的内部激发,并且显示了在 $N = K_0$ 转动能级上的反转布居.

氨分子(NH_3)的 $\tilde{A}'A_2'' \rightarrow \tilde{X}^1A_1'$ 吸收光谱主要由平面外伞状弯曲振动 v_2' (v_2 振动模式)的吸收带系组成^[1-3],且 \tilde{A} 态 NH_3 分子的预离解过程与 v_2' 能级有关^[4].但是,到目前为止还没有发现 \tilde{A} 态 NH_3 分子的光离解所产生的产物量子态分布的定量测量.

NH_3 分子在 213.9nm, 206.2nm 和 184.9nm 的光解研究表明了产生的H原子具有相当小的动能^[5],自此之后,所有的报道均用 193nm 激光与 \tilde{A} 态的 $v_2' = 6$ 能级共振. Donnelly 等人^[6]发现形成电子激发的 $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$ 碎片的量子产率很小($\approx 2.5\%$),他们试图用激光诱导荧光法(LIF)来确定 $\text{NH}_2(\tilde{X})$ 产物的态分布,由于光谱十分复杂而无法分析.最近有人用H原子碎片的 Doppler 光谱,研究了 NH_3 分子在 193nm 的光解^[7],发现 $\text{NH}_2(\tilde{X})$ 碎片具有高度的内部激发,但是其内部激发的特性仍有待进一步研究.

本文利用H原子的光碎片光谱法,选择激发了 $\text{NH}_3(\tilde{X}^1A_1', v_2'' = 0 \rightarrow \tilde{A}'A_2'', v_2' = 0, 1)$ 跃迁,研究了 \tilde{A} 态 NH_3 分子的光离解过程,并且观察到了 NH_2 碎片内部的能态分布.

实 验 装 置

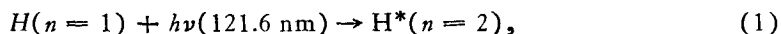
实验装置已有过描述^[8]. NH_3 和 Ar 气混合物(1:100)通过一脉冲分子束喷嘴,喷嘴直径 0.5mm,距反应中心 40mm.

用倍频染料激光(染料 fluorescein 27)与 Nd-YAG 的基频激光 1064nm 进行和频,产生在 216.5 nm 左右的可调激光,用以激发 $\text{NH}_3(\tilde{A}-\tilde{X})0_0^0$ 带;倍频染料激光(染料 Rhodamin 610)经 H_2 Raman 位移后,取其第三级反斯托克斯线,用以激发 2_0^1 带(212.5 nm 左右).光解激光束的能量约为 $800\mu\text{J}/\text{脉冲}$ (216.5nm)和 $\approx 500\mu\text{J}/\text{脉冲}$ (212.5nm).

1) 本工作是在 Bielefeld 大学完成的.

一个半波片用来调整光束的偏振度。

探测激光为 XeCl 准分子激光泵浦的染料激光, 波长为 364.8nm, 脉冲能量为 20—35 mJ/脉冲。此激光通过充有 20—100 Torr Kr 气的三倍频池, 产生 121.6nm 的真空紫外 (VUV) 激光, 其能量约为 10^9 — 10^{10} 光子/脉冲, 光谱带宽小于 20GHz。VUV 激光束被聚焦在反应中心, 而 364.8nm 光束通过三倍频池后成发散束, 在反应中心的束直径约为 1.5cm。利用这一混合光束, 可产生 H 原子的共振双光子电离,



探测激光与离解激光之间的延迟时间为 10ns。

检测 H^+ 的 TOF 装置是由聚焦网式电子倍增器 (Johnston Laboratories Inc. MM-1) 和两个栅极组成, 其通道长 20.6cm, 由网圆筒屏蔽。信号由瞬态记录仪 (LeCroy, TR 8828C) 记录, 并输入计算机 (digital VT100), 实验中采用的时间分辨为 20ns。

结果与讨论

1. TOF 谱

图 1 表示 NH_3 分子在 216.38nm (46200cm^{-1}) 光解时 H^+ 离子的 TOF 谱。由于 NH_3 分子在 \tilde{A} 态有比较快的预离解, $\tilde{A}-\tilde{X}0_0^0$ 带的转动线线宽 $\Delta\nu \approx 41\text{cm}^{-1[9]}$, 因此即使在自由喷束冷却的条件下, 选择激发单一转动能级是不可能的。216.38nm 激光是与 0_0^0 带的中心谱线, $^0R_1(1)$ 和 $^0R_0(1)$ 共振的。在测量 TOF 谱之前, 检查了无离子信号单独来自光解激光或探测激光。

图 2 表示 NH_3 分子在 212.33nm (47080cm^{-1}) 光解时 H^+ 离子的 TOF 谱。这一波长与 NH_3 分子 $\tilde{A}-\tilde{X}2_0^0$ 带的中心谱线, $^0R(0)$ 和 $^0R(1)$ 共振。

在实验中改变光解激光在实验室坐标中的偏振方向, 均未发现光解激光的偏振方向对 TOF 谱有任何可检测的影响。

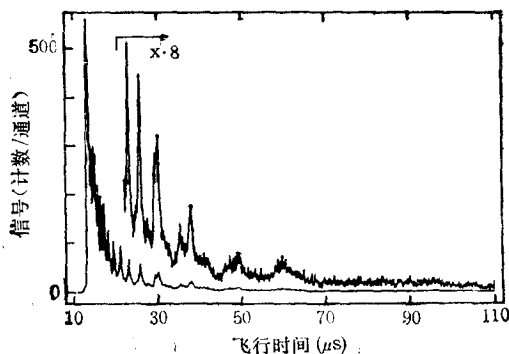


图1 NH_3 分子自由喷束在 $\tilde{A}-\tilde{X}0_0^0$ 带 (216.38nm) 光解时 H^+ 离子的 TOF 谱。 NH_3 和 Ar 的混合比为 1:100; 喷嘴前气压为 800Torr; 这一光谱由 8000 个脉冲累积而成, 光谱的后一部分放大 8 倍也示于图中

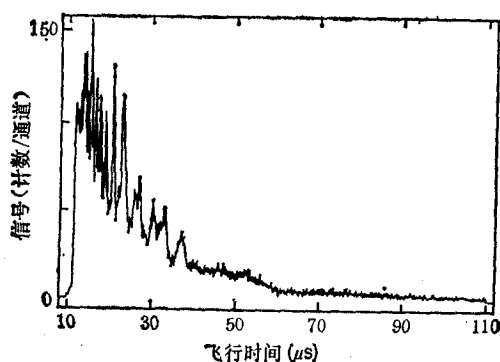


图2 NH_3 分子自由喷束在 $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}2_0^+$ 带 (212.33nm) 光解时 H^+ 离子的 TOF 谱(其它条件同图1)

2. 平动能分布

NH_3 分子在 0_0^+ 带光解的平动能分布示于图3。由图3可见, 平动能分布在 1.08eV 处截止。如果这个截止值为 $\text{NH}_3(\tilde{A})0_0^+$ 态光解产生的 H 原子的最大动能值(由于自由喷束的冷却效应, 忽略 $\text{NH}_3(\tilde{X})$ 的内部能量), 由此可得到离解能 $D_0^0(\text{H}-\text{NH}_2) = 4.645 \pm 0.01\text{eV}$ 。这一值与 Foner 等人^[10]和 Gibson 等人^[11]所得的值是一致的, 但是明显高于文献中常引用的值^[12,13]。在图3中还可以看到, 在高于截止值之后有一小的台阶, 如果采用扩散束, 即在 NH_3/Ar 之比为 1:5, 以及喷嘴前的气压为 100Torr 的条件下, 这一台阶明显地增加。可能的原因是由于 Franck-Condon 因子有利于 2_1^+ 热带的光激发, 产生少量的 H 原子。这一热带跃迁正好与 0_0^+ 带跃迁重叠^[4]。

NH_3 分子在 2_0^+ 带光解的平动能分布示于图4。实验中发现, 平动能分布与在 2_0^+ 带中的激发波长有关。如在 Q 支 (46990cm^{-1}) 激发, 产生的 $\text{NH}_3(\tilde{X})$ 碎片有较高的内部激发, 其光谱具有可分辨的结构(图4所示), 而在 P 支或 R 支激发时, 快 H 原子部分相对地增加, 并且光谱结构消失。

所有 TOF 实验技术都不适合于检测慢离子, 尤其是接近零平动能的离子。由图3和图4可见, 低平动能部分处于增加的趋势, 并没有降低到零值。由于慢的 H^+ 离子的碰

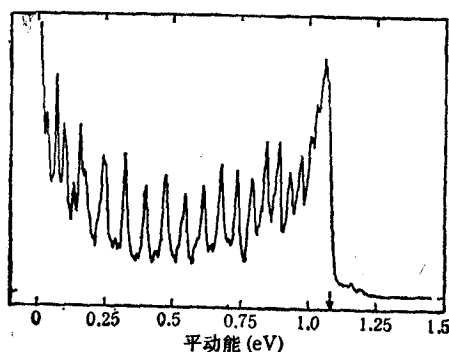


图3 由图1的 TOF 谱转换为总平动能分布 箭头所指的位置为平动能截止值, 即 $h\nu - D_0^0(\text{H}-\text{NH}_2)$

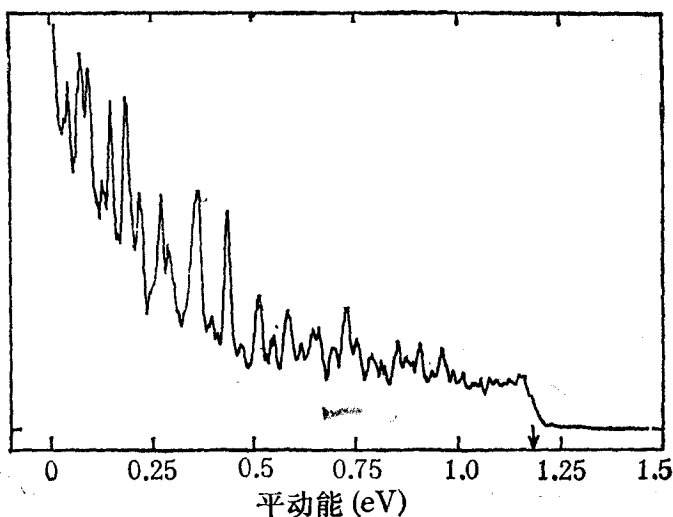
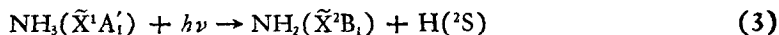


图4 由图2的 TOF 谱转换为总平动能分布 箭头所指的值为 $h\nu - D_0^0(\text{H-NH}_2)$

撞,一些重的带电粒子以及一些电噪音均可对 TOF 谱有所影响,当把 TOF 谱转换为平动能分布时,这些影响就明显地显示出来。

3. $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$ 内能态分布

光解过程



的能量守恒可表示为

$$E_{\text{int}}(\text{NH}_2) = E(h\nu) - D_0^0(\text{H-NH}_2) - E_{\text{rot}}(\text{H}) \left\{ 1 + \frac{m(\text{H})}{m(\text{NH}_2)} \right\}, \quad (4)$$

其中 $E_{\text{int}}(\text{NH}_2)$ 为 NH_2 基的内部能量; $E(h\nu)$ 为光解光子能量; $E_{\text{rot}}(\text{H})$ 为 H 原子的平动能; $m(\text{H})/m(\text{NH}_2)$ 为 H 和 NH_2 的质量比: 1/16。

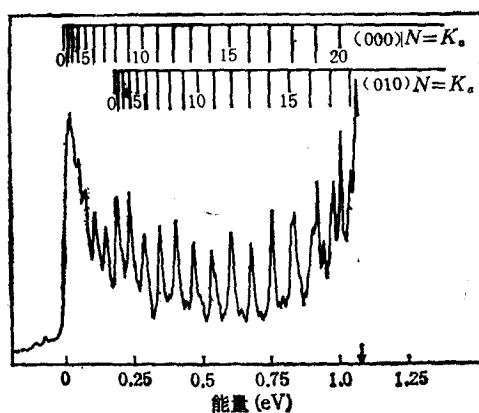


图5 NH_3 分子自由喷束在 $46200\text{cm}^{-1}(\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}0_0^0)$ 带光解时, $\text{NH}_2(\tilde{X})$ 碎片的内能态分布 不同的 $N = K_e$ 能级, 即 (000) 和 (010) 也示于图的上部; 箭头所指值为 $h\nu - D_0^0(\text{H-NH}_2)$

在实验中所用的最短光解激光能量为 47130 cm^{-1} , 光解后剩余能量为 $9665 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ (使用 $D_0(\text{H}-\text{NH}_2) = 4.645 \text{ eV}$), 这一能量不足以布居到 $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$ 电子态上, 因为它的最低振动能级的能量为 11123 cm^{-1} ^[14]. 因此由 (4) 式可以得到 $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}}^2\text{B}_1)$ 的内能态分布.

图 5 和图 6 分别为 NH_3 分子在 216.38 nm ($\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}0_0^+$ 带) 和 212.33 nm ($\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}2_0^+$ 带) 光解时 $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ 的内能态分布. 这些图清晰地显示出有规律的结构, 尤其是图 5. 这些结构不可能是剩余能量统计地分布在 $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ 的所有自由度中, 而可能是主要分布在某一自由度. 根据 $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ 的分子常数^[15]

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 3219.37 \text{ cm}^{-1}, & A_0 &= 23.693 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_2 &= 1497.32 \text{ cm}^{-1}, & B_0 &= 12.952 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_3 &= 3301.11 \text{ cm}^{-1} & C_0 &= 8.173 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned} \quad (5)$$

以及图中各峰之间的距离, 可以预计这些峰值来自围绕 a 惯性轴的转动, 其转动量子数为 $N = K_a$, K_a 值可达到 20.

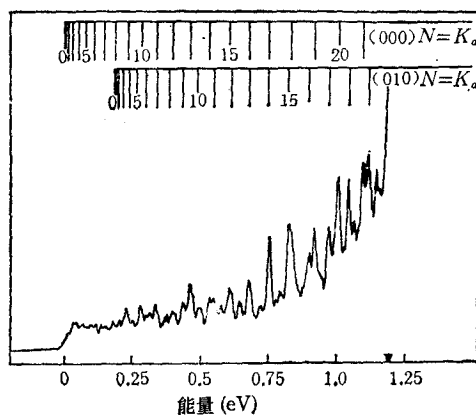
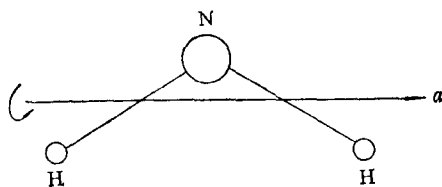


图 6 NH_3 分子自由喷束在 47080 cm^{-1} ($\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}2_0^+$ 带) 光解时, $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ 碎片的内能态分布 (其它表示同图 5)

有关 NH_2 的能级计算已有许多报道, 其中比较精确的计算有 Barrow 等人^[16], Jungen 等人^[17] 和 Duxburg 等人^[18] 的工作. 根据文献 [17] 和 [18] 的工作, Dixon^[19] 计算了 $N = K_a$ 所有小于 9500 cm^{-1} 的振动能级的能量值. 这些计算值示于图 5 和图 6 的上部. 从图中可见, 计算值与实验值基本上是一致的, 证实了图 5 和图 6 的能量分布是来自 NH_2 绕 a 轴的转动 (如图 7 所示).

在图 5 中, 低能部分的最高峰是由 $K_a < 5$ 的几个峰重叠而成. 作为一级近似, 剩余能量在绕 a 轴转动时, 对每个 K_a 转动能级是均等分布的. 致于内能态分布的高能部分趋于增加, 这是由于本实验技术在测量近零平动能离子时所产生的影响. 实际上在离子能量低于 300 meV 时, 测量值就产生了明显的影响.

为了进一步研究 NH_2 的内能态分布, 我们对图 5 的分布进行了模拟. 假定: 1) 使用 Dixon^[19] 计算的各转动能级的能量值; 2) $K_a = 0$ 的转动统计权重为 1, 其余的 K_a 转动能级的权重为 2; 3) 每个峰可用半宽为 200 cm^{-1} 的 Lorentz 剖面表示. 由此计算得到的模拟分布, 与实验得到的结果是一致的. 这一结果进一步证明了 NH_2 绕 a 轴的转动模型和

图7 NH_3 基绕 a 轴的转动示意图

NH_3 分子的离解能值.

由图 5 可见,有几个峰比邻近峰高,如 $K_a = 8$ 和 9. 这两个能级的能量相当于 (010) 振动态低 K_a 能级的能量, 小部分能量也布居在 (010) 振动态能级上, 由于重叠使 $K_a = 8$ 和 9 的峰值增高. 在图中也可分辨出一些较小的峰, 这些峰均来自 (010) 振动态的较高 K_a 能级. 假定 (010) 态的布居为 (000) 态布居的 10%, 可以得到与图 5 各峰强度十分近似的模拟分布. 这一结果说明, NH_3 分子在 $\tilde{\text{A}}^0_0$ 态离解时只有少量的能量进入 $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ 碎片的振动自由度. 在 (000) 态中, $N = K_a = 12$ 和 15 的峰也略有增加, 这可能是与 (100) 和 (110) 振动态的低 K_a 能级共振有关. 在这些振动态的布居对 $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ 的内能态分布也可能有很小的贡献.

但是, NH_3 分子通过 $\tilde{\text{A}}$ 态 2^1 能级离解时, $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ 具有反转的内能态分布(如图 6 所示), 并且有较大的振动激发. 估计 (000) 和 (010) 两态的相对布居约 2:1 (在 47080cm^{-1} 光解).

光离解动力学机理

McCarthy 等人^[20]已计算了 NH_3 分子的 $\tilde{\text{A}}$ 态离解过程. NH_3 分子的光离解必须经过一个高约为 3226cm^{-1} 的势垒, 而 $\tilde{\text{A}}$ 态的 $\nu_2 = 0$ 和 1 能级均低于这一势垒. 一方面, 从这些能级的光解必须穿过这一势垒, 产生量子隧道效应; 另一方面, 在 H- NH_2 的离解坐标上, NH_3 分子 $\tilde{\text{X}}$ 和 $\tilde{\text{A}}$ 态的势能曲面是一个圆锥形交叉 (Conical intersection), 使分子预离解速率加快. $\text{NH}_3(\tilde{\text{A}})$ 态有一个平面结构. 穿过势垒后, 如果 NH_3 分子仍保持近平面结构, 当通过圆锥交叉点时, 直接离解产生内部“冷却”的 NH_2 碎片(即无转动激发); 但是, 穿过势垒后的 NH_3 分子有非平面结构时, 则离解沿非直接的轨道进行, 产生具有明显绕 a 轴转动激发的 $\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ 碎片.

从 $\tilde{\text{A}}\nu_2 = 0$ 和 1 态离解产生不同的 NH_2 内能态分布, 反映了相应弯曲振动波函数的差别. 如 $\nu_2 = 1$ 的振动波函数有一节点正处于 $\nu_2 = 0$ 波函数的极大值处.

作者解笑湘感谢联邦德国洪堡基金会 (Alexander von Humboldt Stiftung, BRD) 给予的资助, 使作者有机会在 Bielefeld 大学从事这项工作.

1 M. N. R. Ashfold, C. L. Bennett and R. J. Stickland, *Comm. At. Mol. Phys.*, 19(1987), 181.

2 P. Rosmus, P. Botschwina, H.-J. Werner, V. Vaida, P. C. Engelking and M. I. McCarthy, *J. Chem. Phys.*, 86(1987), 6677.

3 V. Vaida, W. Hess and J. L. Roebber, *J. Phys. Chem.*, 88(1984), 3397.

- 4 A. E. Douglas, *Disc. Faraday Sec.*, 35(1963), 158.
- 5 R. A. Back and S. Koda, *Can. J. Chem.*, 55(1977), 1387.
- 6 V. M. Donnelly, A. P. Baronavski and J. R. McDonald, *Chem. Phys.*, 43(1979), 271.
- 7 B. Koplitz, Z. Xu and C. Wittig, *Chem. Phys. Lett.*, 137(1987), 505.
- 8 H. J. Krautwald, L. Schnieder, K. H. Welge and M. N. R. Ashfold, *Faraday Disc. Chem. Sec.*, 82(1986), 99.
- 9 M. N. R. Ashfold, C. L. Bennett and R. N. Dixon, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 86(1986), 163.
- 10 S. N. Foner and R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 74(1981), 5017.
- 11 S. T. Gibson, J. P. Greene and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, 83(1985), 4319.
- 12 G. Herzberg, *Molecular spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold, New York, (1966).
- 13 H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley, New York, (1978).
- 14 J. W. C. Johns, D. A. Ramsay and S. C. Ross, *Can. J. Phys.*, 54(1976), 1804.
- 15 D. A. Ramsay, *Vibrational spectra and structure, A series of Advances*, 14(1985), 69.
- 16 T. Barrow, R. N. Dixon and G. Duxbury, *Mol. Phys.*, 27(1974), 1217.
- 17 Ch. Jungen, K.-E. J. Hallin and A. J. Merer, *Mol. Phys.*, 40(1980), 25.
- 18 G. Duxbury and R. N. Dixon, *Mol. Phys.*, 43(1981), 255.
- 19 R. N. Dixon, private communication, (1987).
- 20 M. I. McCarthy, P. Rosmus, H.-J. Werner, P. Botschwina and V. Vaida, *J. Chem. Phys.*, 86(1987), 6693.

SELECTIVE PHOTODISSOCIATION OF AMMONIA AT 0_0^0 AND 2_0^1 BANDS

XIE XIAO-XIANG

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

J. BIESNER K. H. WELGE

(Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, D-4800 Bielefeld 1, F.R.G.)

ABSTRACT

The photofragmentation dynamics of ammonia molecules following pulsed UV laser excitation of ground state to the two lowest levels $v_2' = 0$ and 1 (v_2 vibrational mode) of their $\tilde{A}1_{A_2}'$ electronic excited state has been investigated by monitoring the time-of-flight spectra of the nascent H-atom products. The spectra confirm recent revised estimates of the quantity $D_0^0(\text{H-NH}_2) = 4.645$ eV and reveals that the majority of the accompanying NH_2 (\tilde{X}^2B_1) fragments are formed vibrationally unexcited, but with high levels of rotational excitation specifically concentrated about the a-inertial axis. The $\text{NH}_2(\tilde{X})$ fragments resulting from photodissociation via the $v_2' = 1$ level of $\text{NH}_3(\tilde{A})$ carry a higher level of internal excitation and show an inverted population distribution over the $N = K_a$ rotational levels.