

SiH₄ 紫外多光子电离光谱的转动分析

陆庆正 丁传凡 高建溢 孔繁敖¹⁾

中国科学技术大学近代化学系,合肥,230026

1990 年 3 月 5 日收到

本工作用激光扫描步长 $6 \times 10^{-4} \text{nm}$ 观测了 SiH₄ 多光子电离光谱中 363.52nm 附近的精细结构。SiH₄ 被三光子共振激发后,作为略不对称陀螺处理。大多数转动谱线被论证为 ν_2 振动垂直谱带的一个 Q 支,并推算出激发态转动常数 $B' = 3.04 \pm 0.01 \text{cm}^{-1}$ 。

PACC: 3520P; 3380K; 3380E

SiH₄ 的电子光谱位于真空紫外区。较早记录的光谱比较粗,仅显示出四个宽的吸收带^[1]。1984 年 Suto 和 Lee^[2] 用同步辐射 106—160nm 波长范围观测了这个分子的吸收光谱,分辨率为 0.2nm,得到 ν_2 的两个振动前进带。关于 SiH₄ 的电子跃迁转动光谱,至今尚未见报道。不久前,我们在激光波长 348—395nm 范围得到 SiH₄ 多光子电离(MPI)光谱^[3],给出 ν_2 的两个振动前进带,其中一个前进带与文献[2]基本一致。本文报道在 MPI 光谱中激光波长 363.52nm 处的精细结构,分析表明它们主要属于 ν_2 垂直谱带的一个 Q 支,并确定了 SiH₄ 在激发态的转动常数。

MPI 实验装置见文献[3]。光源是准分子 (λ physik EMG101) 泵浦的染料激光 (FL2002),用焦距 5cm 的石英透镜将激光束聚焦进入电离室,内充 10Torr SiH₄ 样品。先用 0.05nm 的步长使激光在较宽的波长范围内扫描,得到三个峰,如图 1(b) 所示。对其中的位于波长 363.52nm 处的峰用 $6 \times 10^{-4} \text{nm}$ 的步长作细扫描,得到的精细结构如图 1(a) 所示。图 1(a) 中分辨开的谱线波数和相邻谱线的间隔分别列于表 1 的第二和第三列。

SiH₄ 的电子基态 (X^1A_1) 为 T_d 构形,球陀螺分子,它的 ν_2 振动是二重简并模。一般情况下,简并振动中的转动能级由于 Coriolis 相互作用而产生分裂^[4],但对于 SiH₄ 分子,红外光谱的分析表明^[5], ν_2 的 Coriolis 常数 $\zeta_2 = 0$ 。因此,对它的 ν_2 振动带,转动谱项公式很简单,为

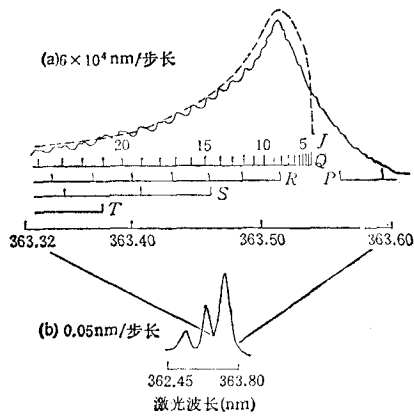
$$F''(J) = B''J(J+1). \quad (1)$$

其中 $B'' = 2.96 \text{cm}^{-1}$ 是基态转动常数^[5]。

在文献[3]中我们已论证过, SiH₄ 的紫外 MPI 是三光子共振激发。激光波长 363.52nm 附近的 MPI 光谱相应于 SiH₄ 从电子基态到它的 Rydberg 态 4p 的跃迁。关于三光子吸收的转动选择定则, Nieman 和 Colson^[6] 已指出,在线偏振光的情况下,三

1) 现在地址: 中国科学院化学研究所,北京,100080。

光子与单光子类似,有 $\Delta J = 0, \pm 1$; 在圆偏振光的情况下,将发生 $\Delta J = \pm 2, \pm 3$. 在



(a) 为 SiH_4 多光子电离光谱中 363.52nm 一个带的精细结构;

(b) 为较宽波长范围的较粗结构

图 1

在我们的实验中,激光未用起偏器,上述转动选择定则都是允许的,应当有 Q, P, R, O, S, N, T 七支. 从表 1 的数据和图 1(a) 可以看出,谱线的间隔以三光子计算在 $1.62\text{--}4.02\text{cm}^{-1}$ 之间,是很小的. 参照文献[6]中对 NH_3 分子的三光子共振电离光谱转动结构的分析, P 支和 R 支的谱线间隔平均为 $2B$, O 支和 S 支约为 $4B$, N 支和 T 支约为 $6B$. 以 SiH_4 基态转动常数来估算,这六个支的谱线间隔都比表 1 的值要大得多,只剩下 Q 支才有可能. 再看谱线间隔的变化,是从长波往短波逐渐增大的,这说明是 $B' > B''$ 情况下的 Q 支.

在电子激发态, SiH_4 的构形与基态有所不同. Gordon 的从头计算表明^[7],在最低电子激发态(1^1B_1 , 即 $4s$ 态), SiH_4 倾向于 C_{2v} 对称群; 如果进一步激发而电离, SiH_4^+ 最低态的构形为 C_{3v} 群. 我们知道,多原子分子在 C_{2v} 群是不对称陀螺,在 C_{3v} 群则是对称陀螺. 图 1(a) 所相应的高态 $4p$ 比 $4s$ 高,比离子态低,其构形可推测介于 C_{2v} 和 C_{3v} 之间,看成略不对称陀螺 (slightly asymmetric top). MPI 光谱主要反映分子的共振激发态的能级结构,因此在考察 SiH_4 的电子跃迁转动结构时可作为略不对称陀螺的情况处理,而基态为球陀螺是其中一个特例. 在略不对称陀螺的电子光谱中,简并振动将产生垂直谱带,其形状与对称陀螺的垂直谱带相似^[4]. 每个垂直谱带由若干子谱带 (sub-bands) 组成,各子谱带相应于一定的 K 值和 $\Delta K = \pm 1$ 的跃迁. 对于一个子谱带中的 Q 支,谱线的波数为

表 1 SiH_4 的 MPI 光谱中位于 363.52nm 处的谱带转动线(单位: cm^{-1})

标识的 J 值	转动线位置 ν	间 隔 $\Delta\nu$	三光子间隔	$B' - B''$	计算值 ν
24	27523.41				27523.18
23	27522.07	1.34	4.02	0.084	27521.90
22	27520.77	1.30	3.90	0.085	27520.68
21	27519.55	1.22	3.66	0.083	27519.51
20	27518.37	1.18	3.54	0.084	27518.39
19	27517.25	1.12	3.36	0.084	27517.33
18	27516.16	1.09	3.27	0.086	27516.32
17	27515.11	1.05	3.15	0.088	27515.36
16	27514.29	0.82	2.46	0.072	27514.45
15	27513.50	0.79	2.37	0.074	27513.60
14	27512.76	0.74	2.22	0.074	27512.81
13	27512.13	0.63	1.89	0.068	27512.06
12	27511.59	0.54	1.62	0.062	27511.37

平均值 0.08 ± 0.01

$$\nu = \nu_0^{\text{ub}} + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2. \quad (2)$$

其中子谱带的带源 ν_0^{ub} 与 K 值及上下态的转动常数有关. 当然还有 P 支和 R 支, 分布在 Q 支两旁. 在三光子吸收的情况, 还有 O, S, N, T 四支. 在子谱带组合成整个垂直带时, 实际上是各子谱带的 Q 支形成谱峰, 而不同 K 值的子谱带的其它各支的谱线相互迭加, 通常不易分辨开. 因此, 我们认为图 1(a) 给出的是 ν_2 垂直谱带中一个子谱带的 Q 支.

从(2)式, Q 支的谱线间隔为

$$\Delta\nu = 2(J + 1)(B' - B''). \quad (3)$$

为确定谱线的 J 值, 考察图 1(a) 中谱线的强度分布. 考虑到基态球陀螺分子 SiH₄ 的转动能级简并度为 $(2J + 1)^2$, 集居数应为

$$N_J \propto (2J + 1)^2 \exp[-BJ(J + 1)hc/kT]. \quad (4)$$

由此可得到 $T = 300\text{K}$ 时谱线强度极大所对应的 J 值为 8, 即图 1(a) 峰值处的 J 值, 由此向短波方向各谱线逐个推算出各自的 J 值, 见表 1 中第一列. 用(3)式和相邻谱线的三光子间隔(表 1 中第四列), 计算 $(B' - B'')$, 见表 1 中第五列, 得平均值 $0.08 \pm 0.01\text{cm}^{-1}$. 于是我们就得到了 SiH₄ 在激发态的转动常数 $B' = 3.04 \pm 0.01\text{cm}^{-1}$.

然后, 用 $(B' - B'')$ 的平均值的 1/3 (即折算成单光子) 及各谱线位置的观测值(表 1 中第二列), 用(2)式推算这个子谱带的带源, 平均值为 $\nu_0^{\text{ub}} = 27507.22\text{cm}^{-1}$. 以此回过来计算各谱线位置, 见表 1 中最后一列, 可看出与观测值符合得很好. 标识出的 Q 支谱线 J 值和计算的位置, 已标在图 1(a) 的下方. 参照文献[6]的方法, 其它几个支的谱线位置也标明了. 由于扫描的波长范围很窄, O 支和 N 支已在界外了.

用(4)式还计算了谱线强度的相对分布, 以虚线示于图 1(a). 从强度极大处往短波方向, 虚线与记录到的谱线强度基本符合; 往长波方向, 则有些偏差, 还可能是由于各个子谱带的谱线在这附近迭加而形成的.

- [1] Y. Harada *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **1**(1968), 595.
- [2] M. Suto and L. C. Lee, *J. Chem. Phys.*, **84**(1986), 1160.
- [3] 周杰等, 化学物理学报, **2**, (1989), 239.
- [4] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, (1966).
- [5] C. H. Tindal *et al.*, *Phys. Rev.*, **62** (1942), 151.
- [6] G. C. Nieman and S. D. Colson, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978), 5656; **71** (1979), 571.
- [7] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **59**(1978): 410; **70**(1980), 343.

A ROTATIONAL ANALYSIS OF UV MULTIPHOTON IONIZATION SPECTRUM OF SiH₄

LU QING-ZHENG DING CHUAN-FAN GAO JIAN-MI KONG FAN-AO

Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 5 March 1990)

ABSTRACT

Fine structure of the band at 363.52 nm in multiphoton ionization spectrum of SiH₄ has been observed using dye laser with 6×10^{-4} nm scanning step. In the case of three-photon resonant excitation, SiH₄ is treated as a symmetric top. Most rotational lines have been resolved and accounted for as a Q-branch of ν_2 perpendicular band, and $B' = 3.04 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ is thus obtained.

PACC: 3520P; 3380K; 3380E