

NO₂ 分子的光学-光学双色双共振多光子离化谱*

张贵银[†] 靳一东

(华北电力大学数理系, 保定 071003)

(2007 年 3 月 20 日收到, 2007 年 5 月 9 日收到修改稿)

以 Nd:YAG 激光器的二倍频输出光为抽运光, 其三倍频输出抽运的光学参量发生/放大器输出光为探测光, 利用光学-光学双色双共振多光子离化光谱技术(OODR-MPI) 获得了 NO₂ 分子在 605—675 nm 探测光波长范围内的多光子离化激发谱. 通过对 NO₂ 分子离化机理的分析, 确定了在此波长区间, NO₂ 分子经 1+3+1 双共振多光子过程离化, 离化通道为 NO₂(X²A₁) $\xrightarrow{h\nu_1}$ NO₂(A²B₂) $\xrightarrow{3h\nu_2}$ NO₂(3pσ_u) $\xrightarrow{h\nu_3}$ NO₂⁺ + e. 谱线归属结果表明, 所得 OODR-MPI 谱对应于 NO₂ 分子 3pσ_u 里德伯态的三光子共振吸收, 获得了该态的对称伸缩振动频率 ω₁ = (1442.5 ± 25.5) cm⁻¹, 弯曲振动频率 ω₂ = (590.5 ± 4.9) cm⁻¹, 其带源位于 (58331 ± 71) cm⁻¹ 处, 量子亏损值为 0.69.

关键词: NO₂, 光学-光学双共振多光子离化谱, 里德伯态, 分子常数

PACC: 3300, 3335, 3380K, 3380E

1. 引 言

随着高功率激光器的诞生, 共振增强多光子离化光谱技术已成为研究多原子分子高位电子态的重要方法^[1-3]. NO₂ 分子作为最简单的多原子分子之一, 具有多原子分子的一些典型特征, 包含有丰富的光谱信息, 同时 NO₂ 分子又是大气污染物的主要成分, 因而引起人们极大的研究兴趣. 现已有多种方法对 NO₂ 分子基电子态及激发价电子态的几何构型和能级结构从理论和实验方面进行研究^[4-11], 结果表明 NO₂ 分子在可见光谱区存在三个激发态 A²B₂, B²B₁, C²A₂, 第一激发电子态 A²B₂ 和基电子态 X²A₁ 的高振动能级存在能级交叉现象, 而第二激发电子态 B²B₁ 和基电子态之间存在 Jahn-Teller 效应, 这些相互作用使 NO₂ 分子在可见区的吸收光谱结构异常复杂, 激发态具有很长的荧光寿命. 对其高位电子态特性的研究报道中, Bell 小组采用共振增强多光子离化光谱技术研究了 NO₂ 分子高位里德伯态的能级结构, 确定了其绝热离化势^[12]. Ritchie 小组采用传统的紫外吸收光谱技术研究了 NO₂ 分子在 135—165 nm 波长区间的吸收特性^[13], 结果表

明该波长区间对应于 NO₂ 分子 3pσ_u(E²Σ) 里德伯态的单光子激发, 分析确定了该态的能级结构、对称性、带源位置及一些分子常数; 文献 [14] 报道了有关此态的双光子吸收谱, 但确定的带源位置与前者相差近 1000 cm⁻¹. 这些差异的存在表明, 对 NO₂ 分子 3pσ_u 里德伯态的研究, 还需进一步工作. 考虑到直接的单光子激发受激发源输出波长的限制, 单色多光子激发加重光谱结构的复杂性, 这些因素对高位电子态的研究带来不利影响, 我们采用 OODR-MPI 技术对 NO₂ 分子在不同实验条件下的离化过程进行了实验研究, 确定了 n pσ_u 里德伯序列的集结势及量子亏损^[15]. 本文用 OODR-MPI 光谱技术, 对 NO₂ 分子 3pσ_u 里德伯态的带源及其振动带结构进行分析和标识的结果.

2. 实验装置

实验装置如图 1 所示. Nd:YAG 激光器(法国 Quantel 公司, YG900 型)的二倍频输出(532.0 nm)激光为抽运光, 其三倍频输出(355.0 nm)抽运的光学参量发生/放大器(Optical Parameter Generator/Optical Parameter Amplifier, OPG/OPA, 立陶宛 EKSPILA 公司,

* 国家自然科学基金(批准号: 30647130)和华北电力大学博士科研基金(批准号: 200612003)资助的课题.

[†] E-mail: gyzhang65@yahoo.com.cn

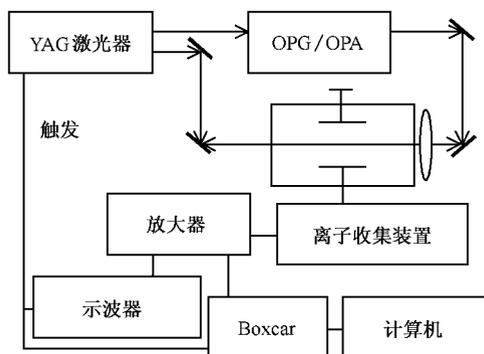


图1 实验装置示意图

PG401VIR型)输出光为探测光,激光脉宽 35 ps,重复频率为 10 Hz,OPG/OPA 输出波长在 420.0—680.0 nm 范围内连续可调,线宽 6 cm^{-1} 。两束激光准直后相向进入样品室,探测光经 $f = 8\text{ cm}$ 的透镜聚焦于样品室内一对相距 0.9 cm 的环板电极中间,焦点和未聚焦的抽运光束中心重合。环板电极间加 150 V 的直流偏压,用于收集多光子离子化产生的带电离子,信号经放大倍率为 10 的放大器放大后输入 Boxcar(美国 Stanford Research 公司, SRS280/255 型),最后由计算机控制采集并进行数据处理。为便于同步信号的观察,实验中用同步触发的数字示波器进行实时监测。实验所用样品气压约 266 Pa。

在 OODR-MPI 实验中,输入样品室的激光强度应适当减弱,以避免单束光激发产生的本底离子化信号^[16]。因此,光束进入样品室前,用衰减片适当调节激光强度,使任何一束激光单独作用时观察不到离子化信号。

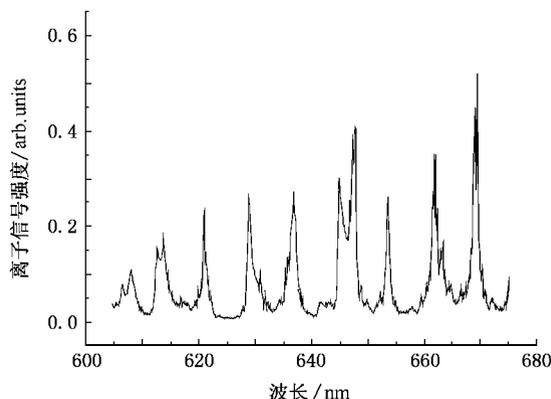
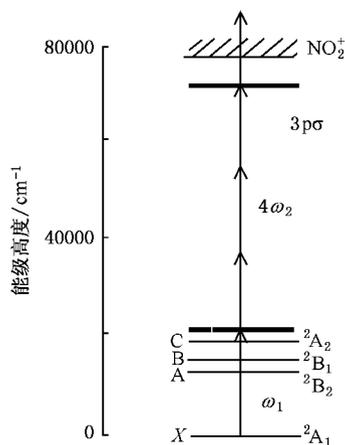
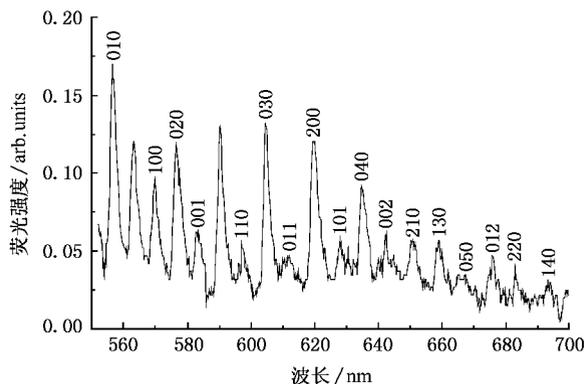
3. 实验结果与讨论

3.1. 605.0—675.0 nm 波长范围内 NO₂ 分子的 OODR-MPI 光谱

在 Nd:YAG 二倍频输出激光超前 OPG/OPA 输出激光 5 ns 的实验条件下,利用图 1 所示实验装置,OPG/OPA 在 605.0—675.0 nm 波长范围内扫描所获得的 NO₂ 分子 OODR-MPI 光谱如图 2 所示,光谱由规则分布的分离谱带组成,NO₂ 分子应以共振方式离子化。为了对谱线进行归属和标识,需要首先确定 NO₂ 分子多光子过程的跃迁通道。

3.2. 跃迁通道的确定

NO₂ 分子与 OODR-MPI 跃迁相关的能级如图 3

图2 NO₂ 分子的 OODR-MPI 谱图3 NO₂ 分子 OODR-MPI 能级图图4 NO₂ 分子的激光诱导荧光光谱

所示。抽运光在非聚焦的条件下,功率密度约 10^8 W/cm^2 较难激发分子实现多光子跃迁过程。为了对此进行验证,实验中用波长为 532.0 nm 的激光激发样品气体,用单色仪接收荧光信号,扫描单色仪,探测到 NO₂ 分子在可见区的荧光发射谱及其标识如

图 4 所示,但未接收到紫外荧光辐射,故在抽运光作用下,NO₂ 分子应经单光子过程由基电子态跃迁至激发态. NO₂ 分子吸收单个波长为 532.0 nm 的光子,从能级高度考虑,可被激发到 A²B₂, B²B₁ 和 C²A₂ 激发电子态. 根据多原子分子的跃迁选择定则,由 X²A₁ 基电子态向 C²A₂ 激发电子态的跃迁为光学禁戒跃迁;对于 B²B₁ 作为电子激发态的情形,只有在激发光波长小于 500 nm 时才有较大的吸收截面,当激发波长大于 500 nm 时主要对应 A²B₂ 态的吸收跃迁^[10,17],所以经激光抽运过程,大部分受激分子跃迁至第一激发电子态 A²B₂. (考虑到 A²B₂, B²B₁ 激发电子态存在很强的相互作用,激发至 A²B₂ 态的部分 NO₂ 分子可通过内转换或淬灭过程,快速弛豫到 B²B₁ 态,实现受激分子的再布居,图 4 中未归属的谱线可能来自再布居分子的辐射). NO₂ 分子的绝热离化势约为 $(77320 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$ ^[12],在探测光的波长扫描区间 605.0—675.0 nm,单光子能量为 14815—16529 cm⁻¹,在此激发波长范围内,NO₂ 分子必须吸收四个光子才能由第一激发电子态离化,为了对此结论做进一步确认,固定探测光波长为 636.7 nm,在能够产生离化信号的前提下,改变激光强度,测量了在 266 Pa 气压、150 V 收集电压的实验条件下离化信号随激光强度的变化关系,测量结果如图 5 所示. 对测量结果进行非线性拟合可得信号强度随激光强度近似满足三次方变化关系(激光强度相对较低,且变化范围不大). 因此在该实验抽运、探测光的波长区间,NO₂ 分子经第一共振过程,吸收单个抽运光子而共振跃迁至 A²B₂ 态,处于 A²B₂ 激发电子态的 NO₂ 分子在探测光的作用下,吸收四个探测光光子,经 3 + 1 共振过程而离化,与前面分析结果一致. 光谱图应反映第二共振态的能级信息.

若第二共振过程为单光子过程,从能级位置考虑,NO₂ 分子吸收波长为 605.0—675.0 nm 的光子,应由 A²B₂ 电子态跃迁至 B²B₁ 或 C²A₂ 电子态的高振动能级,但根据多原子分子跃迁选择定则, B²B₁ ← A²B₂ 跃迁是单光子禁戒跃迁. 对 C²A₂ ← A²B₂ 跃迁,由于 NO₂ 分子在 A²B₂, C²A₂ 态,对称性分别属于 C_{2v}, C_s 点群^[18],此跃迁概率很小,不能提供足够的受激分子实现多光子离化,故可排除第二共振过程为单光子过程的可能性;若第二共振过程为双光子过程,则 NO₂ 分子吸收波长为 605.0—675.0 nm 的光

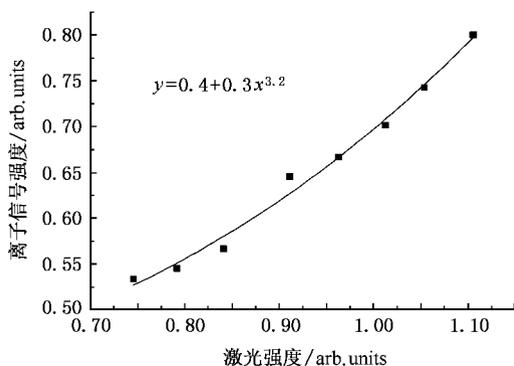


图 5 波长为 636.7 nm 时离化信号随激光强度的变化

子,应由 A²B₂ 电子态跃迁至能级高度为 50271—53699 cm⁻¹的电子态,此区间的吸收谱呈现连续发散谱带的特征,不会产生分离的谱带结构^[14];再考虑谱线间隔及 NO₂ 分子的振动常数,可排除 (1 + 1 + 3) 及 (1 + 2 + 2) 离化机理,唯有 (1 + 3 + 1) 离化机理可解释实验结果.

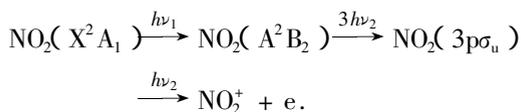
3.3. 谱线的归属

NO₂ 分子经 (1 + 3 + 1) 双共振多光子过程离化,从图 3 能级高度考虑,NO₂ 分子吸收波长在 605.0—675.0 nm 区间的三个探测光光子,应由第一共振激发电子态跃迁至 3pσ_u 里德伯态,已知 NO₂ 分子在基电子态 X²A₁、第一激发电子态 A²B₂ 是非线型三原子分子,对称性属 C_{2v} 群,包含有三个振动模式:对称伸缩振动模式 ω₁、弯曲振动模式 ω₂ 和反对称伸缩振动模式 ω₃. 基电子态三个振动模式频率分别为 1320 cm⁻¹, 750 cm⁻¹, 1618 cm⁻¹^[19],而在 3pσ_u 里德伯态,NO₂ 分子是线形结构,激发至此态的分子,其电子能量 T_e' = 58309 cm⁻¹,三个振动模式频率分别为 1420 cm⁻¹, 597 cm⁻¹, 1680 cm⁻¹^[20],根据分子电子态振动能级跃迁公式,可得 NO₂ 分子由基电子态基振动能级向 3pσ_u 里德伯态振动能级跃迁吸收光子的能量以波数表示为

$$v = T_e' + \sum_{i=1}^3 \omega_i' \left(v_i' + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \omega_i'' \quad (1)$$

其中 ω_i'、ν_i' 分别为 3pσ_u 里德伯态振动频率、振动量子数; ω_i'' 为基电子态振动频率. 根据 (1) 式可对图 2 双共振多光子离化的分离谱带进行电子振动态归属,结果如表 1 所示. 将计算结果与实验结果比较,图 2 中离化谱线应当归属于 NO₂ 分子由基电子态经过 (1 + 3) 多光子过程,至 3pσ_u 里德伯态的 1 + 3 共振

跃迁谱线,由此共振态 NO₂ 分子再吸收一个探测光子而离化,离化通道可表示为



对于图 2 中有些谱线存在的双峰结构,分析应产生于 NO₂ 分子经 3pσ_u 最终共振态的吸收跃迁,由于缺少相应的光谱数据,具体确认仍需进一步的工作.

表 1 谱线的归属

峰值位置/nm	(1+3) 光子能量/cm ⁻¹	3pσ _u ←X ² A ₁ 跃迁 光子能量/cm ⁻¹ (理论)	归属
668.9	63647	63682	(0.90)
661.8	64128	64134	(2.50)
653.1	64732	64731	(2.60)
648.0	65093	65102	(1.90)
644.9	65316	65328	(2.70)
636.7	65915	65925	(2.80)
629.0	66492	66522	(2.90)
621.2	67091	67119	(2.100)
613.9	67665	67717	(2.110)
606.5	68261	68314	(2.120)

由表 1 实验结果,可得 NO₂ 分子 3pσ_u 里德伯态的对称伸缩振动频率 ω₁=(1422.5±23.5)cm⁻¹、弯曲振动频率 ω₂=(590.5±4.9)cm⁻¹,与文献报道用其他方法测量结果^[19,20]基本相符,产生误差的主要原因是实验所用激光光源线宽较大(6 cm⁻¹),致使谱线较宽,谱线峰值位置测量不准所致.若不考虑模式间相互作用,振动非谐性系数为 χ₁₁=24 cm⁻¹,χ₂₂=2.5 cm⁻¹.迄今为止,还没有关于用多光子离化的方法探测 NO₂ 分子 3pσ_u 里德伯态振动非谐性系数的实验及理论研究报道,所得结果中 χ₂₂与紫外单光子吸收方法结果符合得很好^[13].将 χ₁₁与其

他电子态非谐性系数^[18]比较,我们认为实验结果在合理的取值范围内.由于 NO₂ 分子在基电子态 X²A₁ 是弯曲构型,键角为 134°,而在 3pσ_u 里德伯态为线形结构,极大的键角差别使得难以用光学激发的方式确定其带源的位置,但由实验结果可推得 3pσ_u 态的带源位置约在(58331±71)cm⁻¹处.根据里德伯公式

$$\nu_{00}(\text{cm}^{-1}) = I.P. - \frac{R}{(n - \delta)^2}, \quad (2)$$

其中 ν₀₀为里德伯态的带源,I.P.为绝热离化势,n为主量子数,δ为量子亏损值,可以估算出 3pσ_u 里德伯态的量子亏损值为 0.69.这和文献报道,以氮原子为中心的分子,其量子亏损值对 n_p 里德伯态为 0.7^[20]符合得较好.

4. 结 论

本工作用近年来发展起来的 OODR-MPI 光谱技术,获得了 605.0—675.0 nm 探测光波长范围内 NO₂ 分子的多光子离化激发谱.分析确定了在此波长区间,NO₂ 分子经 1+3+1 双共振多光子过程离化,该范围内有规则的振动序列对应于 NO₂ 分子由第一共振激发态,到 3pσ_u 里德伯态的三光子共振吸收跃迁,获得了该态被激活的对称伸缩振动频率、弯曲振动频率及振动非谐性系数分别为 ω₁=(1422.5±23.5)cm⁻¹,ω₂=(590.5±4.9)cm⁻¹,χ₁₁=24 cm⁻¹,χ₂₂=2.5 cm⁻¹,确定了其带源位置及量子亏损值.结果可对 NO₂ 分子高激发态的研究和探测提供有价值的参考.

作者感谢河北大学物理科学与技术学院张连水教授对相关问题的悉心指导.

- [1] Yao G X, Wang X L, Du C M, Li H M, Zhang X Z, Xian F, Ji X H, Cui Z F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2210 (in Chinese)[姚关心、汪小丽、杜传梅、李慧敏、张先郑、贤 锋、季学韩、崔执凤 2006 物理学报 **55** 2210]
- [2] Ma X G, Sun W G, Cheng Y S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1149 (in Chinese)[马晓光、孙卫国、程延松 2005 物理学报 **54** 1149]
- [3] Ma X G, Sun W G 2005 *Chin. Phys.* **14** 1792

- [4] Delon A, Jost R 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 331
- [5] Delon A, Jost R 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 4300
- [6] Delon A, Jost R 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 5696
- [7] Kirmse B, Delon A, Jost R 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 6638
- [8] Santoro F 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 1824
- [9] Zhang G Y, Zhang L S, Han X F 2005 *Chin. Opt. Lett.* **3** 119
- [10] Lievin J, Delon A, Jost R 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 8931

- [11] Sivakumaran V , Subramanian K P 2001 *J. Quant. Spectro. & Radia. Transf.* **69** 525
- [12] Bell P , Aguirre F , Grant E R , Pratt S T 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 10146
- [13] Ritchie R K , Walsh A D 1962 *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **267** 395
- [14] Morrison R J S , Grant E R 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 5994
- [15] Zhang G Y , Zhang L S , Sun B , Han X F , Yu W 2005 *Chin. Phys.* **14** 524
- [16] Zhang L S , Liu N N , Li X W , Fu G S 1998 *Chin. Phys.* **7** 333
- [17] Donnelly V M , Kaufman F 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 4100
- [18] Shibuya K , Terauchi C , Sugawara M 1997 *J. Mol. Struct.* **413** 501
- [19] Herzberg G 1953 *Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules* (New York : Van Nostrand Reinhold Company) p602
- [20] Rockney E H , Hall G E , Grant E R 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 7124

Optical-optical double-color and double-resonance multiphoton ionization spectrum of NO_2 *

Zhang Gui-Yin[†] Jin Yi-Dong

(Department of Mathematics and Physics , North China Electric Power University , Baoding 071003 , China)

(Received 20 March 2007 ; revised manuscript received 9 May 2007)

Abstract

The optical-optical double resonance multiphoton ionization (OODR-MPI) technique has been applied to the study of the Rydberg states of nitrogen dioxide. The results show that NO_2 molecule is ionized through a 1 + 3 + 1 double resonance multiphoton ionization process in 605—675 nm probe wavelength region. The ionization pathway is : $\text{NO}_2(X^2 A_1) \xrightarrow{h\nu_1} \text{NO}_2(A^2 B_2) \xrightarrow{3h\nu_2} \text{NO}_2(3p\sigma_u) \xrightarrow{h\nu_2} \text{NO}_2^+ + e$. The OODR-MPI spectrum corresponds to the excitation of NO_2 $3p\sigma_u$ Rydberg state by a three photon process. The value $\omega_1 = (1422.5 \pm 23.5) \text{ cm}^{-1}$ and $\omega_2 = (590.5 \pm 4.9) \text{ cm}^{-1}$ of symmetric stretching and bending vibration frequencies of this Rydberg state are presented. The position of the band origin and the quantum defect of $3p\sigma_u$ Rydberg state are obtained to be $(58331 \pm 71) \text{ cm}^{-1}$ and 0.69 , respectively.

Keywords : NO_2 , OODR-MPI spectrum , Rydberg state , molecular constant

PACC : 3300 , 3335 , 3380K , 3380E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10647130) and the Doctoral Science Research Foundation of North China Electric Power University(Grant No. 200612003).

[†] E-mail : gyzhang65@ yahoo. com. cn