

氯化氢共振多光子电离光谱:  $F^1\Delta_2$  态的光谱微扰分析\*龙精明<sup>†</sup> 王华胜 Kvaran Ágúst

(冰岛大学自然科学研究所, 雷克雅未克 107, 冰岛)

(2013年4月15日收到; 2013年5月3日收到修改稿)

通过共振多光子电离 - 飞行时间法, 记录了氯化氢分子在 84800—85700  $\text{cm}^{-1}$  范围内,  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 里德堡态以及  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) 离子对态的电离产物  $\text{H}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^+$ ,  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  及其同位素的光谱数据. 由于受离子对态  $V^1\Sigma^+$  的作用,  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态呈现出明显的近共振相互作用特性. 为了分析  $F^1\Delta_2$  与  $V^1\Sigma^+$  态之间存在的光谱微扰, 基于光解离电离通道的分析, 并针对  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态离子信号比的变化, 将离子信号二能级作用模型优化到三能级的作用模型, 计算得到了微扰强度值为  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ , 预解离系数  $\gamma$  为 0.025. 此外, 对于  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 与  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) 态的三个振动能级的光谱峰位置, 采用光谱解微扰法拟合, 同样得到了类似的微扰强度和去微扰后的各光谱参数. 研究表明, 激发至  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态得到的  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^+$  离子主要是该态通过与离子对态耦合作用而产生, 而  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态光谱位置偏移不仅受离子对态而且还受其他里德堡态作用的影响. 同时, 非零  $\gamma$  值证实了  $F^1\Delta_2$  态预解离的存在.

关键词: 光解离电离, 里德堡态, 离子对态, 光谱微扰

PACS: 33.70.Fd, 33.70.Jg, 33.80.Rv, 31.70.-f

DOI: 10.7498/aps.62.163302

## 1 引言

包含 HCl 在内的卤化氢分子, 是分子光谱学和光裂解 (如光解离、光电离) 研究中最为常见的分子. 首先, 研究 HCl 分子与光子作用, 对理解大气平流层的光化学以及相关行星的大气层和星际介质光化学相关反应非常有用. 其次, 双原子分子 HCl 分子结构相对简单, 而电子激发态相关的单光子和多光子吸收谱带又极其丰富. 近些年来, 已有大量与之相关的实验 [1–11] 和理论 [12–17] 研究, 特别是关于一些特殊的光谱结构, 如光谱峰偏移、光谱线宽展宽、相对离子信号比突变等反常现象 [18–21], 引起了研究者的广泛关注.

早在 1991 年, Green 等 [6–8] 就详细记录并报道了大量 HCl 的 (2+1) 共振增强多光子电离 (REMPI) 光谱; 同年, Xie 等 [22] 发现 HCl 分子  $F^1\Delta$  态存在光谱微扰, 强调  $F^1\Delta_2$  态不仅与自旋三重态  $f^3\Delta_2$  态间混合, 而且其不只是“纯的”  $\Omega = 2$  态, 同样也表现出  $\Omega < 2$  的特性. 此外, 他们还推论  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态有预解离发生. 随后 Liyanage 等 [23] 报道了  $F^1\Delta$

态通过与  $C^1\Pi$  和  $b^3\Pi$  发生  $L$ - 脱耦合和自旋轨道微扰作用而间接预解离. 更详细的态 - 态间相互作用讨论可参见文献 [24]. 尽管发现了关于  $F^1\Delta_2$  态的微扰和解离现象, 但之前的研究并没有明确指出具体的微扰态, 也没有给出微扰强度和预解离系数等定量结果. 2000 年, Kvaran 等 [25] 发现, 与 HCl 分子类似 HBr 分子  $F^1\Delta_2$  态也存在着光谱干扰, 他们的实验数据表明里德堡态  $F^1\Delta_2$  和离子对态  $V^1\Sigma^+$  态存在着近共振相互作用, 光谱线位置发生了偏移. 在之后的研究中, Kvaran 等 [26,27] 还发现光谱微扰不仅导致了  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态的光谱线位置偏移, 而且也造成了相对离子信号强度比 ( $I(\text{Cl}^+)/I(\text{HCl}^+)$ ) 的突变. 为了研究关于里德堡态 - 离子对态两能级微扰所造成的强度比变化, 他们采用二能级的相对离子信号强度比分析模型并忽略其他态的影响, 对  $F^1\Delta_2$  态光谱微扰做出了定量分析. 此外, 2010 年 Kauczok 等 [28] 采用三维速度成像技术对  $F^1\Delta_2$  和  $f^3\Delta_2$  态也进行了研究, 论证了  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ )  $J' = 8$  拥有较强的  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 14$ ) 离子对态的特性, 与  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 14$ ) 有着相同的质子动能分布.

\* 冰岛自然科学基金 (批准号: 090046023) 和冰岛大学研究基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jingminglong@gmail.com

本文采用质量可辨的共振多光子电离-飞行时间法<sup>[29]</sup>, 获取了  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 及其相邻的离子对态  $V^1\Sigma^+$  态的两个振动态 ( $v' = 13, 14$ ) 光谱. 分析并讨论了  $F^1\Delta_2$  态的双共振激发解离电离机制, 提出三能级相互作用模型. 针对  $F^1\Delta_2$  与  $V^1\Sigma^+$  的近共振相互作用所造成的离子信号强度和光谱线位置的变化, 分别采用相对离子信号强度分析法和光谱解微扰法进行了分析.

## 2 实验

实验所用的装置类似于文献 [19, 20] 所报道, 由中心波长为 308 nm 的准分子激光器 (型号为 Lambda Physik COMPex 205) 抽运的染料激光器 (Coherent ScanMatePro) 产生 460—480 nm 波长范围的连续可调的可见光, 所使用的染料有 C-460 和 C-480, 染料激光的线宽为  $0.095 \text{ cm}^{-1}$ , 激光重复率通常采用 10 Hz. 可见光经 Sirah BBO-2 倍频晶体实现光束倍频, 倍频后的单脉冲激光能量为 0.2—0.3 mJ. 激光束通过焦距为 20 cm 透镜被聚焦到真空腔中排斥极板和拉出极板之间. 为了获得更多较高的转动跃迁信息, 特意将气体喷射冷却温度控制得不是很低, 并采用未稀释的纯 HCl 气体 (Merck-Schuchardt OHG; 纯度 > 99.5%) 作样品气体. 背压通常为 2.0—2.5 个绝对气压, 通过孔径为  $500 \mu\text{m}$  的高速脉冲喷嘴喷射进真空腔, 实验期间电离腔的真空度通常低于  $10^{-6} \text{ mbar}$ . 分子束与入射光束

和离子飞行轴都相互垂直, 气体喷射脉冲的持续时间通常为 160—200  $\mu\text{s}$ . 激光束发射与喷嘴开启之间的触发延迟时间可根据实验的实际情况来调节, 以获得最佳离子信号, 实验参考的延迟时间为 450—550  $\mu\text{s}$ . 光解离或光电离所产生的离子进入时间飞渡腔飞行并被聚入微通道板探测器 (MCP), 探测到的电信号被输入 LeCroyWaveSurfer 44MXs-A, 400 MHz 储存示波器显示并平均. 对于每一个波长, 示波器将采集到的质谱信号进行平均, 计算并储存在示波器里. 质谱一般以  $0.05$  或  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  的激光波数的步速来扫描和记录. 每个光谱的数据都是 100 次脉冲的平均值. 特别注意将激光功率最小化以防止激光功率的饱和效应和功率展宽效应. 激光波长的标定通过记录碘原子特征谱线以及 Green 等<sup>[6]</sup> 发表的最强的氯化氢转动谱线来修正, 实验的精确度在双光子波长标度上约为  $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ . 考虑到扫描期间的激光强度变化对信号强度的影响, 对光谱强度做了相应校正.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 ( $2+n$ ) REMPI 光谱

基态 HCl 分子经双光子激发跃迁至  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态, 以及相邻离子对  $V^1\Sigma^+$  态的两个振动态 ( $v' = 13, 14$ ), 然后吸收额外的 1 个光子电离形成的  $\text{HCl}^+$  离子光谱如图 1 所示.  $\Delta$ - $\Sigma$  之间的双光子跃

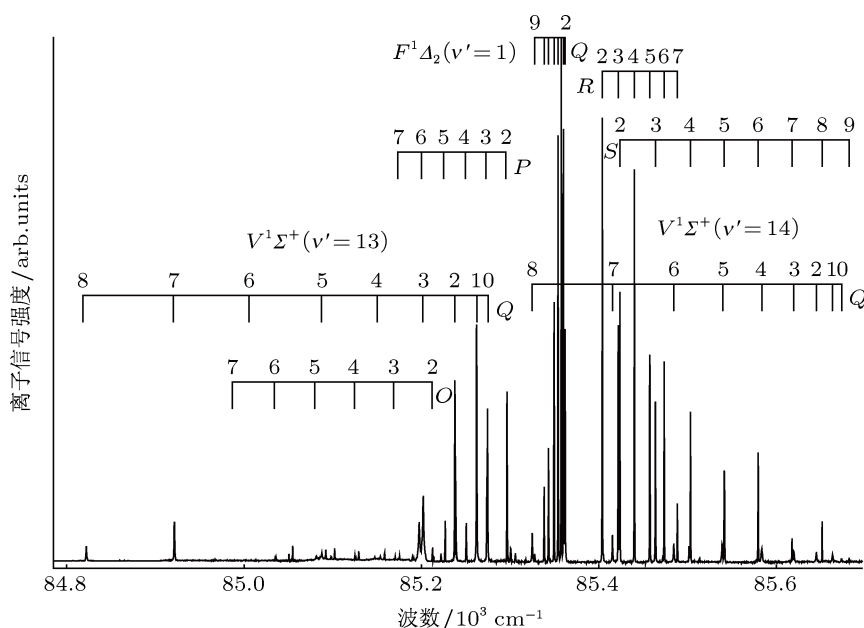


图 1 HCl 分子的  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ),  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) 态共振增强多光子电离光谱图

迁选择定则为  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ , 故可观测到  $F^1\Delta_2$  态的  $O, P, Q, R, S$  各分支, 并且上能级起始于  $J' = 2$ . 从图 1 可看出, 由离子对态  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 14$ ) 激发电离的  $\text{HCl}^+$  信号强度相对于  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 里德堡态和  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13$ ) 都明显较弱. 这主要是因为  $v' = 14$  振动态不仅与  $F^1\Delta_2$  态有较微弱的近共振微扰 (near-resonance interaction), 而且还和  $E^1\Sigma^+$  ( $v' = 1$ ) 态发生着较强的脱共振微扰 (off-resonance interaction), 而后者又属于较强的同类微扰 (通常该类微扰强度大于  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) [18]. 图 1 中  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13$ ) 态的  $J' = 3-6$  信号强度相对较弱, 是由于该态还与其他未知态发生了微扰相互作用, 而且还存在着预解离 (参见文献 [6] 中的 Table XXIX). 由图 1 的光谱峰位置数据可得到各态的能级如图 2 所示, 图中  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态与  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 14$ ) 态相同转动量子数  $J'$  的能级间距随  $J'$  值的增大而逐渐减小, 在  $J' = 8$  时达到最小值, 然后又随着  $J'$  增大而逐渐增大. 而  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 与  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13$ ) 的能级差则随着  $J'$  增大而单调递增. 由于  $F^1\Delta_2$  和  $V^1\Sigma^+$  之前存在着微扰作用, 在这里前者被归类为

近共振相互作用, 而后者则被归类为脱共振相互作用 [18,20]. 图中虚线连接发生相互作用的  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 和  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) 态的相应能级, 其粗细代表着微扰影响的程度. 图中  $J' = 8$  正是图 4 和图 5 中相对离子强度比和光谱峰偏移变化最大的位置.

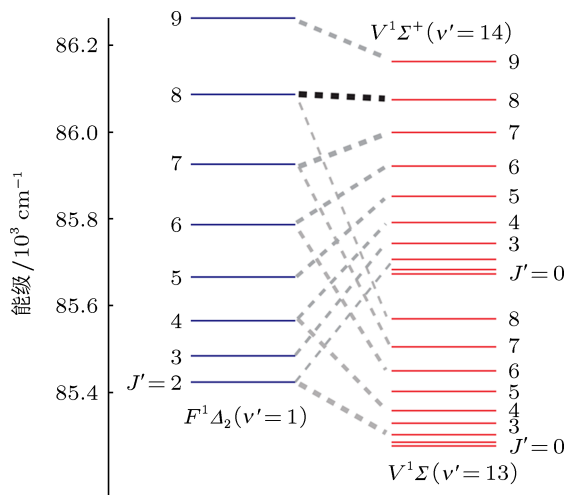


图 2  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态以及相邻  $V^1\Sigma^+$  态的两个振动态 ( $v' = 13, 14$ ) 的能级图

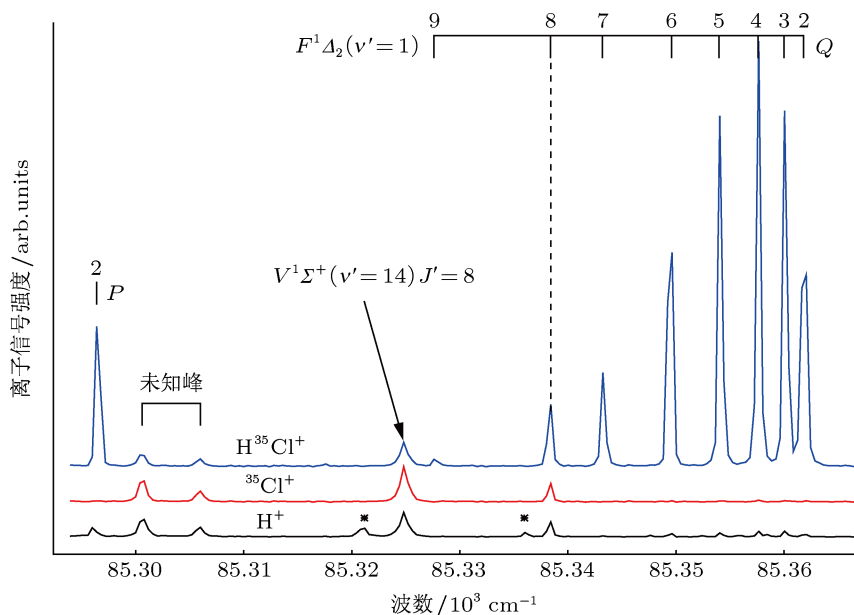


图 3  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ )  $Q$  分支质量可辨的  $(2+n)$  共振增强多光子电离光谱

图 3 给出了  $F^1\Delta_2$  态  $Q$  分支的  $\text{H}^+, {}^{35}\text{Cl}^+$  和  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  离子光谱, 同位素离子  ${}^{37}\text{Cl}^+, \text{H}^{37}\text{Cl}^+$  有着与  ${}^{35}\text{Cl}^+, \text{H}^{35}\text{Cl}^+$  类似的光谱图, 仅整体光谱峰位置偏移了几个波数, 故在此未给出.  $F^1\Delta_2$  态与许多“纯”里德堡态相类似, 多光子电离的主要产物以母离子  $\text{HCl}^+$  为主, 而原子离子信号  $\text{H}^+, \text{Cl}^+$  相对于

离子对态而言, 则非常微弱. 如图 3 中所示  $F^1\Delta_2$  态除  $J' = 8$  以外,  $\text{Cl}^+$  离子信号强度几乎可被忽略. 而  $F^1\Delta_2$   $J' = 8$  要比所有  $J' \neq 8$  强度值的平均值强约 200% (可参见图 4). 相反  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 14$ )  $J' = 8$  的  $\text{Cl}^+$  离子强度甚至超过了  $\text{HCl}^+$  的信号强度. 图中  $\text{H}^+$  离子也呈现出类似的光谱强度, 这主要是因为

其具有和  $\text{Cl}^+$  类似的解离电离渠道. 由于同位素光谱分裂的存在,  $\text{H}^+$  光谱同时包含了  $^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{37}\text{Cl}^+$  光谱峰 (图 3 中带星号的光谱峰) 对应的信息, 此推论可由图 3 中  $\text{H}^+$  光谱得到证实. 将图 3 中  $Q$  分支各  $J'$  对应的  $\text{Cl}^+$  和  $\text{HCl}^+$  离子峰进行积分, 算出相对离子信号强度比  $I(\text{Cl}^+)/I(\text{HCl}^+)$  如图 4 所示.  $F^1\Delta_2$  ( $v'=1$ )  $J'=8$  的离子强度比值相对于其他  $J' \neq 8$  的比值突然增大, 表明光谱微扰的存在. 事实上, 类似的情况也在  $V^1\Sigma^+$  ( $v'=14$ ),  $J'=8$  处发生,  $\text{HCl}^+$  离子相对于  $\text{Cl}^+$  离子信号比也有相应的增强 [27]. 图 2 中能级间距最小的  $J'=8$  能级却有着最大的光谱峰位置偏移量  $\Delta\nu = 2.6 \text{ cm}^{-1}$  (如图 5 所示), 同样说明了  $F^1\Delta_2$  ( $v'=1$ ) 必定与  $V^1\Sigma^+$  态发生了近共振相互作用. 尽管从严格的微扰选择定则上来说  $F^1\Delta_2$  态和  $V^1\Sigma^+$  态之间的微扰是禁戒的, 然而实验结果又呈现出明显的微扰特性. 从而也间接说明了  $F^1\Delta_2$  态不应是“纯的”  $\Omega = 2$  态, 而同时也含有  $\Omega < 2$  成分的推论 [22].

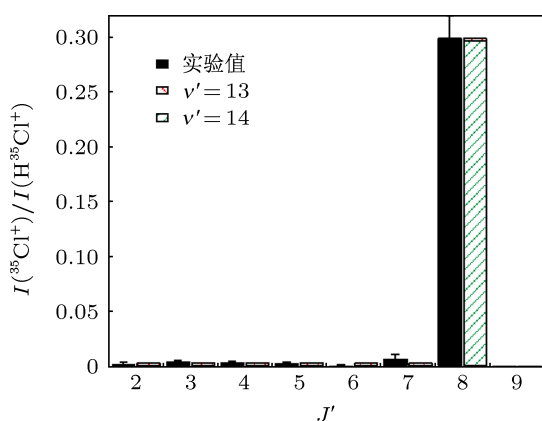


图 4 相对离子信号强度比的实验值和计算值的比较

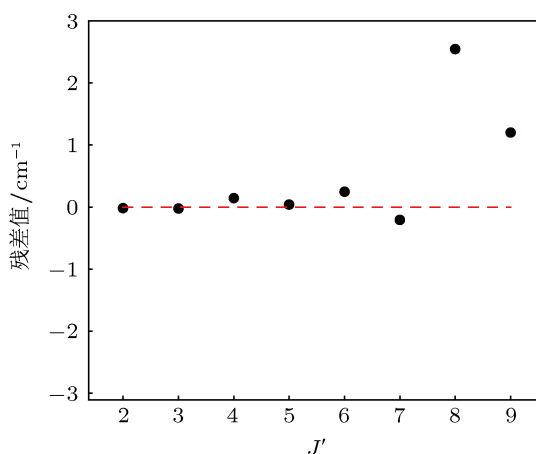


图 5  $F^1\Delta_2$  ( $v'=1$ ) 态的实验光谱峰与未微扰谱峰的位置残差

### 3.2 光解离电离通道

关于  $\text{HCl}$  分子的多光子解离电离通道, 已经有相关文献做了详细的讨论 [20,28,30,31]. 这里只对涉及  $F^1\Delta_2$  里德堡态及其  $V^1\Sigma^+$  离子对态的相关过程进行归纳与总结, 旨在分析图 3—5 所观察到的微扰现象, 以及为相对离子信号强度比分析模型的建立提供必要依据. 表达式 (1)—(4) 和 (5)—(8) 分别给出了  $\text{HCl}$  分子从基态经双光子激发至  $F^1\Delta_2$  和  $V^1\Sigma^+$  中间态后的主要光解离和光电离过程. 表达式 (1) 表示处在  $F^1\Delta_2$  里德堡激发态的分子吸收第 3 个光子直接电离, 形成  $\text{HCl}^+$  分子离子和电子. 然后通过过程 (2) 式, 即母离子吸收第 4 个光子激发到排斥离子态 ( $2^2\Pi$ ) 而解离形成  $\text{H}^+$  原子离子和中性  $\text{Cl}$  原子. 当然处在  $F^1\Delta_2$  激发态的分子也有可能通过通道 (3) 式预解离形成  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}(^2P_{1/2})$  和  $\text{Cl}^*(^2P_{3/2})$  中性原子, 随后  $\text{Cl}$  原子吸收 3 个光子共振激发电离形成  $\text{Cl}^+$ . 另一种解离是发生在激发态  $\text{HCl}$  分子吸收第 3 个光子被激发到超高解离态之后, 通过表达式 (4) 而被解离成中性的  $\text{H}$  原子和激发态  $\text{Cl}(4s)$  原子, 其中激发态的  $\text{Cl}(4s)$  原子吸收第 4 个光子被直接电离形成  $\text{Cl}^+$  离子. 根据图 6  $\text{HCl}$  的势能曲线分析和以往的经验 [26], 由于里德堡态原子核间距较小, 接着吸收第 3 个光子仍然无法垂直跃迁达到高解离态, 故形成的原子离子较少, 其主要的解离电离产物为  $\text{HCl}^+$  分子离子. 换言之,  $\text{HCl}^+$  离子的产生很大程度代表了里德堡态的贡献.

(5)—(8) 式给出了离子对态  $V^1\Sigma^+$  的类似光解离电离过程, 但与里德堡态  $F^1\Delta_2$  不同的是,  $V^1\Sigma^+$  态有着较大的核间距 (见图 6), 并且由于与  $E^1\Sigma^+$  态有着完全相同的对称属性, 在绝热表象描述下它们的势能曲线将避免交叉 (avoided crossing) 而形成具有双势阱结构的势能曲线, 有时也被称作  $B^1\Sigma^+$  态 [16,31,32]. (5) 式表示了处于激发态  $V^1\Sigma^+$  态的  $\text{HCl}$  分子被第 3 个光子激发电离形成  $\text{HCl}^+$ , 但由于  $V^1\Sigma^+$  态有着较大的核间距, 垂直激发电离的概率较小, 由此通道形成的  $\text{HCl}^+$  较少, 可被忽略. 同时由于过程 (6) 式是基于过程 (5) 式, 故此过程也可被忽略. 需要注意的是通道 (7) 式由于得益于  $V^1\Sigma^+$  态有较大的核间距, 所以吸收单光子能够垂直激发至高排斥态形成  $\text{H}$  和  $\text{Cl}^*(4s)$  的概率较大, 通过该通道可形成大量的  $\text{Cl}^+$  离子 [30], 类似的通过 (8) 式吸收单光子而解离形成  $\text{H}^*$  ( $n=2$ ) 和  $\text{Cl}(^2P_{1/2})$ , 接着电离形成  $\text{H}^+$ . 同样根据势能曲线分析, 通过离子对态  $V^1\Sigma^+$  光解离电离的产物以  $\text{H}^+$

和  $\text{Cl}^+$  为主. 与  $\text{HCl}^+$  离子的形成主要来自里德堡态的电离相对应,  $\text{Cl}^+$  离子的形成则充分说明了离子对态的贡献. 这是下文采用相对离子信号比分析的重要依据. 但需注意的是, 尽管直接从离子对态  $V^1\Sigma^+$  态直接电离形成  $\text{HCl}^+$  离子很少, 但是由于  $V^1\Sigma^+$  态与大量里德堡态如  $E^1\Sigma^+$ ,  $g^3\Sigma^+$ ,  $f^3\Delta$ ,  $j^3\Sigma^-$  等 [18,19,26] 有较强的相互作用而形成态间混合, 通过对这些里德堡态的微扰作用间接电离形成的  $\text{HCl}^+$  则不可忽略. 图 6 描绘了主要的光解离和光电离过程以及相应的离子产物.

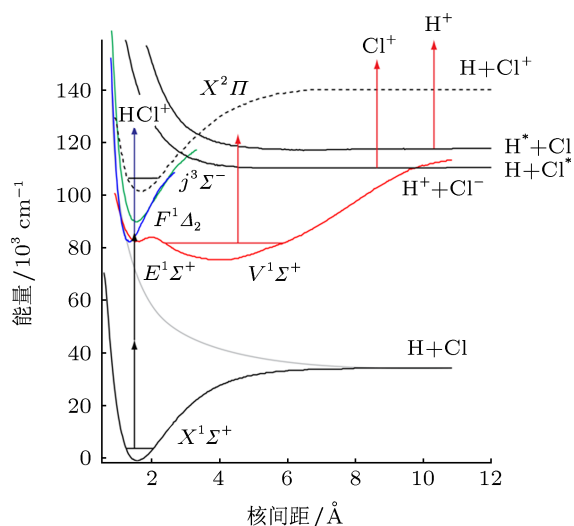
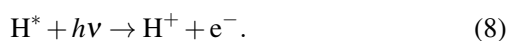
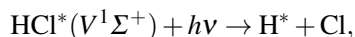
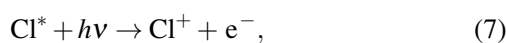
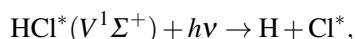
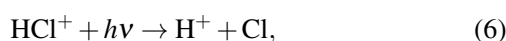
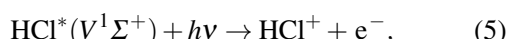
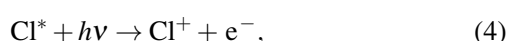
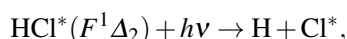
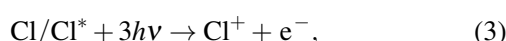
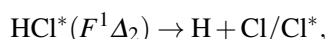
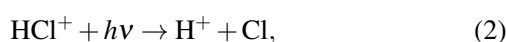
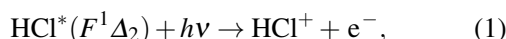


图 6 HCl 分子的势能曲线与双光子共振电离离解渠道

### 3.3 相对离子信号强度比

基于以上光解离电离通道的分析,  $\text{Cl}^+$  离子的产生具备离子对态贡献的特征, 而  $\text{HCl}^+$  的形成则

表明里德堡态的主要贡献. 为了便于定量研究, 我们采用相对离子信号强度比  $I(\text{Cl}^+)/I(\text{HCl}^+)$ , 作为分析并反映里德堡态与离子对态混合的重要指标. 该比值不仅表示了里德堡态与离子对态间的混合程度, 而且也揭示了态-态间相互作用的强度. 需要注意的是所研究的里德堡态也有可能受其他里德堡态微扰作用而共同产生  $\text{HCl}^+$  离子, 但这些里德堡态对  $\text{Cl}^+$  离子信号的贡献却可被忽略, 所以图 3 中  $F^1\Delta_2$  态中  $\text{HCl}^+$  离子信号强度已经包含了可能与其他里德堡态作用而产生的微量  $\text{HCl}^+$  离子, 而  $\text{Cl}^+$  离子信号仅主要反映  $F^1\Delta_2$  态通过离子对态作用产生的结果. 因此当里德堡态中耦合的离子对态成分增加时, 离子信号比  $I(\text{Cl}^+)/I(\text{HCl}^+)$  就会明显增强. 在文献 [26, 27] 中, 已讨论了里德堡态仅受单一离子对态振动态微扰的二能级分析模型. 这里将其优化成三能级相互作用模型形式, 如 (9) 式所示, 更详细的阐述可见文献 [18].

$$\frac{I(\text{Cl}^+)}{I(\text{HCl}^+)} = \alpha_{\text{H}} \frac{[\gamma_{\text{H}} + c_{2\text{H}}^2(1 - \gamma_{\text{H}})]}{(1 - c_{2\text{H}}^2)} + \alpha_{\text{L}} \frac{[\gamma_{\text{L}} + c_{2\text{L}}^2(1 - \gamma_{\text{L}})]}{(1 - c_{2\text{L}}^2)}, \quad (9)$$

式中  $c_{2I}^2$  ( $I = \text{H}, \text{L}$ ) 是离子对态  $V_I$  ( $I = \text{H}, \text{L}$ ) 高低两个振动态对在混合态中所占的相对比例 [26], 它是相同  $J'$  值的里德堡态和离子对态转动能级间距与微扰强度的函数.  $\alpha_I$ ,  $I = \text{H}, \text{L}$  是与激光能量和共振激发电离光子数相关的系数. 假设实验中激光能量稳定, 故令  $\alpha_{\text{H}}$  与  $\alpha_{\text{L}}$  近似相等. 式中的  $\gamma_I$ ,  $I = \text{H}, \text{L}$  值通常较小, 但却是反映里德堡态解离的重要参数. 这里同样设  $\gamma_{\text{H}} = \gamma_{\text{L}}$ . 由于  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 异类微扰相互作用很小, 且与高低振动态隔得很近, 拟合时令来自高低振动态的微扰强度近似相等, 即  $W_{\text{H}} = W_{\text{L}}$ . 用于计算的能级间距已列在表 1 中 ( $\Delta E_{\text{F-L}}$ ,  $\Delta E_{\text{H-F}}$ , 分别表示  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态与  $V^1\Sigma^+$  态的  $v' = 13$  和  $v' = 14$  之间的能级差), 拟合后的离子信号比值和实验值如图 4 所示, 计算的离子信号比分别来自  $v' = 13, 14$  态的微扰贡献, 除  $J' = 8$  以外的离子信号比值均近似等于零. 说明这些  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态转动能级波函数中来自离子对态的比例非常小 (见表 1,  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态中混合的离子对态的比例  $C_{\text{L}}^2 + C_{\text{H}}^2$ ), 表明这些  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态转动态几乎可代表“纯”里德堡态的所有特性, 而  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ )  $J' = 8$  的波函数中离子对态成分超过了 20%. 计算得到的微扰强度和解离常数  $\gamma$  见表 3. 其中  $W_{\text{H}}' = W_{\text{L}}' = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ , 与之前只考虑  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 14$ ) 微扰作用

时的  $W' = 0.65 \text{ cm}^{-1}$  略小了些 [27]. 说明在仅考虑  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 14$ ) 的微扰, 忽略其  $v' = 13$  影响的情况下, 会将该态的微扰附加到  $v' = 14$  态上, 从而高估了来自该态的近共振相互作用影响. 有意义的是非零的  $\gamma$  值 ( $\gamma = 0.025$ ), 证实了 Liyanage 等的  $F^1\Delta$  态存在预解离的推论. 预解离过程为  $F^1\Delta$  态与束缚态  $C^1\Pi$  和  $b^3\Pi$  通过  $L$  脱耦合、自旋轨道微扰作用, 而后者则与解离态如  $A^1\Pi$  态通过电子态、自旋轨道微扰作用后发生解离. 根据我们之前的研究, 另一种可能的间接解离通道是  $F^1\Delta$  态与  $V^1\Sigma^+$  态作用, 而  $V^1\Sigma^+$  态又与  $E^1\Sigma^+$  有很强的同类微扰作用, 后者又可与解离态  $t^3\Sigma^+$  发生自旋轨道作用而发生解离, 尽管  $F^1\Delta$  态和  $t^3\Sigma^+$  态之间直接的相互作用是严格禁戒的.

表 1  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态与离子对态  $V^1\Sigma^+$  相邻的高低振动态 ( $v' = 13, 14$ ) 同  $J'$  能级差, 微扰强度以及  $F^1\Delta_2$  态与  $V^1\Sigma^+$  态的混占比

| $J'$ | $\Delta E_{F,L}/\text{cm}^{-1}$ | $\Delta E_{H,F}/\text{cm}^{-1}$ | $W_L = W_H/\text{cm}^{-1}$ | $C_F^2/\%$ | $C_L^2 + C_H^2/\%$ |
|------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|------------|--------------------|
| 2    | 121                             | 283.2                           | 1.47                       | 99.98      | 0.02               |
| 3    | 155.4                           | 259                             | 2.08                       | 99.97      | 0.03               |
| 4    | 207.6                           | 226.2                           | 2.68                       | 99.97      | 0.03               |
| 5    | 263.6                           | 185.5                           | 3.29                       | 99.95      | 0.05               |
| 6    | 336.9                           | 135.1                           | 3.89                       | 99.9       | 0.1                |
| 7    | 420.3                           | 73.7                            | 4.49                       | 99.62      | 0.38               |
| 8    | 517.3                           | -12.7                           | 5.09                       | 79.88      | 20.12              |

### 3.4 光谱峰偏移

对于光谱线位置偏移, 可采取解微扰 (deperturbation)<sup>[32,33]</sup> 的方法进行拟合分析. 该方法通过构建有效哈密顿量, 对角化有效哈密顿矩阵元 (见表 2), 经最小二乘法拟合实验观察的光谱峰值<sup>[18,32,33]</sup>, 从而得到微扰强度值、未微扰能级带头  $v_0$  以及转动常数  $B'_v$  等. 表 2 中对角矩阵元为非绝热零阶哈密顿量的本征值, 即各态的未微扰能级, 这里忽略了自旋轨道耦合哈密顿分量. 矩阵元上标 0 表示为未微扰, 下标  $F, V13, V14$  分别表示  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 和  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) 态. 非对角矩阵元则为态-态微扰, 用  $W$  表示. 下标  $H, L$  分别表示该微扰来自离子对态的高低两个振动态. 由于  $F^1\Delta_2$  态与  $V^1\Sigma^+$  态发生异类微扰 ( $\Delta\Omega \neq 0$ ) 相互作用, 微扰强度  $W$  可由 (10) 式得出,

$$W = W' \sqrt{J'(J'+1)}, \quad (10)$$

其中  $W'$  为常数,  $J'$  为转动量子数.

表 2 有效哈密顿量矩阵元

|                            | $F^1\Delta_2$ ( $v' = 1$ ) | $V$ ( $v' = 13$ ) | $V$ ( $v' = 14$ ) |
|----------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|
| $F^1\Delta_2$ ( $v' = 1$ ) | $E_F^0$                    | $W_L$             | $W_H$             |
| $V$ ( $v' = 13$ )          | $W_L$                      | $E_{V13}^0$       |                   |
| $V$ ( $v' = 14$ )          | $W_H$                      |                   | $E_{V14}^0$       |

表 3 两种方法计算的结果 (除  $\alpha, \gamma$  外, 其他单位均为  $\text{cm}^{-1}$ )

| 数据对象               | 离子信号强度   | 光谱峰位置 |
|--------------------|----------|-------|
| 方法                 | 离子信号强度比法 | 解微扰法  |
| $v_0$              |          | 85363 |
| $B'_v$             | —        | 10.18 |
| $D'_v \times 10^3$ | —        | 2.2   |
| $\alpha$           | 0.07     | —     |
| $\gamma$           | 0.025    | —     |
| $W'_L$             | 0.6      | 0.9   |
| $W'_H$             | 0.6      | 0.9   |

表 2 中对角矩阵元均可表示成以下通式:

$$E^0 = v_0 + B'_v J'(J'+1) - D'_v J'^2(J'+1)^2, \quad (11)$$

(11) 式中  $J'$  为转动量子数,  $v_0$  表示带头,  $B'_v$  表示转动常数,  $D'_v$  表示离心畸变常数. 为了减少待定的光谱参数, 获得更精准的拟合结果, 类似于之前的近似, 我们同样令  $W_H = W_L$ . 另外, 一组好的、合理的猜测初始值, 对于解微扰拟合计算也很重要, 不仅会加快拟合收敛的速度, 而且还能保证得到更加准确的结果. 由于  $F^1\Delta_2$  所受的微扰较小且拥有与分子以及母分子离子基态类似的核间距, 故其转动常数初始猜测值约为  $10 \text{ cm}^{-1}$ , 离心畸变系数近似为零. 微扰强度的初始猜测值比照离子强度比的计算结果, 设为  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ . 通过光谱解微扰所得的去除微扰后的光谱参数列于表 3 中, 通过对三个振动态的光谱峰位置的拟合获得的微扰强度值为  $0.9 \text{ cm}^{-1}$ , 稍大于相对离子信号强度分析所得的结果  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ . 这主要是因为在此计算中我们忽略了其他里德堡束缚态如  $f^3\Delta_2, g^3\Sigma^-, C^1\Pi$  等态对  $F^1\Delta_2$  态光谱峰位置的影响. 如前所述, 这些里德堡态对  $F^1\Delta_2$  态相对离子信号的比值并无显著影响, 但对  $F^1\Delta_2$  态能级偏移的影响却是不容忽视的. 所以尽管我们已经考虑  $F^1\Delta_2$  受  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) 态微扰的三能级模型, 但忽略了其他里德堡态的影响, 而高估了  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) 态所带来的微扰强度. 所以为了得到更加准确的各态微扰强度值, 需要考

虑更多的里德堡微扰态, 将其能级带入哈密顿矩阵中, 进行解微扰拟合计算.

## 4 结论

本文记录了 HCl 分子  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 里德堡态以及  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) 离子对态的双光子共振电离光谱, 其中,  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ )  $J' = 8$  的相对离子信号强度比  $I(\text{Cl}^+)/I(\text{HCl}^+)$  增幅约为 200%, 光谱峰位置偏移  $2.6 \text{ cm}^{-1}$ , 呈现出明显的近共振相互作用特性. 文中阐述了  $F^1\Delta_2$  里德堡态与  $V^1\Sigma^+$  离子对态的各光致碎片光解离、电离形成机制. 对  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ )

态主要受  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) 的脱共振与近共振相互作用所造成的相对离子强度异常以及转动谱线位置偏移, 分别采用了三能级相互作用模型的相对离子信号强度比法与解微扰法进行了定量分析. 研究结果不仅证明了  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) 态预解离通道的存在, 而且还表明该态的双光子共振电离的原子离子产物 ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ) 主要是受离子对态微扰作用的结果, 而其光谱峰位置则受离子对态和其他里德堡态共同作用的影响. 此外计算结果也说明了相对离子信号强度比法与解微扰法是分析类似的光谱微扰、态间相互作用以及光解离电离过程的有效分析工具.

- [1] Price W C 1938 *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **167** 216
- [2] Ginter D S, Ginter M L 1981 *J. Mol. Spectrosc.* **90** 177
- [3] Tilford S G, Ginter M L 1971 *J. Mol. Spectrosc.* **40** 568
- [4] Nee J B, Suto M, Lee L C 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 719
- [5] Green D S, Wallace S C 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 5857
- [6] Green D S, Bickel G A, Wallace S C 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **150** 388
- [7] Green D S, Bickel G A, Wallace S C 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **150** 354
- [8] Green D S, Bickel G A, Wallace S C 1991 *J. Mol. Spectrosc.* **150** 303
- [9] Wang H S, Kvaran Á 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 1543 (in Chinese)  
[王华胜, Kvaran Ágúst 2007 物理化学学报 **23** 1543]
- [10] Wang K, McKay V 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 8718
- [11] Maul C, Chichinin A I, Gericke K H 2011 *J. Atom. Mol. Opt. Phys.* **2011** 410108
- [12] Pitarch-Ruiz J, Merás A S D, Sánchez-Maí J 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 3275
- [13] van Dishoeck E F, van Hemert M C, Dalgarno A 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 3693
- [14] Singleton L, Brint P 1997 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** 21
- [15] Li Y, Bludsky O, Hirsch G, Buenker R J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 260
- [16] Lefebvre-Brion H, Liebermann H P, Vázquez G J 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 204104
- [17] Lu G H, Sun W G, Feng H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1758 (in Chinese)  
[鲁光辉, 孙卫国, 冯颢 2004 物理学报 **53** 1758]
- [18] Long J M, Wang H S, Kvaran A 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 044308
- [19] Matthísson K, Long J, Wang H, Kvaran Á 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 164302
- [20] Long J M, Hróðmarsson H R, Wang H S, Kvaran Á 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 214315
- [21] Long J M, Wang H S, Kvaran Á 2012 *J. Mol. Spectrosc.* **282** 20
- [22] Xie Y J, Reilly P T A, Chilukuri S, Gordon R J 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 854
- [23] Liyanage R, Reilly P T A, Yang Y A, Gordon R J 1993 *Chem. Phys. Lett.* **216** 544
- [24] Alexander M H, Li X, Liyanage R, Gordon R J 1998 *Chem. Phys.* **231** 331
- [25] Kvaran Á, Wang H S, Logadóttir Á 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 10811
- [26] Kvaran Á, Matthiasson K, Wang H S 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 044324
- [27] Kvaran Á, Wang H S, Matthiasson K, Bodi A, Jonsson E 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 164313
- [28] Kauczok S, Maul C, Chichinin A I, Gericke K H 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 024301
- [29] Wang Z, Zhang L M, Wang F, Li J, Yu S Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3027 (in Chinese) [王仲, 张立敏, 王峰, 李江, 俞书勤 2003 物理学报 **52** 3027]
- [30] Romanescu C, Manzhos S, Boldovsky D, Clarke J, Looock H P 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 767
- [31] Chichinin A I, Maul C, Gericke K H 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 224324
- [32] Lefebvre-Brion H, Field R W 2004 *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules* (Amsterdam: Elsevier Academic Press)
- [33] Liyanage R, Gordon R J, Field R W 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 8374

# Resonance enhanced multiphoton ionization spectra of HCl: analysis of $F^1\Delta_2$ spectral perturbation\*

Long Jing-Ming<sup>†</sup> Wang Hua-Sheng Kvaran Ágúst

(Science Institute, University of Iceland, Reykjavik 107, Iceland)

(Received 15 April 2013; revised manuscript received 3 May 2013)

## Abstract

Spectra of  $H^+$ ,  $^{35}Cl^+$ ,  $H^{35}Cl^+$  and their isotopologues, due to resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) of HCl via the  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) Rydberg and  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) ion-pair states are recorded in a range of 84800–85700  $cm^{-1}$ . Perturbation effects indicate the resonance interaction between the  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) and  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 14$ ) states. An improved model for analyzing relative signal intensity of spectrum, based on state interaction and photofragmentation process, is used to analyze the  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) spectral data. Interaction strength ( $W' = 0.6 cm^{-1}$ ) and a predissociation parameter ( $\gamma = 0.025$ ) are derived. Comparable interaction strength and unperturbed spectroscopic parameters are derived from the deperturbation analysis of line positions for the  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) and  $V^1\Sigma^+$  ( $v' = 13, 14$ ) spectra. The study indicates that the formation of the  $H^+$  and  $Cl^+$  ions via two-photon resonance excitation of  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) state is associated with the state interaction. An indication of the line-shift of  $F^1\Delta_2$  ( $v' = 1$ ) state spectrum due to Rydberg-to-Rydberg state interaction is also found. The nonzero  $\gamma$  value suggests that the predissociation of the  $F^1\Delta_2$  state is important.

**Keywords:** photodissociation and ionization, Rydberg state, ion-pair state, spectral perturbation

**PACS:** 33.70.Fd, 33.70.Jg, 33.80.Rv, 31.70.-f

**DOI:** 10.7498/aps.62.163302

\* Project supported by Icelandic Science Foundation (Grant No. 090046023) and the Research Fund of University of Iceland.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jingminglong@gmail.com