

碘分子单频及双频多光子光谱^{*}

张连水 李云静 李晓菁 傅广生

(河北大学物理系, 保定 071002)

(1996 年 9 月 16 日收到; 1997 年 3 月 14 日收到修改稿)

采用多光子离化谱和荧光激发谱技术, 对碘分子单频和双频五光子离化谱和三光子荧光谱进行了研究和标识. 对 OODR 五光子离化谱中一组间隔为 72 cm^{-1} 的振动序列进行了归属, 并确定了其激发、发射和离化通道.

PACC: 3380K

1 引 言

卤素分子的光谱与结构研究一直是人们十分感兴趣的课题, 已有很多报道^[1-3]. 对于碘分子, 尤其对于与 $\text{I}^-(^1\text{S}) + \text{I}^+(^3\text{P}, ^1\text{D}, ^1\text{S})$ 组合相关的三组离子对态感兴趣. 但由于态与态之间的相互作用的复杂性, 人们对它们的特性了解得不多, 尚需作大量研究.

研究表明碘分子各离子对态核间距 R_e 和振动频率 ω_e 间相差不多, 其典型值为 $\omega_e = 100\text{ cm}^{-1}$, $R_e = 0.36\text{ nm}$; 而基态则为 $\omega_e = 214\text{ cm}^{-1}$, $R_e = 0.26\text{ nm}$ ^[4]. 由于离子对态的核间距较基态大得多, 单步激发受到 Frank-Condon 因子限制, 因此双共振多光子离化技术在研究高激发态时受到普遍重视^[4-6]. 本文的工作是利用单、双频的光学双共振多光子离化技术, 结合荧光激发谱技术, 对碘分子的五光子离化谱和三光子荧光激发谱进行了仔细的研究和标识, 确定了 I_2 的五光子激发、发射和离化通道.

2 实验装置与方法

图 1 为实验装置示意图. 实验用调 Q YAG(电子工业部第 11 研究所生产)二倍频激光 532 nm 抽运可调谐染料激光器(美国 Molelectron DL-II 型), 染料选用 R6G($565\text{--}595\text{ nm}$), 线宽在 580 nm 处为 0.008 nm (未用腔内标准具), 单脉冲能量最大为 6 mJ 、重复频率为 5 Hz 、脉冲宽度为 14 ns . 染料激光和 YAG 二倍频激光分别经 $f = 13\text{ cm}$ 的透镜相向聚焦于反应室内一对相距 1 cm 的环板电极中间, 焦点重合, 焦斑直径约为 0.1 mm . 实验中加 40 V 左右负偏压. 多光子离化产生的电子和离子由环板电极收集后进入放大倍率为 20 的放大器; 同时用一光电倍增管接收经滤波片(中心波长为 340 nm , 带宽为 7.5 nm)的荧光. 离化和荧光信号同时进入 Boxcar(美国 SRS 232/235)后输入 486 计算机, 由计算机

^{*} 河北省自然科学基金资助的课题.

控制采集并进行数据处理. 为便于观察, 两路信号同时由 SR37 型示波器监测. 反应室真空度为 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 实验样品室温下碘的饱和蒸汽压约为 37.84 Pa .

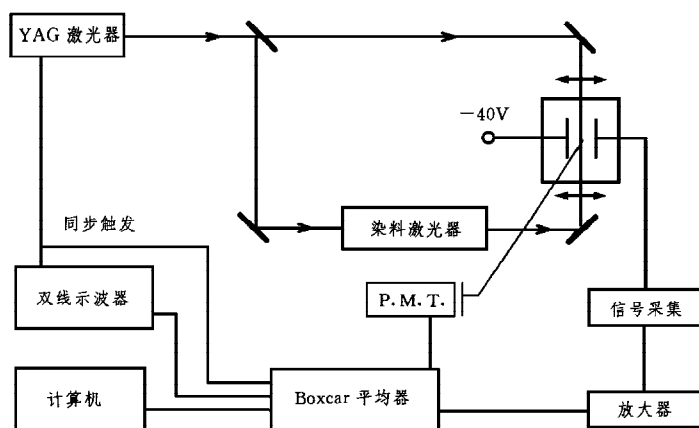


图 1 实验装置示意图

3 实验结果与讨论

3.1 等频五光子离子化谱和三光子荧光激发谱

遮挡 YAG 532 nm 激光的入射窗口, 连续调谐染料激光的波长, 得到碘分子的等频五光子离子化谱和三光子荧光激发谱. 图 2 为一典型的离子化谱和荧光激发谱. 对比图 2(a) 和 (b) 可清楚地看到, 在荧光信号增强或减弱时, 离子化信号也随之增强或减弱, 说明激发过程存在着强的中间共振能级的增强效应.

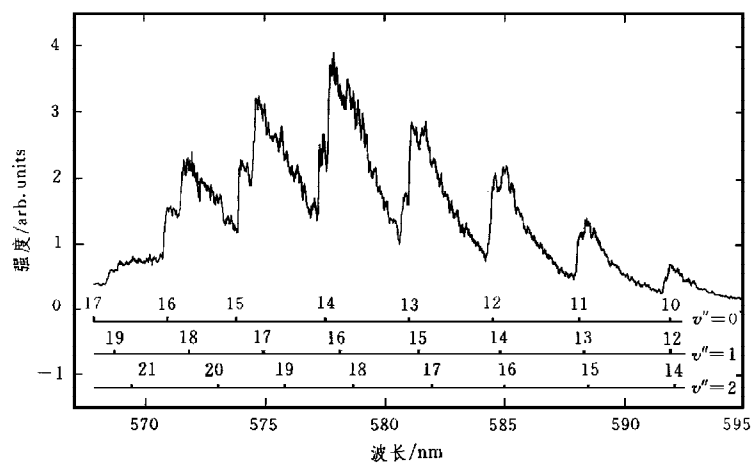
I_2 是重分子, 按照麦克斯韦-玻耳兹曼分布, 室温下, I_2 基电子态布居: $v=0, 65\%$; $v=1, 23\%$; $v=2, 8\%$. 结合 I_2 能级图(图 3) 可以看到, 在染料调谐范围(565—595 nm) 内, 单个激光光子恰好与 I_2 的 $\text{B}\Pi 0_u^+ \leftarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$ 跃迁发生共振. 根据文献[7]的结果, 对图 2(a) 进行标识, 发现荧光激发谱清楚地表现为 $\text{B}\Pi 0_u^+$ 的特性. 这说明, $\text{B}\Pi 0_u^+$ 态为多光子激发过程中的第一共振激发态并强烈地增强激发过程.

表 1 为 ($v'=10-21, v''=0-2$) $\text{B}\Pi 0_u^+ \leftarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$ 跃迁实验值与理论值比较. 在实验误差范围内, 两者很好地符合.

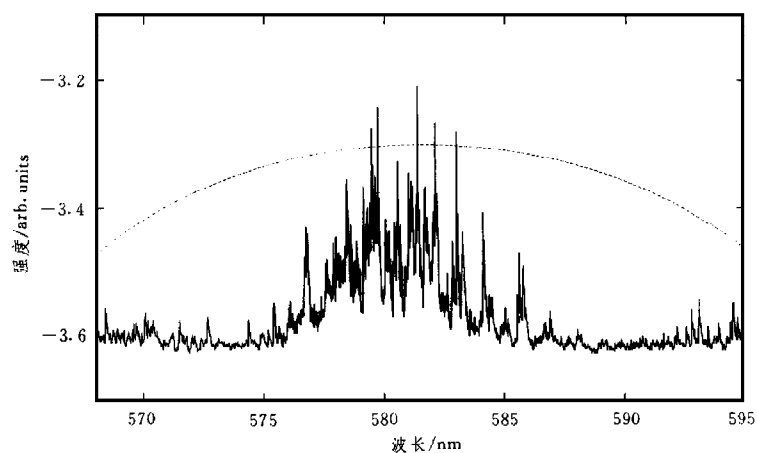
I_2 离子化能约为 $75\,000 \text{ cm}^{-1}$, 在 R6G 波长范围内需用五个光子才能离子化. 根据理论分析和实验结果, 碘分子由 $\text{X}^1\Sigma_g^+$ 态吸收一个光子跃迁到 $\text{B}\Pi 0_u^+$ 后, 再吸收两个光子被激发至 $51\,500 \text{ cm}^{-1}$ 区域的电子态上. 注意到碘分子的耦合属于洪特情况(c), 单光子和双光子跃迁选择定则如下:

单光子跃迁:

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= 0, \pm 1, \\ \Delta J &= 0, \pm 1, \\ \Delta J &\neq 0, \quad (\Omega'' = 0 - \Omega' = 0). \end{aligned} \quad (1)$$



(a) 等频三光子荧光激发谱



(b) 等频五光子离化谱

图 2 典型的荧光激发谱和离化谱 (b)中虚线为 R6G 激光输出线型

双光子跃迁:

$$\begin{aligned}
 \Delta\Omega &= 0, \pm 1, \pm 2, \\
 \Sigma^+ &\rightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \rightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-, \\
 g &\rightarrow g, u \rightarrow u, g \rightarrow u, \\
 \Delta J &= \begin{cases} 0, \pm 1, \pm 2, & (1-0^+, 2-0^+), \\ 0, \pm 2, & (0^+ \rightarrow 0^+). \end{cases}
 \end{aligned} \quad (2)$$

由此可见,碘分子由基态 $X^1\Sigma_g^+$ 吸收一个光子激发至 $B\Pi O_u^+$ 态后再吸收两个光子可跃迁到 $O_u^+, 1u$ 和 $2u$ 对称性的态上,对其他态的跃迁是禁戒的。

为进一步确定上能级离子对态,我们进行了仔细的转动分辨光谱的测量,如图 4 所

示.从图中可以看出,在一个振动带中只有三个转动支存在,由选择定则(2)式,若是 $0^+ \rightarrow 0^+$ 跃迁,则只有O,Q,S三支,而若是 $1 \rightarrow 0^+$ 或 $2 \rightarrow 0^+$ 跃迁,则O,P,Q,R,S五支均应发生.因此,可以明确碘分子吸收一个光子跃迁到 $B\Pi 0_u^+$ 态后,再吸收两个光子被激发到对称性为 0_u^+ 的离子对态上.

表 1 $B\Pi 0_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁数据

$\begin{matrix} v'' \\ E_{v''v'} \\ v' \end{matrix}$	0(理论值/ cm^{-1}) ^[7]	0(实验值/ cm^{-1})	1(实验值/ cm^{-1})	2(实验值/ cm^{-1})
10	16894.7443	16893.6624		
11	17002.6565	17001.4041		
12	17108.8275	17107.4077	16894.7453	
13	17213.2364	17211.6554	16998.13	
14	17315.8600	17314.129	17108.828	16889.039
15	17416.6768	17414.8107	17199.862	16989.467
16	17515.6645	17513.6823	17298.045	17088.175
17	17612.7997	17610.726	17393.9657	17179.443
18			17488.5206	17273.5387
19			17581.1358	17365.6409
20				17455.7242
21				17543.7636

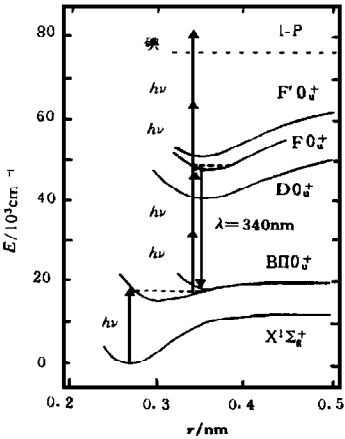


图 3 I₂ 能级图

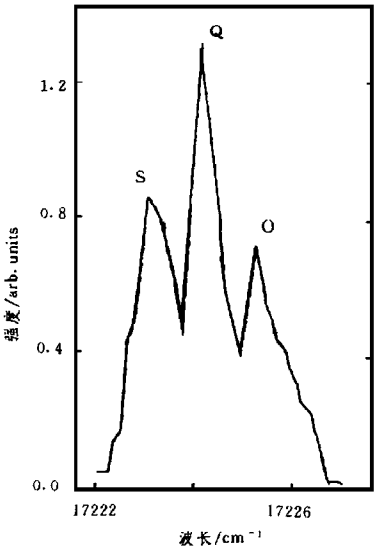


图 4 转动分辨谱

我们的实验中,单光子波长范围为565—595 nm,对应三光子能量为53 097—50 420 cm^{-1} ,在此能量区域 0_u^+ 离子对态只有三个, $D0_u^+$, $F0_u^+$, $F'0_u^+$,三个离子对态的光

谱参数列于表 2.

表 2 $D0_u^+$, $F0_u^+$, $F'0_u^+$ 态光谱参数^[4-6]

态	R_e/nm	T_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$
$D0_u^+$	0.356—0.360	41028.604	95.0196	0.11
$F0_u^+$	0.358—3.73	47217.353	96.313	0.41
$F'0_u^+$	0.3485	51706.237	131.0	0.516

图 5 为多光子离化谱,扫速为 2nm/min. 由此可见,在实验波长范围内存在大量的强离化线,除了 Takashi 等标识的几条外^[6],还有许多未曾报道过的离化线.

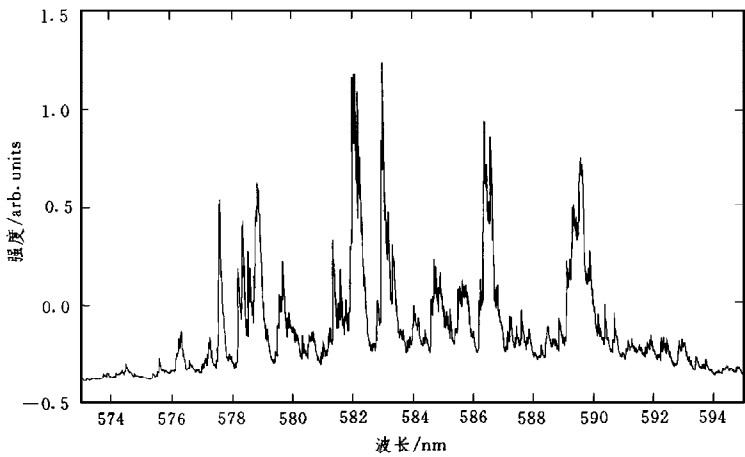


图 5 等频五光子离化谱

根据电子-振转跃迁公式^[8]

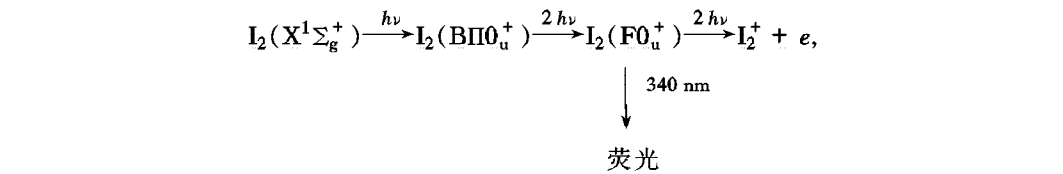
$$T_{v,J}^s = T_e + \omega_e(v + 1/2) - \omega_e \chi_e(v + 1/2)^2 + B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2, \quad (3)$$

此处 ω_e , $\omega_e \chi_e$, v 分别为 S 态的振动常数、非简谐常数、振动量子数; B_v , D_v 为转动常数; T_e 为 S 态与基电子态最小能量值之差. 计算 $0_u^+ \leftarrow B\Pi 0_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁的各支的波数,并据此对多光子离化谱中的强离化线加以标识,结果列于表 3 中.

由表 3 可见, $F'0_u^+$ 离化线只有很少几条,且只在短波频率处,而 $F0_u^+$ 离化线在整个频率范围内均出现.注意到 340 nm 荧光在 R6G 范围内均可被观测到,我们认为 340 nm 荧光 是从 $F0_u^+$ 态到位于 $B\Pi 0_u^+$ 态之上一弱束缚态的跃迁(该结果将另文讨论).

位于 $X^1\Sigma_g^+$ 态的碘分子,在 R6G 范围内,虽然有许多 $B\Pi 0_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁,但在向高激发态跃迁过程中,必须满足选择定则和频率关系: $2\nu(B\Pi 0_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+) = \nu(F0_u^+ \leftarrow B\Pi 0_u^+)$ 两个条件,通过共振增强,才会出现离化线.

通过上述分析,可初步确定 I_2 激发、发射和离化通道,



即位于基态 $\text{X}^1\Sigma_g^+$ 上的碘分子,通过共振增强跃迁到 $\text{F}0_u^+$ 态后,一部分 I_2 再吸收两个光子离化,产生离化信号,另一部分 I_2 则跃迁到低态辐射 340 nm 荧光.

表 3 I_2 多光子光谱共振能级的 v, J 值

σ/cm^{-1} ($v_2 - v_1$)	$\text{X}^1\Sigma_g^+$ (v', J)	$\text{B}\Pi 0_u^+$ (v, J)	v, J	标识
17307.62	0, 30	14, 31	1, 29	$\text{F}'0_u^+$
17337.03	1, 69	17, 68	1, 70	$\text{F}'0_u^+$
17396.44	0, 40	15, 39	3, 37	$\text{F}'0_u^+$
17390.09	1, 21	17, 22	3, 22	$\text{F}'0_u^+$
17377.7	1, 41	17, 40	14, 40	$\text{F}0_u^+$
17300.58	0, 35	14, 34	11, 36	$\text{F}0_u^+$
17301.12	0, 39	14, 40	11, 40	$\text{F}0_u^+$
17092.55	0, 35	12, 34	3, 36	$\text{F}0_u^+$
17096.93	0, 37	12, 38	3, 40	$\text{F}0_u^+$
17094.01	0, 39	12, 40	3, 38	$\text{F}0_u^+$
17193.94	1, 28	15, 27	7, 25	$\text{F}0_u^+$
16949.15	0, 75	11, 76	41, 76	$\text{F}0_u^+$
17066.48	0, 66	14, 67	47, 67	$\text{F}0_u^+$

3.2 双频光学共振多光子离化谱

为进一步确定离化通道,我们研究了 YAG 二倍频激光(532 nm)和 DYE 激光在不同时序情况下的离化谱.研究发现, YAG 二倍频激光(532 nm)比 DYE 激光超前作用于反应气体,会得到一组规则的光谱系列.图 6 为一典型的 YAG 激光超前 DYE 激光 10 ns

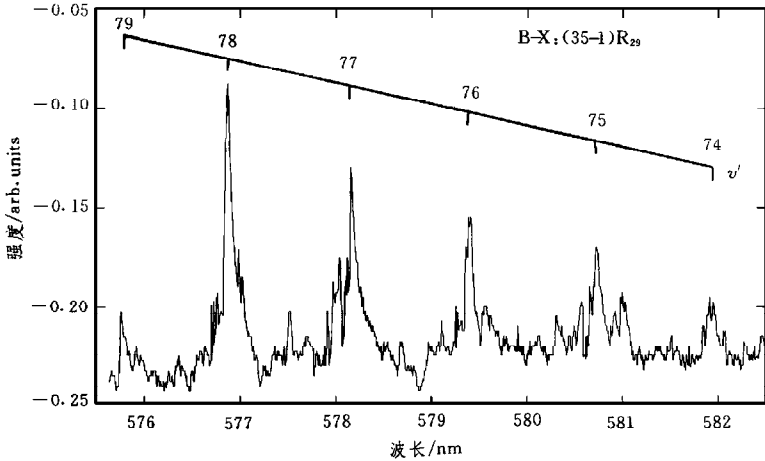
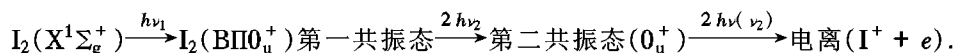


图 6 光学-光学双共振离化谱(YAG 激光超前 DYE 激光 10 ns)

作用于反应气体时得到的离化谱. 这说明当 YAG 二倍频激光超前作用于反应气体时, 532 nm 激光先使 I_2 从 $X^1\Sigma_g^+$ 态跃迁至 $B\Pi0_u^+$ 态, 在能级寿命之内, 进而被 DYE 激光激发至高位电子态, 进而离化. 若 DYE 激光比 YAG 二倍频激光超前作用于反应气体, DYE 激光先使 I_2 从 $X^1\Sigma_g^+$ 态跃迁至 $B\Pi0_u^+$ 态, 在 YAG 激光不满足共振条件时, 仅 (1+4) 过程的离化信号很弱, 淹没在噪声之中.

由以上结果可得到结论, 碘分子双频光学双共振五光子离化通道为



在三光子所到达能量区域的离子对态中, 根据单频五光子离化谱的结果, 只有 $D0_u^+$, $F0_u^+$, $F'0_u^+$ 是可能跃迁上的离子对态. 对于我们所得到的间隔 72 cm^{-1} 的振动序列的归属可以从以下两个方面进行: i) 离子对态的振动常数; ii) 与已报道的光谱数据比较.

根据表 2 所列 $D0_u^+$, $F0_u^+$, $F'0_u^+$ 三个离子对态的光谱参数, 从能级位置看, 振动序列似于 $F'0_u^+$ 态最为接近, 但 $F'0_u^+$ 振动常数 $\omega_e = 131\text{ cm}^{-1}$ 比我们的结果 72 cm^{-1} 约大一倍. 因此此序列不可能属于 $F'0_u^+$ 态. $D0_u^+$ 态所处的能量位置最低, 若归属为 $D0_u^+$ 态则只可能是 $D0_u^+$ 振动量子数较高的态. 根据文献[9], 能量到达 $53\,000\text{ cm}^{-1}$, 该态的振动间隔接近 55 cm^{-1} , 且此时 $D0_u^+$ 态分子核间距最大值已超出 $0.5\text{ nm}^{[4]}$, 它与 $B\Pi0_u^+$ 态跃迁的 F-C 因子非常小, 因此把此序列归属为 $D0_u^+$ 态也不可信. $F0_u^+$ 态振动基态位于 $47\,000\text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 100\text{ cm}^{-1}$, 到 $53\,000\text{ cm}^{-1}$ 时, 振动态的能级间隔可达到 72 cm^{-1} . 根据文献[9]给出的较大能量范围振动量子数 $v > 45$ 的拟合公式

$$\begin{aligned} T_0 = & 50\,978.65(21) + 78.944(92)(n + 1/2) - 0.082\,16(50)(n + 1/2)^2 \\ & - 3.886(52) \times 10^{-4}(n + 1/2)^3 + 1.964(12) \times 10^{-6}(n + 1/2)^4 \\ & - 3.0 \times 10^{-9}(n + 1/2)^5 + 0.019\,693J(J + 1) \\ & - 5.88(11) \times 10^{-5}(n + 1/2)J(J + 1) + 6.23(61) \times 10^{-8}(n + 1/2)^2J(J + 1) \\ & - 2.7(33) \times 10^{-9}J^2(J + 1)^2 - 3 \times 10^{-11}(n + 1/2)J^2(J + 1)^2, \\ & (n = 0-176, \quad v_F = n + 46). \end{aligned} \quad (4)$$

我们计算了 $v_F = 74-79$ 的能级位置, 并与图 6 中得到的实验数据一并列于表 4 中, 可见二者在实验误差范围内较好地符合. 因此我们认为图 6 的振动序列应为 I_2 分子 $F0_u^+$ 离子对态的 $v_F = 74-79$ 的振动能级的激发.

表 4 $F0_u^+$ (74—79) 理论计算值与实验值

v	74	75	76	77	78	79
理论值/ cm^{-1}	17187.44	17224.15	17260.42	17296.84	17333.42	17369.55
实验值/ cm^{-1}	17185.97	17224.45	17259.53	17296.31	17334.93	17368.35

注意到实验中激光线宽及转动弛豫的影响, 谱线没有严格地达到单态激发, 这导致了结果中谱线支数较多.

4 结 语

碘分子的高位离子对态非常之多,它们之间的相互作用使对谱的标识更加困难.本工作结合多种光谱技术,对 565—595 nm 范围内的等频五光子离化谱和三光子荧光激发谱进行了仔细的标识和研究,对双频光学双共振五光子离化谱中一组间隔为 72 cm^{-1} 的振动序列作了归属,最后确定了碘分子激发、发射和离化通道.对其他能量区域的高激发电子态结构和性质等尚需作进一步研究.所有这些问题的解决,对弄清碘分子的性质和结构在理论和应用上都是十分重要的.

中国科学院物理研究所徐积仁研究员对本工作提出了许多宝贵的意见,河北大学光学专业研究生刘宁宁参加了部分工作,在此一并致谢.

- [1] 傅广生等,物理论, **41**(1992), 387.
- [2] M. L. Nowlin and M. C. Heaven, *J. Chem. Phys.*, **99**(1993), 15.
- [3] A. Drian and E. Roitberg, *J. Chem. Phys.*, **100**(1994), 4335.
- [4] J. Tellinghuisen and K. S. Viswanthan, *J. Mol. Spec.*, **101**(1983), 285.
- [5] Takashi, Ishiwata *et al.*, *J. Mol. Spec.*, **119**(1986), 337.
- [6] Takashi, Ishiwata *et al.*, *J. Mol. Spec.*, **117**(1986), 89.
- [7] P. Luc., *J. Mol. Spec.*, **80**(1980), 41.
- [8] G. 赫兹堡,分子光谱与分子结构(第一卷),王鼎昌译(科学出版社,北京,1986),第 112 页.
- [9] A. K. Hoy, *Chem. Phys.*, **109**(1986), 109.

THE SINGLE AND DOUBLE FREQUENCY MULTIPHOTON SPECTRUM OF IODINE

ZHANG LIAN-SHUI LI YUN-JING LI XIAO-WEI FU GUANG-SHENG

(Department of Physics, Hebei University, Baoding 071002)

(Received 16 September 1996; revised manuscript received 14 March 1997)

ABSTRACT

Using both optical-optical double resonance multiphoton ionization spectroscopy (OODR-MPI) and fluorescence excitation spectroscopy techniques, we have measured and assigned the single and double frequency five-photon ionization spectrum as well as three-photon fluorescence excitation spectrum of iodine molecule, and identified a regular progression with a spacing of 72 cm^{-1} as the excitation of the high vibrational level in the $F0_u^+$ state. Based on the experimental results, we discussed the channel of excitation, emission and ionization of iodine molecule.

PACC: 3380K