

14—20 eV 范围内 CO 的 Rydberg 系列*

赵玉杰¹⁾²⁾ 王思胜²⁾³⁾ 单晓斌²⁾ 盛六四^{2)†} 郝立庆⁴⁾ 王振亚⁴⁾ 张杰¹⁾ 章礼华¹⁾

1) (安庆师范学院物理与电气工程学院, 安庆 246133)

2) (中国科学技术大学核科学技术学院, 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

3) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

4) (中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

(2010 年 8 月 11 日收到; 2010 年 10 月 10 日收到修改稿)

利用同步辐射和多级光电离吸收池, 在 14—20 eV (890—620 Å) 范围内测量了 CO 绝对光吸收谱, 得到了 CO 离子态的电离能. 根据 CO 绝对光吸收谱, 结合理论计算, 分别识别了收敛到 CO⁺ 三个电子态 ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$) 的 Rydberg 系列. 不仅扩充了前人识别的 Rydberg 系列和振动序列, 而且探索性地识别了收敛到 CO⁺ 基态 $X^2\Sigma^+$ ($\nu^+ = 2$ 和 3) 的 Rydberg 系列 R_x-I , 和收敛到 CO⁺ ($A^2\Pi$) 电子态的量子数 $n = 2$ (真实值等于 3) 的振动序列. 与此同时, 本文也深入讨论了 17.0—17.5 eV (730—710 Å) 范围内 CO 吸收光谱的特征.

关键词: 同步辐射, 多级光电离吸收池, Rydberg 系列, 振动序列

PACS: 32.30.Jc, 32.80.Ee, 32.20.Ni, 78.40.-q

1. 引言

大气中的 CO 分子主要由地球对流层中甲烷氧化产生, 其离子, CO⁺, 属于稳定的离子物种. CO 与 OH 自由基反应速度很快, 直接产生温室气体 CO₂. 一氧化碳、甲烷和其他碳氢化合物决定了对流层中臭氧的形成速率. 目前, 人们对于高空的 CO⁺ 与其他物种的反应了解不多. 在星际云中, 金星和火星的大气层中, CO 的光电离过程, CO 和 CO⁺ 与其他物种的反应过程比较明显^[1,2]. 在彗星中, CO 占彗星周围气体的 20%. 彗星的荧光光谱表明, CO⁺ 主要由光电离过程产生^[3]. 由于 CO 和 CO⁺ 在大气科学和天文物理学中的重要性, 人们对 CO⁺ 的电子态和 CO 的 Rydberg 态的研究十分关注.

1942—1943 年, Tanaka 等人观察到 CO 的几个 Rydberg 系列^[4]. 此后, 人们利用各种光谱技术研究 CO⁺ 的电子态和 CO Rydberg 态. 1964—1972 年, Huffman 等人^[5]、Cook 等人^[6] 和 Ogawa 等人^[7,8] 用常规吸收光谱方法研究 CO⁺ 电子态和 CO Rydberg 态, 他们大多都是利用 He 的 Hopfield 连续光源 (600—1020 Å, 12.13—20.7 eV) 来得到 CO⁺ 电子

态和 CO Rydberg 态的光谱数据 (600—900 Å, 13.77—20.7 eV). 1972 年, Ogawa 和 Ogawa^[8] 把自己的研究结果和前人的研究成果结合起来, 在 14—20 eV 能量范围内, 对收敛到 CO 离子基态 CO⁺ ($X^2\Sigma^+$), 激发态 CO⁺ ($A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$) 电子态的 Rydberg 系列和振动序列进行了整理和归类. 他们认为 R_x-I 和 TTI 是收敛到离子基态 CO⁺ ($X^2\Sigma^+$) 具有不同量子亏损的两个 Rydberg 系列, 然而, 在 CO 分子的电离阈值之上, 只识别了 R_x-I ($\nu^+ = 1, n = 8—14$)^[5,6,8] Rydberg 系列. R_x-I 系列是收敛到 CO⁺ ($A^2\Pi$) 电子态的 Rydberg 系列, 人们识别了 $n = 3—10$ 的 8 个振动序列. 他们把收敛到 CO⁺ ($B^2\Sigma^+$) 电子态的 Rydberg 系列分成 5 类: 锐线系列 (Sharp Series)、弥散系列 (Diffuse Series)、 R_B-III 系列、 R_B-IV 系列和 R_B-V 系列. 1973—1975 年, Lee 等人利用同步辐射和平板电极的双电离室, 测量了 CO 的同步辐射 VUV 绝对光吸收光谱^[9,10], 研究了 CO 的 Rydberg 系列. 他们仅在 520—730 Å 的范围内观察到光谱结构, 分辨也很差^[10]. 1987—1988 年, Leyh 等人^[11] 和 Hardis 等人^[12] 利用描述 CO⁺ 离子信号随光子能量变化的光电离效率曲线研究 CO Rydberg 系列, 前者采用同步辐射光源, 后者采用 He

* 国家自然科学基金 (批准号: 10874167, 10875126) 和中科院知识创新工程重大创新项目 (批准号: KJCX2-YW-N07) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lssheng@ustc.edu.cn

的连续光源,光谱范围为 14.0—20.0 eV. 在 Hardis 等人^[12]的研究中,他们将光谱分成 5 个区域:840—895 Å, 785—840 Å, 730—785 Å, 675—730 Å, 620—675 Å, 并利用 Ogawa 和 Ogawa^[8]的总结和分类,对这些区域的部分光谱进行了识别;对于区域 840—895 Å,基本上没有识别;对于区域 785—840 Å 和 730—785 Å,只按收敛到 $\text{CO}^+(A^2\Pi)$ 电子态的 R_A -I Rydberg 系列进行识别;对于区域 675—730 Å 和 620—675 Å,则按收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+)$ 电子态的 5 个 Rydberg 系列进行识别,并且对 710—730 Å 范围内的光谱进行了重点讨论.

人们在开展 CO Rydberg 系列的实验研究的同时,也开展了一些理论研究. 1973 年, Lefebvre-Brion 对一些双原子分子的 Rydberg 态进行了理论计算研究^[13]. 1986 年, Leyh 和 Raseev 在 17—18.3 eV 能量范围内,对 CO 自电离,进行了理论研究,重点讨论了收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+)$ 电子态的 Rydberg 系列^[14]. Leyh 等人的研究文章^[11]是一篇实验与理论研究相结合的文章,他们在 19.6796—14.9375 eV (63—83 nm) 能量范围,对 CO 电子自电离进行了理论研究,重点讨论了收敛到 $\text{CO}^+(A^2\Pi)$ 电子态的 R_A -I Rydberg 系列^[11]. 1988 年,由于分析 Leyh 等人^[11]和 Hardis 等人^[12]的部分实验研究数据的需要, Leyh 和 Raseev 在 17—17.5 eV (72.9—70.8 nm) 能量范围内,对 CO 自电离进行了更加精细的理论研究^[15],重点分析了这个能量范围内复杂的结构^[11,12,15]. 2004 年, Zhong 和 Li^[16]利用多通道量子亏损理论 (MQDT), 在 14—40 eV 能量范围内,研究了 CO 电离阈值以上能区的宽峰现象; 2005 年, Velasco 等人^[17]利用分子适应的量子亏损轨道方法 (The molecular-adapted quantum defect orbital (MQDO) methodology), 在 15—50 eV 能量范围,研究了 CO 分子的电离截面.

通过回顾 CO^+ 电子态和 CO Rydberg 系列研究的历史和现状,本文作者受到如下启发:在 636—896 Å 范围内, CO^+ 的光谱结构是很复杂的,其中 Rydberg 系列 R_A -I 和 TTI 需要识别, R_A -I 和 R_B Rydberg 系列需要扩充识别, 715—730 Å 范围内的 Rydberg 系列需要深入分析. 过去, CO Rydberg 系列的实验研究大多采用惰性气体的连续光源,得到的光谱信号相对较弱. 虽然人们曾经尝试用同步辐射研究 CO 的绝对光吸收,但由于受到当时条件的限制,在 520—730 Å 的范围内观察到的光谱结构分辨

很差^[10]. 现在,同步辐射光源和插入件技术发展很快,光束质量越来越好,光子通量逐渐增大. 人们期望在 890—620 Å 范围内,利用同步辐射测量 CO 的绝对光吸收,深入分析 CO Rydberg 系列. 为此,在 896—636 Å 波长范围内,本文首次利用真空紫外同步辐射,采用多级光电离吸收池重新测量 CO 的绝对光吸收光谱. 该技术测量的前后两级离子电流反映了 CO 的绝对光吸收;它也可以减少光强变化的干扰,自身达到归一化的效果. 因此,实验结果不受光强变化的影响,也无荧光干扰. 本文根据 CO 分子的 VUV 绝对光吸收光谱,利用 Rydberg 公式拟合吸收光谱中比较强的自电离光谱峰,对收敛到 CO^+ 基态 $X^2\Sigma^+(\nu^+=1-3)$, 以及激发态 $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 的 Rydberg 系列进行识别.

2. 实 验

本研究在国家同步辐射实验室原子分子物理光束线^[18]进行,同步辐射来自 800 MeV 的电子贮存环,利用一个多级光电离室测量光吸收截面^[19]. 文献[18]详细介绍了原子分子物理光束线,文献[19]详细介绍了多级光电离室的结构和分子光吸收截面的测量机理. 本实验装置由同步辐射光束线,两个差分室,一个多级光电离室,以及数据采集和处理系统组成. 光束线由周期为 9.2 cm 的波荡器、前置光学系统、掠入射球面光栅单色器 (SGM)、后置聚焦系统和真空系统组成. 单色器装有 3 块光栅 (370, 740 和 1250 1/mm), 能量覆盖范围为 7.5—124 eV. 本研究采用 370 1/mm 光栅,其能量覆盖范围为 7.5—22.5 eV,利用 Ne, Ar, Kr 和 Xe 等惰性气体的电离阈值来标定光栅,光谱分辨本领 $E/\Delta E \approx 5000$ (前后狭缝宽度均为 80 μm), 能量误差小于 ± 2 meV,光子通量在 10^{12} phs/s 0.02 % BW 以上. 采用一根直径为 8 mm 长度为 6 mm 的玻璃管将后置聚焦系统和多级光电离室隔开. 多级光电离室是一个直径为 25 mm 的不锈钢圆筒,用作阳极 (离子排斥极). 在圆筒的一边开一条宽度为 4 mm 的槽,在此槽内放置五只电极:两端各有一个长度为 15 mm 的地电极,用做缓冲区;中间三块电极为阴极 (离子收集器),长度均为 100 mm,收集离子的有效宽度均为 2 mm. 各个电极之间采用绝缘材料隔离,阻抗大于 100 M Ω . 为了减少圆筒两端光电离干扰,采用了两个入射孔和两个出射孔,在两个人

射孔和两个出射孔之间各增加一个离子偏转器(负极),偏转电极电压为 -15 V . 为了防止场致电离,以及电子或离子在飞向阳极和阴极时与其他分子的碰撞产生的二次电离,实验中加在阳极和阴极之间电压不宜过大,通常小于 $+20\text{ V}$.

整个实验由一台 PC 计算机控制,单色仪的能量扫描范围为 $14\text{--}20\text{ eV}$,每步 2 meV . 由光电离产生的电子-离子对分别到达相应的阳极和阴极,回路中产生电流信号用皮安计测量. 在数据采集过程中,计算机通常记录前两个回路的电流信号. 在电离室的后端安装一只光电二极管(PD)把传递过来的同步辐射转换成电信号,由皮安表接收后由计算机记录,用于推算光子信号的强度. 光电离吸收池内的 CO 的气压用美国 MKS 公司产的薄膜压力计测量,测量的电压输出经 V—F 转换后用 ORTEC 974 计数器计数,然后由计算机记录. 计算气体压力公式为 $P(\text{Torr}) = \frac{f}{10000} \times 2$ ($1\text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2\text{ Pa}$),计算气体密度公式为 $n(\text{cm}^{-3}) = 7.076 \times 10^{12} \times f$, f 为通过计数器求得的频率. 根据前面采集的数据(两个子光电离室的电流信号,一个光子强度的信号,以及吸收池内的气压数据),利用 Lambert-Beer 吸收定律和光电离效率(或量子产率)定义,可以得到 CO 的光吸收光谱.

本实验研究的气体样品 CO 的纯度为 99.9% ,由南京上元工业气体厂提供,未经进一步提纯. 实验过程中,多级电离室的 CO 气体的气压维持在 0.04 Torr 左右. CO 的光吸收谱的实际能量扫描范围为 $13.834\text{--}19.5\text{ eV}$,每步 2 meV . 为了提高信噪比,减小实验误差,每个光子能量处采用的计数时间为 20 s ;每个数据点重复采集 100 次信号,然后进行平均.

3. 实验结果与讨论

中性分子 CO 基态 $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ 的电子组态 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ [2,20]. 图 1 显示了在 $630\text{--}900\text{ \AA}$ 波长范围内 CO 光吸收谱,其中图 1(a) 和 (b) 分别取自文献 [6] 和 [5]. 实验结果和文献的结果比较,整体轮廓非常相似. 不过本实验的光谱结构更加精细,可以提供比较多的信息.

从图 1(c) 可以看出,在 $630\text{--}900\text{ \AA}$ 波长范围内,CO 光吸收谱中的一些光谱峰起因于 CO 分子的

Rydberg 态的衰变过程,例如预离解,转动或振动的自电离 [21], 这些光谱峰归属于收敛到 CO^+ 基态 $X^2\Sigma^+(\nu^+ = 1\text{--}3)$, 以及激发态 $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 的 Rydberg 系列. 在下面的讨论中,本文主要利用 Rydberg 公式

$$\nu = IP(\lambda^+, \nu^+) - \frac{R}{(n - \delta)^2}. \quad (1)$$

对图 1(c) 中的比较强的自电离光谱峰进行拟合 [22]. Rydberg 公式中的 $IP(\lambda^+, \nu^+)$ 为 $\text{CO}^+(\lambda^+, \nu^+)$ 的电离能(λ^+ 为电子态, ν^+ 为振动能级),它是相应 Rydberg 系列的收敛极限, R 是 Rydberg 常数 ($R_{\text{CO}} = 109735\text{ cm}^{-1}$) [8], δ 是量子亏损, n 是主量子数, ν 是光谱峰的位置. 在 Rydberg 公式中,如果固定 $IP(\lambda^+, \nu^+)$ 的值,研究 ν 和不同的 n 的关系,即可得到一个 Rydberg 系列;如果固定 n 的值,研究 ν 和与不同的振动能级 ν^+ 的 $IP(\lambda^+, \nu^+)$ 的关系,即可得到一个振动序列.

3.1. $\text{CO}(X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 态) 电离阈值

对于 $\text{CO}(X^1\Sigma^+, \nu=0) \rightarrow \text{CO}^+(X^2\Sigma^+, \nu^+=0)$ 的电离过程,由图 1(c) 测量的电离能 (IE) 等于 14.014 eV ($884.7\text{ \AA}$), 与 Evans [2] 利用脉冲场电离光电子方法以及 Wannberg 等人 [23] 利用高精度角分辨光电子方法测得结果都一致. 比较不同实验方法得到的电离能,由激光诱导荧光和多通道量子亏损 [24] 分析得到的 CO 的 IE 为 $14.01363 \pm 0.00004\text{ eV}$,精度最高. 本文的实验结果与文献值基本一致. CO 基态 ($X^1\Sigma^+$) 键长为 $1.1283\text{ \AA}$, 其离子基态 ($X^2\Sigma^+$) 键长的计算值为 $1.1151\text{ \AA}$ [25], $\text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}^+(X^2\Sigma^+)$ 跃迁时核间距变化不大, $X^2\Sigma^+$ 态的阈值主要是由振动量子数 $\nu^+ = 0$ 形成;另一方面,从最高占有的 5σ 轨道上移走一个电子产生离子基态 $\text{CO}^+(X^2\Sigma^+)$,此时,分子的键长变化非常小 ($< 2\%$),表明 5σ 轨道具有明显的非键特征 [26]. $A^2\Pi$ 是 CO^+ 第二电子态,是由价电子区域中主要成键轨道 1π 轨道失去一个电子形成的. $A^2\Pi$ 电子态分子的键长为 $1.2437\text{ \AA}$,与 CO 基态相比,分子内核间距变化较大. 振动量子数 ν^+ 较低处,相对的振动态的强度较低,对该电子态电离限的识别相对较难,参考文献中理论值和实验值,本文的实验结果的电离限为 16.546 eV ($749.3\text{ \AA}$),而 Ogawa 和 Ogawa [8] 利用吸收谱测得的 $A^2\Pi$ 电子态的阈值为 133484 cm^{-1} (16.5495 eV),两者值接近.

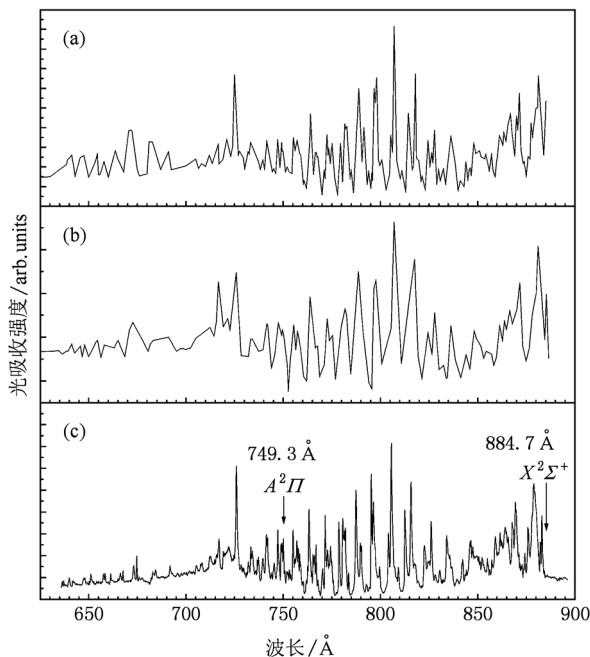


图1 625—900 Å 波长范围 CO 光吸收谱 (a) 取自文献[6]; (b) 取自文献[5]; (c) 本实验数据

3.2. 收敛到 $\text{CO}^+ (X^2\Sigma^+)$ 电子态的 Rydberg 系列

由于本实验中 CO VUV 吸收谱是通过探测离子信号得到的, 只能获得收敛到基态 $\text{CO}^+ (X^2\Sigma^+, \nu^+ = 1)$ 以上的 Rydberg 系列. 在 CO 分子的电离能之上, $R_x - I$ 和 TTI 是收敛到离子基态 $\text{CO}^+ (X^2\Sigma^+)$ 具有不同量子亏损的两个 Rydberg 系列. 以前文献中, 在 CO 分子的电离阈值之上, 仅仅识别了 $R_x - I$ ($\nu^+ = 1, n = 8-14$) 的 Rydberg 系列^[5,6,8], 而对于 TTI 系列也没有仔细识别. 在 830—890 Å 波长范围内(图2), 本文将一部分 CO 的光吸收峰识别为收敛到 $\text{CO}^+ X^2\Sigma^+$ 态的 Rydberg 系列 $R_x - I$ ($\nu^+ = 1, n = 8-24$), 并且探索性地识别了 $R_x - I$ ($\nu^+ = 2, n = 6-18; \nu^+ = 3, n = 5-13$). 与此同时, 也探索性地识别了 TTI ($\nu^+ = 1, n = 8-14$) Rydberg 系列. 这里, 我们不仅识别了 TTI 系列, 而且把 $R_x - I$ 系列扩充到 $\nu^+ = 2$ 和 3. 目前, 尚未看到关于 $R_x - I$ ($\nu^+ = 2, 3$) 和 TTI ($\nu^+ = 1$) Rydberg 系列的识别方面的报道.

根据 Rydberg 公式(1), $R_x - I$ 和 TTI 系列 ($\nu^+ = 1$) 收敛极限 (IP) 均为 115213 cm^{-1} ^[8,23], $R_x - I$ 系列 ($\nu^+ = 2, 3$) 收敛极限分别为 117413 和 119518 cm^{-1} ^[23]. 每一个 Rydberg 态的有效量子数 n^* 定义为 $n^* = n - \delta$, 其中 n 为主量子数, δ 为量子亏损. 根据上述参数和(1)式计算, 这些光谱的波长和归属

列入表1中, 各系列的有效量子数 n^* 和平均量子亏损 δ 也列入表1中.

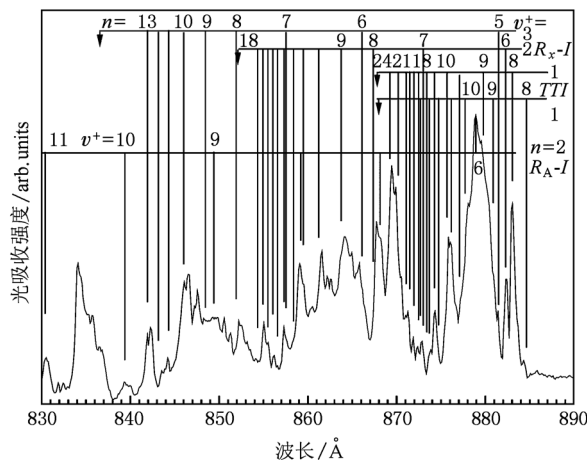


图2 830—890 Å 波长范围内 CO 的光吸收谱

3.3. 收敛到 $\text{CO}^+ (A^2\Pi)$ 电子态的 Rydberg 系列和振动序列

收敛到 $\text{CO}^+ (A^2\Pi)$ 电子态的 Rydberg 系列主要分布在 690—880 Å 波长范围内. 图3给出了 730—830 Å 波长范围内的 CO 吸收谱. 在这个区域内, Ogawa 和 Ogawa^[8] 总结出收敛到 $\text{CO}^+ (A^2\Pi)$ 电子态的 $n = 3-10$ 的 8 个振动 Rydberg 序列, 并将它们称为 $R_A - I$ 系列. 由于几个振动光谱序列相互重叠, CO 的光谱结构变得非常复杂. Ogawa 和 Ogawa 预言了 $R_A - I$ 系列中的第一个振动序列成员 (量子数 $n = 2$ (真实值等于 3)) 的存在, 对应于 $(1\pi)^3 n\sigma$ 或 $(1\pi)^3 ns\sigma$ ^[8]. 但由于当时实验条件等因素, 在光谱中没有识别出来. 除了实验研究, 人们也从理论上深入研究了收敛于 $A^2\Pi$ 离子态的系列, 计算了与 $ns\sigma, np\sigma, np\pi, nd\sigma, nd\pi$ 和 $nd\delta$ 跃迁对应的六个 Rydberg 系列^[13,14]. 由于 $(n+1) s\sigma$ 和 $nd\sigma$ 态较强的混合, 应把它们标记为 $[(n+1) s + nd]\sigma$ 态. 计算结果也表明 $[(n+1) s + nd]\sigma, nd\pi$ 和 $nd\delta$ 系列较强, 是光谱的主要来源; 而 $np\sigma, np\pi$ 和 $[(n+1) s - nd]\sigma$ 系列较弱^[11,12]. Hardis 等人认为: 在 690—880 Å 波长范围内, 在波长 > 840 Å 的地方, 仍存在一些未曾识别的光谱^[12].

在前人工作的基础上, 本文认真分析了 830—890 Å 波长范围内 CO 的光吸收谱(图2), 利用 Rydberg(1)式计算, 在此区域得到了 $\text{CO}^+ (A^2\Pi)$ 态的量子数 $n = 2$ (真实值等于 3) 的振动序列(图2).

表1 收敛到 $\text{CO}^+ (X^2\Sigma^+)$ 电子态 Rydberg 系列的波长(λ)、有效量子数(n^*)及平均量子亏损(δ^-)

n	R _x -I 系列						R _x -TTI 系列					
	$\nu^+ = 1$			$\nu^+ = 2$			$\nu^+ = 3$			$\nu^+ = 1$		
	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	δ^-	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	δ^-	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	δ^-	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	δ^-
5							881.4277	4.2628				
6				882.3058	5.2190		865.7934	5.2442				
7				872.8641	6.2573		857.0553	6.2464				
8	883.0599	7.4626		867.4896	7.2411		851.7561	7.2521		884.3196	7.1747	
9	879.6766	8.4555		863.863	8.2586		848.2595	8.2749		880.5512	8.1606	
10	877.3112	9.4517		861.462	9.2364		846.0599	9.2015		877.9324	9.1558	
11	875.5764	10.4622		859.67	10.2508		844.2164	10.2821		876.0713	10.1410	0.8337
12	874.3414	11.4214	0.5691	858.3607	11.2512	0.7557	842.9536	11.2926	0.7438	874.5881	11.2085	
13	873.3560	12.4132		857.2923	12.3311		842.0376	12.2483		873.6021	12.1413	
14	872.5306	13.4806		856.5816	13.2517					872.7412	13.1822	
15	871.917	14.4825		855.9902	14.1998							
16	871.4268	15.4676		855.5176	15.1247							
17	871.0594	16.3544		855.0456	16.2576							
18	870.6924	17.4136		854.6919	17.2969							
21	869.9593	20.3456										
24	869.4713	23.3904										

表2 R_A-I 系列与振动量子数(ν^+)对应的收敛极限 IP(cm^{-1})^[8,23]

ν^+	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
IP	133484	135020	136530	138009	139462	140890	142285	143659	144861	146199	147571	148829

它们的波长分别为 878.8036, 868.3402, 859.1934, 849.3055, 839.30147 和 830.53064 Å, 对应的振动量子数分别为 $\nu^+ = 6, 7, 8, 9, 10, 11$, 这个振动序列的量子亏损的平均值为 0.0375. 参照 Ogawa 和 Ogawa^[8] 的观点, 如果 Rydberg 态的序列号比主量子数 n 的真实值小 1, 那么, 实际的量子亏损就是 1.0375. 目前, 尚未看到这方面的研究报道.

本文也认真分析了 730—830 Å 波长范围内的 CO 吸收谱(图 3), 并且利用 Rydberg 公式计算了收敛到 $\text{CO}^+ (A^2\Pi)$ 电子态的 $n = 3—10$ 的 8 个振动 Rydberg 序列(表 3), 对图 3 的部分光谱进行了识别, 其结果与 Ogawa 和 Ogawa^[8], 以及 Hardis 等人^[12] 的结果相似. 在这个波长范围内, 我们也识别了收敛到 $\text{CO}^+ (A^2\Pi, \nu^+ = 2)$ 的 Rydberg 系列 $n = 11—13$. R_A-I 系列各振动量子数的收敛阈值参数列于表 2, 根据表 2 的参数和 Rydberg(1) 式计算, 这些光谱的波长和归属列入表 3 中, 各系列的有效量子数 n^* 和平均量子亏损值 δ^- 也列入表 3 中.

相对于中性 CO 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 的势能最小位置($r_e = 1.1283$ Å), CO^+ 的第一激发态 $A^2\Pi$ 的势能最小的位置有较大的偏离($r_e = 1.2438$ Å)^[25], 所观察到的光谱能够被分辨, 并且, 其强度最大发生在 $\nu^+ = 2$ 处.

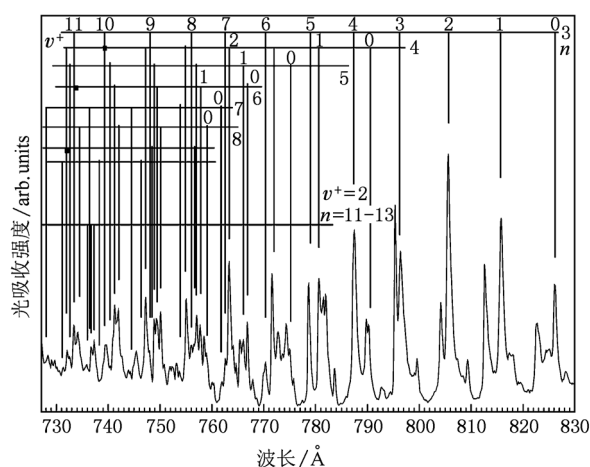


图3 730—830 Å 波长范围内 CO 的光吸收强度

表3 收敛到 $\text{CO}^+ (A^2\Pi)$ 电子态振动序列的波长(λ)、有效量子数(n^*)及平均量子亏损(δ^-)

	$\lambda(\text{\AA})$	(n^*)	δ^-	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	δ^-	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	δ^-
ν^+		$n=2$			$n=3$			$n=4$	
0				826.1035	2.9707		790.1951	3.9784	
1				815.8832	2.9684		780.6423	3.9820	
2				805.5985	2.9749		771.6058	3.9792	
3				796.3876	2.9698		763.3396	3.9577	
4				787.4848	2.9655		755.0646	3.9522	
5				778.6812	2.9667		747.0472	3.9459	
6	878.8036	1.9624		770.455	2.9639	0.0335	739.3942	3.9483	0.0431
7	868.3402	1.9623		762.5884	2.9597		731.8867	3.9520	
8	859.1934	1.9631		756.0777	2.9511		725.9727	3.9272	
9	849.3055	1.9637	0.0375	747.9586	2.9627		718.6507	3.9454	
10	839.3014	1.9642		739.65883	2.9780				
11	830.5306	1.9648		733.35865	2.9664				
ν^+		$n=5$			$n=6$			$n=7$	
0	774.9820	4.9665		766.8333	5.9713		762.0259	6.9761	
1	766.0752	4.9466		757.9265	5.9678		753.2297	6.9700	
2	757.0934	4.9681		749.3147	5.9740		744.8133	6.9556	
3	748.8621	4.9530		741.2508	5.9478		736.6703	6.9634	
4	740.6309	4.9692	0.0398	733.3587	5.9447	0.0426	728.9606	6.9339	0.0521
5	732.9251	4.9656		725.9727	5.9386		721.4105	6.9487	
6	725.9727	4.9523							
ν^+		$n=8$			$n=9$			$n=10$	
0	758.9472	7.9815		756.9085	8.9575				
1	750.2216	7.9734		748.2294	8.9460		746.7872	9.9292	
2	741.8718	7.9509	0.0393	739.8354	8.9668	0.0432	738.4253	9.9577	0.0496
3	733.7927	7.9626		731.8067	8.9507		730.5068	9.9484	
4	726.1428	7.9553		724.1071	8.9731		722.7563	9.9663	
5	718.6507	7.9406		716.7396	8.9520				
ν^+		$n=11$			$n=12$			$n=13$	
2	737.3713	10.9625	0.0361	736.6703	11.9539	0.0359	735.9506	12.9589	0.0394
4	721.7265	10.9654		720.991	11.9689		720.4045	12.9623	
ν^+		$n=14$							
4	719.9601	13.9524	0.0476						

3.4. 收敛到 $\text{CO}^+ (B^2\Sigma^+)$ 电子态的 Rydberg 系列

图4是CO在635—730 Å范围内的高分辨的光吸收谱,此区域的主要结构是收敛到 $B^2\Sigma^+$ 离子态的 R_B Rydberg 系列. Ogawa 和 Ogawa^[8]把这个波段 R_B Rydberg 系列总结为锐线(Sharp Series),弥

散(Diffuse Series), R_B -Ⅲ, R_B -Ⅳ和 R_B -Ⅴ五大系列,它们是收敛到 $B^2\Sigma^+$ 具有不同量子亏损的 Rydberg 系列. 其中,锐线系、弥散系、Ⅲ和Ⅳ系列的主要组分标识在图4中. 对于这些收敛于 $B^2\Sigma^+$ 离子态的 R_B Rydberg 系列,大部分强的光谱特点对应于 $np\sigma$ 和 $np\pi$ 跃迁;特别是,弥散系列对应于 $np\sigma$ 跃迁,锐线系对应于 $np\pi$ 跃迁; R_B -Ⅲ对应于简并的 $nd\pi$ 和

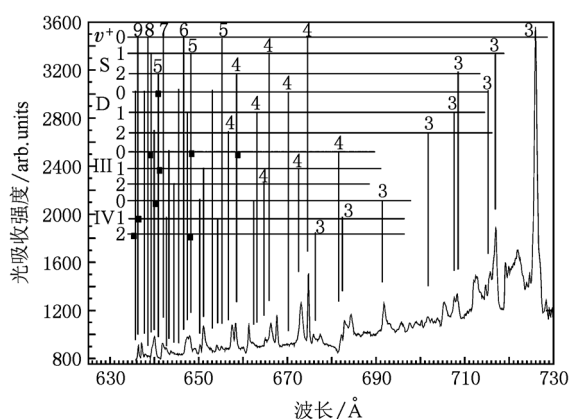


图4 635—730 Å 波长范围内 CO 的光吸收谱

$[(n+1)s-nd]\sigma$ 跃迁, $R_B\text{-IV}$ 对应于 $[(n+1)s+nd]\sigma$ 跃迁^[8,12,14,15].

从图4中可以看出,当 n 增加时,锐线系的强度迅速减少,而且,它的较高的序号将合并到 $R_B\text{-III}$ 系列中. $R_B\text{-III}$ 系列可以延伸到较高的成员($n=8$). $R_x\text{-I}$ 系列($\nu^+=0, 1, 2$)收敛极限分别为 158664, 160342 和 161963 cm^{-1} ^[8]. 根据上述参数和 Rydberg (1) 式计算,这些光谱的波长和归属列入表4中,各系列的有效量子数 n^* 和平均量子亏损值 $\bar{\delta}$ 也列入表4中. 本文获得的结果与 Ogawa 和 Ogawa^[8] 计算的值比较符合.

在 710—730 Å 波段范围内,CO 的吸收光谱比

表4 收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+)$ 电子态 Rydberg 系列的波长(λ)、有效量子数(n^*)及平均量子亏损($\bar{\delta}$)

R _B -Sharp Series									
n	$\nu^+=0$			$\nu^+=1$			$\nu^+=2$		
	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$
3	725.9726	2.2904		716.9882	2.2930		708.3044	2.2988	
4	674.7665	3.2382		666.2812	3.2711		658.2861	3.3038	
5	654.9049	4.2879		647.9649	4.2720	0.7065	640.9563	4.2959	0.7005
6	646.1414	5.3050	0.7198	639.0146	5.3380				
7	641.6603	6.2399							
8	638.5538	7.2983							
9	636.6520	8.3015							
R _B -Diffuse Series									
n	$\nu^+=0$			$\nu^+=1$			$\nu^+=2$		
	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$
3	715.7465	2.4064		707.6576	2.4012		701.5709	2.3767	
4	670.0984	3.4108		663.2870	3.3848	0.5980	656.1956	3.3863	0.619
5	653.4289	4.4167		646.4783	4.4040		640.0042	4.3822	
6	645.6030	5.3950	0.5819	638.5538	5.4180				
7	641.0631	6.4071							
8	638.2908	7.4154							
9	636.3905	8.4750							
R _B -III Series									
n	$\nu^+=0$			$\nu^+=1$			$\nu^+=2$		
	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$
4	682.1922	3.0142		673.0815	3.0532		664.9947	3.0775	0.9447
5	658.2861	4.0306		651.0955	4.0306	0.9385	644.2611	4.0330	
6	647.5588	5.0886	0.9383	640.9305	5.0406				
7	642.3252	6.0686							
8	639.0146	7.1062							
R _B -IV Series									
n	$\nu^+=0$			$\nu^+=1$			$\nu^+=2$		
	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$	$\lambda/\text{\AA}$	(n^*)	$\bar{\delta}$
3	691.7844	2.7887	0.2347	682.8685	2.8096	0.1940	675.8701	2.7991	0.2030
4	661.3324	3.8365		654.3946	3.8177		647.4235	3.8239	
5	650.2759	4.7404		642.7248	4.8042		636.3905	4.7680	
6	643.7259	5.7505		636.6520	5.7926				
7	640.0042	6.7408							
8	637.6343	7.7346							

较复杂(图5). 图5中, 两个比较强的光谱结构的波长分别位于716.9883 Å和725.97267 Å处. 总体说来, 图5中 R_A-1 系列有两组数据, 一组为收敛到 $\text{CO}^+(A^2\Pi, \nu^+=4)$ Rydberg系列, 另一组为收敛到 $\text{CO}^+(A^2\Pi, \nu^+=5)$ Rydberg系列, 它们的数据取自表3. 图5中 R_B 锐线系的两组数据, 一组为收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+, \nu^+=0)$ Rydberg系列, 另一组为收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+, \nu^+=1)$ Rydberg系列, 这里标记的是 $n=3$ 的数据. 图5中 R_B 弥散系的数据为收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+, \nu^+=0)$ 的 Rydberg系列, 这里标记的是 $n=3$ 的数据. R_B 锐线系和 R_B 弥散系的数据均取自于表4. 从图5可以看出, 在725.97267 Å处, 收敛到 $\text{CO}^+(A^2\Pi, \nu^+=4)$ 的 Rydberg系列的组分 $n=8$ 和收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+, \nu^+=0)$ 的 Rydberg系列的锐线系组分 $n=3$ 相互作用比较强(与Hardis等人结果相似); 在716.9883 Å处, 收敛到 $\text{CO}^+(A^2\Pi, \nu^+=5)$ 的 Rydberg系列的组分 $n=9$ 和收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+, \nu^+=1)$ 的 Rydberg系列的锐线系组分 $n=3$ 相互作用比较强(而在Hardis的文章中, 认为是收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+, \nu^+=1)$ 的锐线系组分 $n=3$ 和收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+, \nu^+=0)$ 的弥散系的组分 $n=3$ 相互作用). 在本文中, 识别出来的收敛到 $\text{CO}^+(A^2\Pi, \nu^+=4)$ 的 Rydberg系列为 $n=7-14$; 而在Hardis文章中, 可以识别的收敛到 $\text{CO}^+(A^2\Pi, \nu^+=4)$ 的 Rydberg系列为 $n=7-11$. 在图5中, 将波长715.7103 Å处的光谱峰识别为收敛到 $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+, \nu^+=0)$ 的弥散系的组分 $n=3$. 由此可以看出, 在此区域内, 本文识别的光谱与Hardis等人^[12]识别的光谱大部分一致, 不过本文识别的光谱结构更多, 更加精细和可靠.

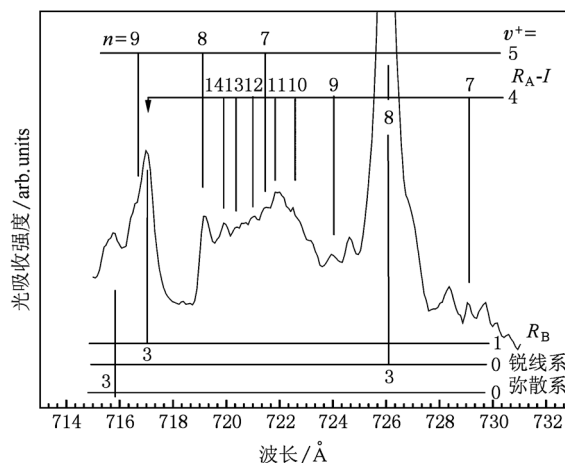


图5 715—730 Å 波长范围内 CO 的光吸收谱

4. 结 论

本文利用同步辐射和多级光电离吸收池, 在真空紫外波段(620—890 Å)测量了CO的VUV绝对光吸收谱, 得到CO电离态的电离势. 精确测量了 $\text{CO}^+(X^1\Sigma^+, \nu^+=0)$ 电离阈值为 14.014 ± 0.002 eV. 根据已有的光电子谱、光吸收谱, 并结合Rydberg公式, 对光吸收谱的电子态振动跃迁Rydberg系列进行了识别. 本文不仅对原有Rydberg系列和振动序列进行了扩充, 并且探索性地识别了收敛到 CO^+ 的 $X^2\Sigma^+$ 态的 R_X-I 系列中的 $\nu^+=2, 3$ Rydberg系列, 以及收敛到 $\text{CO}^+(A^2\Pi)$ 电子态中量子数 $n=2$ (真实值等于3)的振动序列. 与以前研究结果相比较, 由于使用了连续的同步辐射真空紫外光作为光源, 我们的光谱分辨更高, 测得的结构信息更加丰富, 可清楚地识别CO分子的光谱结构, 得到的结果更加精确可靠. 总之, 本研究为大气物理和天体物理等研究提供了参考数据.

- [1] Okabe H 1978 *Photochemistry of small molecules* (Changchun: Jilin People's Press) p420—421 [冈田秀雄 1978 小分子光化学(长春: 吉林人民出版社)第420—421页]
- [2] Evans M, Ng C Y 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 8872
- [3] Rauer H, Arpigny C, Boehnhardt H, Colas F, Crovisier J, Jorda L, Kuppers M, Manfroid J, Rembor K, Thomas N 1997 *Science* **275** 1909
- [4] Duncan A B F 1971 *Rydberg Series in Atoms and Molecules* (New York and London: Academic Press) p49—50

- [5] Huffman R E, Larrabee J C, Tanaka Y 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 2261
- [6] Cook G R, Hetzger P H, Ogawa M 1965 *Canadian J. Phys.* **45** 1706
- [7] Ogawa M 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 2142
- [8] Ogawa M, Ogawa S 1972 *J. Mol. Spectrosc.* **41** 393
- [9] Lee L C, Carlson R W, Judge D L, Ogawa M 1972 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **13** 1023
- [10] Lee L C, Carlson R W, Judge D L 1975 *Mol. Phys.* **30** 1941

- [11] Leyh B, Delwiche J, Hubin-Franskin M J, Nenner I 1987 *Chem. Phys.* **115** 243
- [12] Hardis J E, Ferrett T A, Southworth S H, Parr A C, Roy P, Dehmer J L, Dehmer P M, Chupka W A 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 812
- [13] Lefebvre-Brion H 1973 *J. Mol. Structure.* **19** 103
- [14] Leyh B, Raseev G 1986 *Phys. Rev. A* **34** 2920
- [15] Leyh B, Raseev G 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 820
- [16] Zhong Z P, Li J M 2004 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37** 735
- [17] Velasco A M, Martin I, Lavin C 2005 *Int. J. Quantum Chem.* **104** 517
- [18] Wang S S, Kong R H, Shan X B, Zhang Y W, Sheng L S, Wang Z Y, Hao L Q, Zhou S K 2006 *J. Synchrotron Rad.* **13** 415
- [19] Qi F, Yang X, Yang S H, Liu F Y, Gao H, Zhang Y W, Yu S Q 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9474
- [20] Fan L L, Zhong Z P, Zhu L F, Liu X J, Cheng H D, Yuan Z S, Xu K Z 2005 *Chin. Phys.* **14** 2478
- [21] Merkt F 1997 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** 675
- [22] Ng C Y, Mahan B H, Lee Y T, 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 1956
- [23] Wannberg B, Nordfors D, Tan K L, Karlsson L and Mattsson L 1988 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47** 147
- [24] Mellinger A, Vidal C R, Jungen C 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 8913
- [25] Okada K, Iwata S 2000 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **108** 225
- [26] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 4): *Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p. 166

Rydberg series of CO in the region 14—20 eV^{*}

Zhao Yu-Jie¹⁾²⁾ Wang Si-Sheng²⁾³⁾ Shan Xiao-Bin²⁾ Sheng Liu-Si^{2)†}

Hao Li-Qing⁴⁾ Wang Zhen-Ya⁴⁾ Zhang Jie¹⁾ Zhang Li-Hua¹⁾

1) (School of Physics and Electrical Engineering, Anqing Normal College, Anqing 246133, China)

2) (National Synchrotron Radiation Laboratory, School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

3) (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

4) (Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 11 August 2010; revised manuscript received 10 October 2010)

Abstract

Absolute photoabsorption spectrum of CO molecule in the region 14—20 eV (620—890 Å) is measured using synchrotron radiation and multi-stage photoionization chamber, and its ionization energy is obtained. According to the absorption spectrum of CO and theoretical calculation, the Rydberg series converging to the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$ states of CO^+ are assigned separately. Rydberg series assigned before are extended, Rydberg series converging to the $X^2\Sigma^+$ ($\nu^+ = 2$ and 3) of CO^+ , and $n = 2$ (the real value of n is 3) progressions of the series converging to the $A^2\Pi$ state of CO^+ are identified. At the same time, the absorption spectrum of CO in the region 17.0—17.5 eV (710—730 Å) is also discussed deeply.

Keywords: synchrotron radiation, multi-stage photoionization chamber, Rydberg series, vibration progressions

PACS: 32.30.Jc, 32.80.Ee, 32.20.Ni, 78.40.-q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874167, 10875126) and the Knowledge Innovation Foundation of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJJCX2-YW-N07).

[†] Corresponding author. E-mail: lssheng@ustc.edu.cn