

双共振多光子电离光谱的新进展

沙国河 解金春 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

分子的多光子电离光谱是超灵敏激光光谱的一种,它产生于七十年代中期。最近几年,由于将多光子电离和双共振跃迁过程结合起来,使这种双共振多光子电离光谱技术的探测灵敏度和选择性都大大提高了。目前,它已广泛应用于研究气态分子的激发态、三重态和高里德堡态,包括研究这些态的光谱、能级结构,寿命,弛豫以及化学反应。这些研究所获得的新信息和数据对于探寻新激光体系和新的激光分离同位素方法,对于了解高层大气化学和天体物理过程等都具有重要意义。本文将介绍此种光谱的原理、实验技术及其若干应用。

一、共振多光子电离 (REMPI) 光谱的原理和实验技术^[1,2]

1. 原理

共振多光子电离光谱实质上是一种电离检测的多光子光谱。图 1 左面示出在脉冲激光作用下,分子同时吸收两个光子(通过中间虚能级)到达某个中间共振能级,从这里再吸收一个光子而电离。电离产生的离子和电子可以用微电流技术检测。实验时,对可调谐激光器的波长进行扫描,当双光子的能量和分子的某一中间实能级共振时出现强电流信号,而离开共振时则没有或仅有弱信号,如图 1 右面所示。这就是 REMPI 光谱。通过测量激发态的荧光也可记录到类似的光谱,这就是所谓激光诱导荧光(LIF)光谱。但 REMPI 的灵敏度通常比 LIF 的灵敏度高得多,例如对于一个简单的集成电路块加上积分平均处理器的系统,它对离子探测灵敏度已相当高,最少可检知量约为 10^3

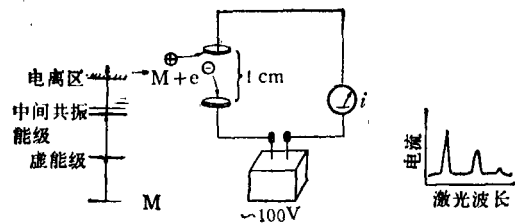


图 1 共振多光子电离 (REMPI) 光谱的原理示意图。

离子/脉冲。而用高增益的电子倍增器(例如近年来研制成功的微通道板),甚至可探测到单个离子。因此,REMPI 加质谱技术是一种很有希望的超微量分析手段。

2. REMPI 光谱的特点和双共振多光子电离 (OODR-MPI) 光谱的优越性

首先,由于多光子跃迁的选择定则不同于单光子跃迁,因此它可以达到某些单光子跃迁禁戒的态。其次,多光子跃迁可以达到本来对单光子来说需要更短波长(真空紫外)光源才能达到的高激发态。我们知道,直到目前尚无方便而实用的可调谐真空紫外激光器。再次,REMPI 对探测非荧光或弱荧光分子态特别有利,例如对高里德堡态。因为在通常情况下,它们的荧光辐射弱而电离截面却较大。

光学双共振 (optical-optical double resonance) 又称为双色共振 (two-color resonance)。OODR-MPI 实验需要两台激光器同步工作。一束激光使分子从基态激发到某中间激发态,另一束激光则泵浦此中间态分子到更高的(也可以是较低的)态。与单色的 REMPI 相比,双色的 OODR-MPI 还有两个优点:

(1) 简化光谱。我们知道,在一般温度下,分子总是按照玻耳兹曼统计布居在许多振动和

转动能级上的。这一方面使光谱变得复杂,往往重叠而不能分辨;另一方面,对于从态-态水平上研究分子动力学这一化学家竭力追求的目标来说,也构成一大障碍。而在双共振情况下,则可按照激光的波长只布居所选择的具有单一能级的激发态分子,从而可获得这个态的清晰光谱。

(2) 可以跟踪激发态分子的时间演化。通过改变两光束的时间延迟(对于碰撞过程,则是通过改变气体的压力),可以研究激发态分子的弛豫、传能、预解离甚至某些快速化学反应过程。这是一个研究激发态分子动力学的极有效的方法。

3. 实验技术

图2是 OODR-MPI 的实验装置方框图。此装置通常是以准分子或三倍频 YAG 激光器泵浦的可调谐脉冲染料激光器为光源。因为多光子过程的吸收截面很小,所以需要用脉冲激光器,以获得高的功率密度。电离池中充以低气压的实验气体样品,生成的离子电荷用一对电极收集,经过电荷灵敏放大器和积分平均处理后送到 X-Y 显示器,或贮存在微处理机中以便进一步处理。

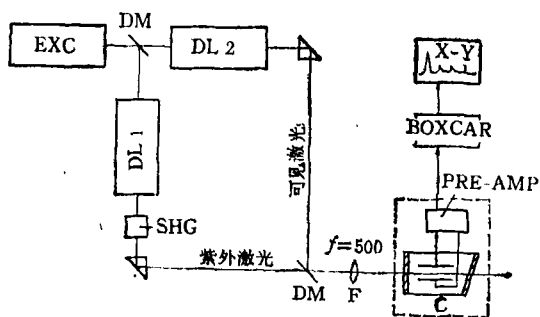


图2 OODR-MPI 光谱的实验装置图

EXC 为准分子激光器; DL1,2 为脉冲染料激光器; C 为电离室; DM 为激光分束片; F 为聚焦透镜; BOXCAR 为积分平均器; PRE-AMP 为预放大器; SHG 为二次谐波发生器

对于多原子分子的研究,有时需要采用超音速膨胀冷却技术,利用低温以简化光谱。同时利用质谱(飞渡时间质谱或四极质谱)以测量

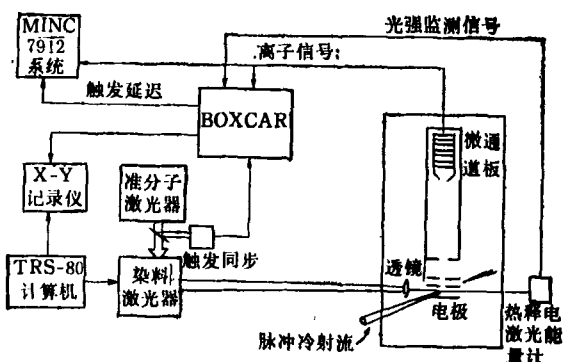


图3 在脉冲冷却射流条件下进行多光子电离-时间飞渡质谱研究的实验系统

离子的质量。图3是该装置的原理图。

根据我们的经验,要得到好的实验结果,下列几点是重要的:(1) 两光束在空间上的重合和时间上的准确同步(或延迟同步)。(2) 防止易电离的大分子杂质(例如泵油或器壁的脱气)的干扰,特别是对于紫外波段的实验,即使极微量的杂质对实验结果也有很大的影响。(3) 根据所研究过程的不同,选择恰当的激光功率密度。例如,对于单、双或三光子跃迁,要求不同的功率密度。(4) 电离池及预放大器有良好的电屏蔽等。

二、OODR-MPI 光谱的应用和新发展

这一节将介绍近几年来我们实验室应用 OODR-MPI 方法于分子光谱和动力学研究取得的一些具有创新性的成果以及对 OODR-MPI 方法的发展。

1. 一氧化碳激发态分子 ($A^1\Pi$) 的态-态转动传能研究^[3,4]

图4示出这个实验的原理。CO 基态分子被第一束激光双光子激发到 $A^1\Pi$ 电子态的某单一振转能级。由于分子间的碰撞,一部分分子传能跃迁到同一电子振动带的其它转动能级上,第二束激光则扫描 A 态至 B 态的光谱,得到的光谱如图5所示。

图5中的 Q(10) 线来源于直接被激光从基态激发到 A 态的母分子,而其余弱线则是由

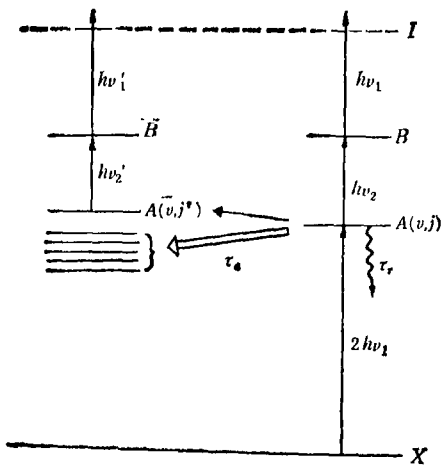


图 4 CO($A^1\Pi$) 分子转动传能实验的原理
X 为基态; A 和 B 为电子激发态; I 代表电离电势; ν_1 和 ν_2 分别为第一和第二束激光频率; τ_a 和 τ_r 分别代表碰撞和辐射弛豫时间

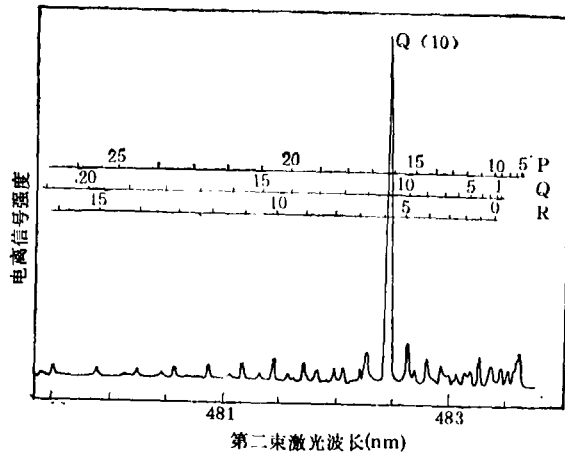


图 5 CO $A^1\Pi \rightarrow B^1\Sigma^+$ 跃迁的双色共振电离光谱 [P, Q 和 R 为三个转动支, Q(10) 代表 Q 支的转动量子 $J=10$ 的一条谱线 (在光谱学数中, 对于 $\Delta J = -1, 0$ 和 $+1$ 的跃迁分别用字母 P, Q 和 R 代表)]

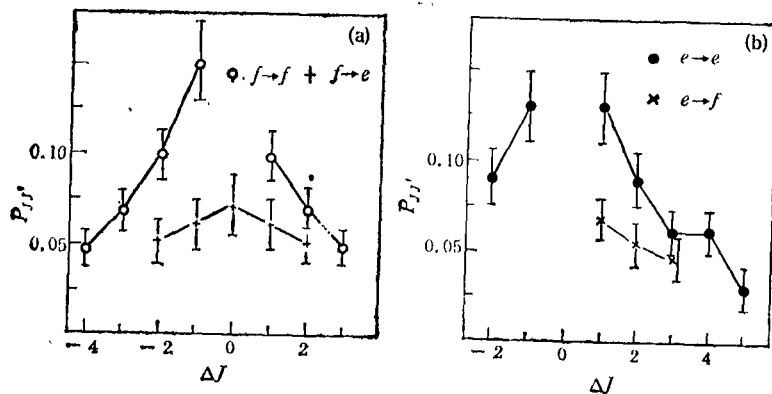


图 6 转动传能几率 $P_{JJ'}$ 与转动量子数变化 (ΔJ) 及电子波函数对称性的关系, e 代表宇称指数为 +1, f 代表宇称指数为 -1

母分子碰撞转动弛豫产生的。从这些光谱我们求得了转动传能的截面。图 6 中画出了以分子的气动碰撞截面为基准计算的态-态传能几率 $P_{JJ'}$ 。从这张图我们看到影响传能几率的一些所谓“倾向性”规则：跃迁几率随转动量子数变化 ΔJ 增大而减小，这符合一般的“指数能隙”定律。而最有趣的是，图 6 中上面的曲线都属于分子的电子波函数 e/f 宇称不变的传能过程，而下面的曲线都是 e/f 宇称反演的过程。即在同样的 ΔJ 时，宇称守恒的传能过程比宇称反演的过程是更可几的。对于这种规则，M.

H. Alexander 等人曾从理论上作过预测，但从实验上得到这种规则尚属首次。

2. $N_2(a^1\Pi_g)$ -CO ($X^1\Sigma^+$) 电子-振转传能研究^[2]

采用的实验方法和上述类似，不同的只是在这里第一束激光双光子激发 N_2 到 $a^1\Pi_g$ 激发态。这个实验使我们首次得到了此传能过程的基础数据，包括总传能截面，振动分支比以及不同振动能级的转动温度等。这项研究的结果清楚表明：决定传能的振动分支比的主要因素是它的能量失配度 (energy mismatch)，而以往

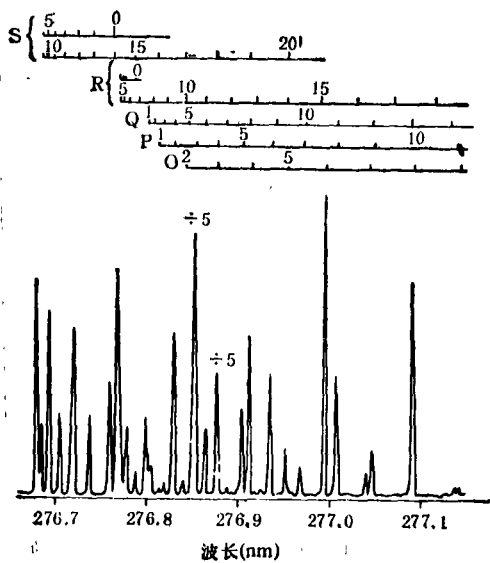


图7 N_2 的双光子共振四光子电离光谱
 $N_2, X^1\Sigma_g^+(v''=0) \xrightarrow{2h\nu} a^1\Pi_g(v'=2)$
 气体温度: 77°K; 气体压力: 4 Torr;
 激光能量: 0.37 mJ/脉冲
 (v'' 表示分子下电子态的振动量子数
 v' 表示上电子态的振动量子数)

其他作者的工作未能明确得出这一结论, 甚至存在着不同观点的争论。

3. 离子凹陷 (Ion dip) 光谱方法探测快速预解离态 $NH_3 \tilde{A}(^1A_2)'^{16,21}$

NH_3 的 \tilde{A} 态是一个快速预解离态, 其寿命约为 $10^{-13}s$ 。从海森伯不定式可知这个态的能级宽度可达数十 cm^{-1} , 因此邻近的转动线互相重叠, 以往的光谱研究从未得到过它的转动分辨的光谱。我们获得了 NH_3 的 \tilde{C}' 态至 \tilde{A} 态跃迁的转动分辨的离子凹陷光谱 (IDS), 从而首次从实验上得到了 \tilde{A} 态的转动常数和预解离寿命。

IDS 实质上是一种折叠的 OODR-MPI 光谱。它的原理如图 8 所示。第一束激光通过与 \tilde{C}' 态共振的 $3+1$ 光子电离过程获得 NH_3^+ 的信号, 扫描第二束激光使之与 $\tilde{C}' \rightarrow \tilde{A}$ 跃迁共振。由于 \tilde{A} 态没有布居, 产生 $\tilde{C}' \rightarrow \tilde{A}$ 的受激辐射跃迁。这一过程是与 \tilde{C}' 的电离相竞争的结果, 在原来电离信号水平上出现一个凹陷。由于在 \tilde{C}' 态上只有选定的单一振转能级 (J) 被

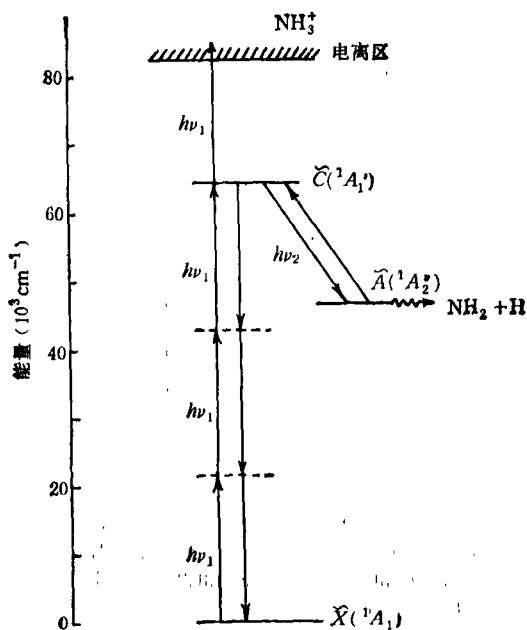


图8 NH_3 的离子凹陷光谱原理
 ($h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 分别表示第一束和第二束激光光子, 向上箭头代表吸收, 向下箭头代表受激辐射)

布居, 于是 $\tilde{C}' \rightarrow \tilde{A}$ 的跃迁只有转动选择定则 ($\Delta J = \pm 1, 0$) 所允许的三条线, 即 P(J), Q(J) 和 R(J), 它们相距较远而避免互相重叠, 从而可测定每一支谱线的准确位置。再改变第一束激光的频率, 同样地可测出其它转动线的位置。 NH_3 是属于对称陀螺型分子, 它有两个转动轴。我们测得的转动常数列于表 1 中。

表 1 由 IDS 得到的 NH_3 分子的 \tilde{A} 态的转动常数及 $\tilde{C}' \rightarrow \tilde{A}$ ($\Delta v_2^* = 0$) 跃迁的带原点

v_2 振动模式量子数	转动常数 B_v (cm^{-1})	转动常数 C_v (cm^{-1})	带原点 (cm^{-1})
0	9.72 ± 0.2	4.79 ± 0.3	17702.9
1	9.05 ± 0.05	4.85 ± 0.08	17657.8
2	8.66 ± 0.03	4.87 ± 0.06	17653.2

* Δv_2 表示上下电子态的第二个振动模式的振动量子数的变化。

根据测得的转动谱线的宽度 ($46 \pm 5 cm^{-1}$), 我们确定 \tilde{A} 态的预解离寿命在 $1.2 \times 10^{-13}s$ 量级。我们知道, 很多分子的第一电子激发态是预解离态, 预计 IDS 是研究这些态的一种有效

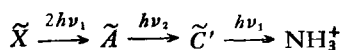
方法。

4. 双共振过程的偏振光效应及其应用

大家知道,在没有外场的条件下,气体分子在空间的取向完全是随机的。但当使用一束偏振的激光激发它时,则根据光的偏振情形,激发分子的取向将具有某种各向异性的分布。第二束偏振光再作用于这些激发分子。这两个过程的综合结果,总的双光子吸收截面(在不饱和的条件下)将近似地正比于每步跃迁强度函数的重叠积分。上述理论可以很好地解释我们的实验结果,例如,表 2 的第一行,当双共振跃迁支为 RR (即第一步跃迁为 R 转动支,第二步跃迁也是 R 支)时,如果二束激光是互相平行的线偏振光,则此谱线强,因为两步跃迁产生的转动子能级 (M) 具有相似分布函数形式而重叠积分大;而当两束光取互相垂直的偏振方向时,则谱线弱,因为两步的 M 分布函数形式相反而重叠积分小。其余的各种情况都可按上述方法解释。应用这种偏振效应于激光诱导的化学反应中,可以提高光化反应的选择性。

5. 以快速预解离态为中间共振态的 OODR-MPI 光谱^[6]

前面已谈到, NH_3 的 \tilde{A} 态由于快速预解离其寿命只有约 100fs。本实验与前述 IDS 方法不同之处在于 IDS 是折叠双共振而此实验是按照



的能级从低到高的顺序使氨分子电离的。我们的实验发现,以快速预解离态为中间态的 OODR-MPI 有一些特点,其中最使化学家和物理学家感兴趣的是用它有可能探测到 NH_3 分子的重三重态。根据分子轨道理论计算,相应于 NH_3 的 \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C}' 等每一个单重态,有一个能量稍低的重三重态,但实验上从未发现过。这是由于单态到三重态的自旋禁戒性使得跃迁极弱而难于测量到。本实验以 \tilde{A} 为中间共振态,按照 \tilde{A} 的快速预解离性质可推测 \tilde{A} 和 \tilde{a} (三重态)间有系间窜跃,因此我们就可通过 \tilde{A} 为跳板而从单

表 2 NH_3 的折叠双共振离子凹陷光谱中的偏振效应*

双共振跃迁支	偏振性	谱线强度	M-子能级分布线
RR, PP, RP, QQ	$\uparrow\uparrow$	S	$\wedge\wedge$ 或 $\cup\cup$
	$\uparrow\rightarrow$	W	$\cup\wedge$
QR, QP, RQ, PQ	$\uparrow\uparrow$	W	$\cup\cup$
	$\uparrow\rightarrow$	S	$\wedge\wedge$ 或 $\cup\cup$
RR, PP	$\cup\cup$	S	$\swarrow\swarrow$ 或 $\searrow\searrow$
	$\cup\cup$	W	$\swarrow\searrow$ 或 $\searrow\swarrow$
RP, PR	$\cup\cup$	W	$\swarrow\searrow$ 或 $\swarrow\swarrow$
	$\cup\cup$	S	$\swarrow\swarrow$ 或 $\searrow\searrow$
QQ	$\cup\cup$	S	$\wedge\wedge$
	$\cup\cup$	S	$\wedge\wedge$
QR, QP	$\cup\cup$	M	$\wedge\swarrow$ 或 $\searrow\wedge$
PQ, PQ	$\cup\cup$	M	$\wedge\swarrow$ 或 $\searrow\wedge$

* 表中 S, W, M 分别表示强, 弱和中, \uparrow 和 \rightarrow 表示线偏振及其方向, 而 \cup 和 \wedge 分别表示左和右旋圆偏振。表中第一列中每两个字母为一组, 每个字母表示双共振中每一步的跃迁所属的转动支。

重态系进入三重态系。事实上, 我们已发现了两个新的光谱带序列, 它们可初步被归属为三重态 $\tilde{a}(^3A_2')$ 和 $\tilde{c}'(^3A_1')$ 。现在, 进一步的实验和理论工作尚在进行, 以求对这些新光谱系作出确凿的归属。

参 考 文 献

- [1] P. M. Johnson and C. E. Otis, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**(1981), 139.
- [2] D. H. Parker, *Ultrahigh Sensitivity Laser Spectroscopy*, edited by D. S. Kliger, Academic Press, (1983), 233.
- [3] G. Sha et al., *Chem. Phys. Lett.*, **110** (1984), 405, 410.
- [4] 沙国河、钟宪、赵申、张存浩, *物理化学学报*, **1**(1985), 66.
- [5] G. Sha et al., Presented at Conference on Lasers and Electro-Optics, 9-13, June, 1986, San Francisco, California, to be Published in *J. Chem. Phys.*
- [6] J. Xie et al., *Chem. Phys. Lett.*, **124**(1986), 99.
- [7] 解金春、沙国河、张晓原、张存浩, *物理化学学报*, **2**(1986), 371.
- [8] J. Xie et al., Presented at XIV International Quantum Electronics Conference, 9-13, June, 1986, San Francisco, California.