

激光光解 NO₂ 产物—NO 分子 NO(*X*²Π) 与 氧原子 O(³*P*_{*J'*}) 的 REMPI 离子谱研究*

高文斌¹ Hoger T² Halpern J B³ Zacharias H²

(1 杭州电子工业学院应用物理系, 杭州 310018)

(2 Physikalisches Institut, Universitaet Muenster, Wilhelm-Klemm Str. 10, 48149 Muenster, BRD)

(3 Chemistry, Howard University, Washington DC 20059 USA)

摘 要 利用激光光解 NO₂ 分子, 通过共振增强多光子电离(REMPI resonance enhanced multiphoton ionization)及飞行时间(TOF time of flight)质谱技术, 获得了振转态分辨的 NO(*X*²Π, *v*'', *J*'')与自旋-轨道分辨的氧原子 O(³*P*_{*J'*}=2,1,0)离子谱. NO 分子与 O 原子的离子信号强度与 UV 电离激光能量之间的关系分别能用二次方和三次方曲线很好拟合, 它表明: 光解产物 NO 分子和氧原子是分别通过(1+1)和(2+1)多光子吸收过程而被电离的. 由氧离子信号得到的氧原子基态三个自旋-轨道支能级布居比 *f*₁ 与 *f*₀ 分别为 0.54 ± 0.09 和 0.20 ± 0.04, 这一比值与统计分布计算的值为 0.6 和 0.2 一致.

关键词 光解; 共振增强多光子电离; 飞行时间质谱技术; 离子谱

中图分类号 O644.18 **文献标识码** A

0 引言

近十多年来, 激光光解多原子分子的动力学研究在理论与实验研究方面已获得了相当大的进展. 通常采用激光诱导荧光(LIF)方法, 探测研究光解产物的原子、分子振转态布居及其能量转移. 但是对低浓度的气相分子它的灵敏度较低, 一般要求样品的压力(浓度)在 100 Pa 的量级^[1-3]. 而共振增强多光子电离并结合飞行时间测定的质谱技术, 具有很高的灵敏度, 它可以探测压力为 10⁻⁹ Pa 量级的气相原子、分子的量子态分布, 其探测效率也很高, 并可充分抑制背景干扰. 它已在原子、分子量子态布居及反应动力学如: 光解动力学, 气相反应, 分子/表面互相作用等得到广泛的应用. NO₂ 分子及其光解产物 NO 分子和氧原子在许多化学反应过程中起着重要作用, 如燃烧、等离子体、大气层中诸多的化学过程, 是人们研究分子光解及分子、原子量子动力学的重要对象^[4,5]. 本文用波长为 355 nm 激光光解 NO₂ 分子产生 NO(*X*²Π)和 O(³*P*_{*J'*}). 通过 REMPI 及 TOF 质谱手段, 获得了振转态分辨 NO(*A*²Σ⁺, *v*' = 0, 1, *J*' ← *X*²Σ, *v*'' = 0, 1, *J*'')的 NO γ(0,0), γ(0,1), γ(1,1)带离子谱和自旋-轨道精细能级分辨的氧原子 O(³*P*_{*J'*}=2,1,0 → ³*P*_{*J'*})离子谱. 从氧离子信号强度得到的氧原子基态三个自旋轨道支能级布居比 *f*₁ 与 *f*₀ 分别为 0.54 ± 0.09 和 0.20 ± 0.04 与统计分布值一致. 分析讨论了 NO 离子与氧离子信号强度与多光子电离激光能量之间的依赖关系. 上述结果为 NO₂ 分子光解动力学及其产物 NO 分子与氧原子电离过程及量子态布居提

供了实验与理论方面十分有益的信息.

1 实验

一台 Nd:YAG 激光器(Quanta-Ray GCR-230)经三次谐波(THG)输出波长 λ = 355 nm 激光分成两束, 一束作为光解 NO₂ 分子的光源(典型的脉冲能量 15 mJ, 脉宽 10 ns, 线宽 0.04 cm⁻¹, 10 Hz), 另一束作为染料激光器(Spectra-Physics, PDL-3)的泵浦源(典型的脉冲能量为 130 mJ)采用 Coumarin47 染料, 输出波长 440 ~ 490 nm 可调的激光, 经 BBO 晶体倍频产生 λ ~ 226 nm 可调的 UV 激光(典型的激光能量 0.8 ~ 1 mJ, 脉宽 10 ns, 线宽 0.08 cm⁻¹, 10 Hz)作为 NO₂ 分子光解产物 NO 分子(1+1)和氧原子(2+1)电离的探测光, 光解激光(λ = 355 nm)与电离探测激光(λ ~ 226 nm)从相反方向分别采用 *f* = 50 cm 透镜, 聚焦于光解反应室中心, 二束光经严格的空间与时间重合, 使光解反应与探测的效率最佳. 反应室内典型的 NO₂ 分子压力为 1.33 × 10⁻⁴ Pa. NO 离子(NO⁺)和氧离子(O⁺)信号用 TOF 质谱装置探测, 离子信号经放大由 Tektronix(TDS520A)示波器积分监测, 并将数据存入 PC 计算机待后分析处理.

2 结果与讨论

2.1 振转态分辨的 NO 离子谱

NO₂ 分子光解产物 NO 分子, 通过波长 λ ~ 226 nm 激光经(1+1)REMPI 过程产生离子信号谱, 它包括 NO(*A*²Σ⁺, *v*' = 0, 1, *J*' ← *X*²Π, *v*'' = 0, 1, *J*'')的 NO γ(0,0), γ(0,1), γ(1,1)三个带的离子谱, 图 1 给出了在 NO₂ 分子压力为 1.28 × 10⁻⁴ Pa 条件下, NO(*A*²Σ⁺, *v*' = 1, *J*' ← *X*²Π, *v*'' = 1, *J*'')的 γ(1,1)带的离子信号谱.

*德国科研基金(批准号: Za110/17)资助项目

Tel: 0571-86919037 Email: wbgao@mail.hz.zj.cn

收稿日期: 2003-08-14

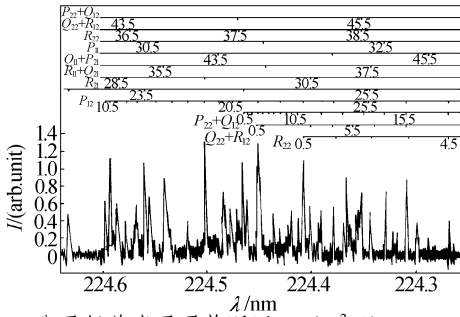


图 1 NO 分子经单光子吸收跃迁 NO(*A*²Σ⁺, *v*' = 1, *J*' ← *X*²Π, *v*'' = 1, *J*'') 的离子信号谱

Fig. 1 The ion signal spectrum of NO from one-photo transition of NO(*A*²Σ⁺, *v*' = 1, *J*' ← *X*²Π, *v*'' = 1, *J*'')

文献 1 利用 LIF 方法, NO₂ 样品压力为 20 Pa 实验条件下, 激光光解 NO₂ 分子只给出了 NO(*A*²Σ⁺, *v*' = 0, *J*' ← *X*²Π, *v*'' = 1, *J*'') 的振转激励谱 NO γ(0, 1) 带, 而本文在常温下 NO₂ 样品压力 (浓度) 10⁻⁴ Pa 却能给出振转分辨的 NO γ(1, 1) 带, 这表明 REMPI + TOF 方法在低浓度情况下其灵敏度远高于 LIF 方法, 至今在常温下, 通过激光光解 NO₂ 分子得到振转态分辨的 NO γ(1, 1) 带尚未见到文献报道.

2.2 氧原子离子谱

用波长 λ ~ 226 nm 的 UV 光, 经双光子吸收, 可制备氧原子激发态 3*P*³*P*_{*r*} 态, 再吸收第三个光子可将氧原子电离到 O⁺(⁴S_{3/2}⁰) 态.

图 2 是 NO₂ 分子压力为 1.33 × 10⁻⁴ Pa 光解后

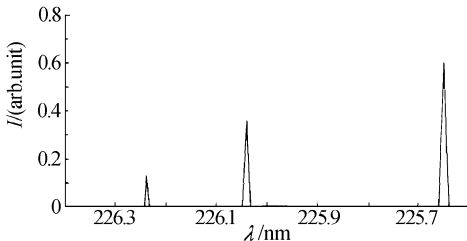


图 2 O 原子经双光子跃迁 O(2*P*³*P*_{*r*}=2, 1, 0 → 3*P*³*P*_{*r*}) 的离子信号谱

Fig. 2 The ion signal spectrum of atomic oxygen from the two-photon transitions of O(2*P*³*P*_{*r*}=2, 1, 0 → 3*P*³*P*_{*r*}) 产物氧原子的 (2 + 1) REMPI 离子信号谱, 其中 2*P*³*P*_{*r*}=2 的信号最强, ³*P*_{*r*}=2, ³*P*_{*r*}=1, ³*P*_{*r*}=0 信号对应 UV 电离探测激光的波长分别为 225.65、226.04、226.23 nm. 这一波长正好处在 NO(*A*²Σ⁺ ← *X*²Π_{1/2}) NO γ(0, 0) 带.

从图 2 中 O⁺ 信号强度可得出 O 原子基态分裂的 *J*'' = 2, 1, 0 归一化布居比 $f_1 = I(^3P_1)/I(^3P_2)$ 与 $f_0 = I(^3P_0)/I(^3P_2)$ 的比值分别为 0.54 ± 0.09 与 0.20 ± 0.04. 这一比值与统计分布值为 0.6 和 0.2 一致. 而 Miyawaki J 等人^[6] 利用 355、337 和 226 nm 波长的激光光解 NO₂ 分子, 由激光诱导荧光法 (LIF) 得到 O(³*P*_{*r*}) 的布居比值为 ³*P*₂:³*P*₁:³*P*₀ ≈ 1:0.19:0.03, 他们利用有限统计分布模型, 在阈值附近光解 NO₂ 分子情况下, 得出氧原子基态三个支能级的布居比值收敛于有限统计比值为 0.32 (*n*₁/*n*₂) 与 0.15

(*n*₀/*n*₂), 这与他们的实验结果基本符合, 但这仍远小于统计分布的比值. 这可能由于他们在静态气相压力为 6.67 × 10⁴ ~ 1.01 × 10⁵ Pa 实验条件下, 由碰撞频率 *Z*.

$$Z_0 = n\pi\sigma_{AB}(8kT/\pi\mu)^{1/2} \quad (1)$$

式中 $n = 2.62 \times 10^{14}$ (cm⁻³Pa⁻¹), σ_{AB} 为碰撞直径, *k* 为波尔兹曼常数, μ 为约化质量. 在上述压力条件下, 从式 (1) 计算 NO₂ 分子光解产物氧原子与 NO₂, NO, He 的碰撞频率为每秒 ~ 10¹⁰ 次量级. 在激光光解约 10⁻⁸ s 时间内, O 原子自身及与其它分子、原子 (NO₂、NO、He) 可发生上百数次碰撞, 因为 O(³*P*_{*r*}=2, 1, 0) 之间能级间隔 $\Delta E \leq kT$ 属于近共振碰撞转移, O(³*P*_{*r*}=1) 与 O(³*P*_{*r*}=0) 布居数快速向 O(³*P*_{*r*}=2) 转移, 使得最低支能级 ³*P*_{*r*}=2 的布居明显占优势, 因此 f_1 (*n*₁/*n*₂) 与 f_0 (*n*₀/*n*₂) 远小于统计分布的比值. 而本文采用 REMPI 及 TOF 技术, NO₂ 静态压力仅 1.33 × 10⁻⁴ Pa, 光解产物 O(³*P*_{*r*}) 与 NO, NO₂ 分子及自碰撞的碰撞频率仅为每秒约 10 次, 因此 O 原子在光解后被电离的时间范围内几乎不发生碰撞, 没有可能使基态氧原子的支能级粒子因碰撞而重新布居, 从而使本文的 O(³*P*_{*r*}) 的布居与统计分布的值在实验误差范围内一致.

2.3 NO 离子、O 离子信号强度与电离探测 UV 激光 (λ ~ 226 nm) 能量之间的关系

图 3 给出了 NO₂ 分子压力为 6.67 × 10⁻³ Pa 条件下, 经过 NO(*A*²Σ⁺ ← *X*²Π_{1/2}) 及 O(2*P*³*P*_{*r*}=2 → 3*P*³*P*_{*r*}) 跃迁而获得 NO γ(0, 0) 带 R₂₁(11.5) 支信号强度和氧离子信号强度与 UV 电离探测激光能量之间的关系. 当 UV 激光能量 < 0.75 mJ, NO⁺、O⁺ 信号强度随 UV 激光能量 *E* 变化分别服从二次方和三次方的比例关系, 这与 NO 离子和 O 离子在本实验条件下分别属于 (1 + 1) 和 (2 + 1) REMPI 过程是一致的, 当 UV 激光能量超过 0.75 mJ, 发现上述两种离子信号强度与 UV 激光能量无关, 其波动属于实验误差范围, 这是由于 NO₂ 分子在一定压力 (浓度) 下, UV 激光能量超过一定能量范围后, REMPI 的激光光子达到饱和所致.

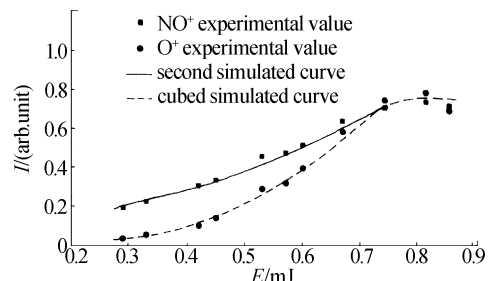


图 3 NO 离子与氧离子信号强度与 UV 激光 λ ~ 226 nm 能量之关系

Fig. 3 Signal intensity of ion No and ion oxygen as a function of the UV laser energy (λ ~ 226 nm)

本实验还发现 NO 离子与氧离子信号随光解激光 $\lambda = 355 \text{ nm}$ 能量增加而线性增大, 这表明本实验条件下 NO_2 仍属于单光子吸收而光解, 这与文献 [1] 结果完全一致.

3 结论

REMPI 与 TOF 技术是研究分子光解电离动力学的有效手段, 该技术的灵敏度远高于激光诱导荧光法, 实验得到的 NO 离子与氧离子谱及它们的离子信号与 UV 激光能量之间的关系为研究 NO_2 分子光解及 NO 分子与氧原子电离动力学提供了有益的信息. 本文获得的 $\text{O}(^3P_J)$ 布居比值与统计分布比值 (f_1, f_0) 一致, 表明在低浓度情况下, 激光光解 NO_2 产物氧原子的基态布居服从统计分布, 为原子统计分布理论提供了实验依据.

参考文献

1 Zacharias H, Geilhaupt M, Meier K, *et al.* Laser photofragment spectroscopy of the NO_2 dissociation at 337 m. A nonstatistical decay process. *J Chem Phys*, 1981, **74** (1): 218 ~ 225

2 高文斌, Rudert A D, Martin J, *et al.* 分子角动量空间布居的制备探测和它的碰撞弛豫. *化学物理学报*, 2000, **13** (4): 419 ~ 424
Gao W B, Rudert A D, Martin J, *et al.* *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2000, **13**(4): 419 ~ 424

3 高文斌, 杨永德, 徐径梅. C_2H_2 分子受激 Raman 光谱中的光学 Stark 效应研究. *光子学报*, 2002, **31**(3): 324 ~ 327
Gao W B, Yang Y D, Xu J M. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(3): 324 ~ 327

4 Park H, Li L P, Chupkn W A. Observation and analysis of the $3d\pi \ ^1\Sigma_g^+$ Rydberg state of O_2 by $(2 + 1)$ multiphoton ionization. *Chem Phys Letters*, 1989, **162**(4, 5): 317 ~ 320

5 Hradil V P, Suzuki T, Hewitt S A, *et al.* An investigation of the 355 nm Photodissociation of NO_2 by state-resolved photofragment imaging. *J Chem Phys*, 1993, **99**(6): 4455 ~ 4463

6 Miyawaki J, Tuschizawa T, Yamanouchi K, *et al.* Spin-orbit state distribution of atomic oxygen (3P_J) produced by photodissociation of Nitrogen dioxide. *Chem Physics Letters*, 1990, **165**(2, 3): 168 ~ 170

A Study of REMPI Ion Spectra of the NO Molecule $\text{NO}(X^2\Pi)$ and Atomic Oxygen $\text{O}(^3P_J)$ from Photofragment of NO_2

Gao Wenbin¹, Hoger T², Halpern J B³, Zacharias H²

¹ Department of Appl. Physics, Hangzhou Institute of Electronics and Engineering, Hangzhou 310018

² Physikalisches Institut, Universitaet Muenster, Wilhelm-Klemm Str. 10, 48149 Muenster, BRD

³ Chemistry, Howard University, Washington DC 20059 USA

Received date: 2003-08-14

Abstract By the laser dissociation of NO_2 , the vibrotation state resolution ion spectrum of the $\text{NO}(X^2\Pi, v'', J'')$ and the spin-orbit fine structure resolved ion spectrum of the atomic oxygen $\text{O}(^3P_J)$ are obtained using resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) and time of flight (TOF) mass spectrometer technique. The relation between ion signal intensities for NO and O and the energy of UV ionization laser can be well respectively simulated with second and cube proportional curve, it shows, $\text{NO}(X^2\Pi)$ and atomic oxygen $\text{O}(^3P_J)$ are ionized respectively by $(1 + 1)$ and $(2 + 1)$ multiphoton absorption process. The obtained three spin-orbit sublevels branching ratio of f_1 and f_0 for $\text{O}(^3P_{J=2,1,0})$ are 0.54 ± 0.09 and 0.20 ± 0.04 respectively which is in good agreement with the statistical distribution of $^3P_2 : ^3P_1 : ^3P_0 = 1 : 0.6 : 0.2$. The population of three spin-orbit angular momentum split sublevels $\text{O}(^3P_{J=2,1,0})$ is statistical distribution.

Keywords Dissociation; Resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI); Time of flight (TOF) mass-spectrum; Ion spectrum



Gao Wenbin was born in Feb. 1941 in Xiaoshan, Hangzhou, Zhejiang Province, P. R. China. He graduated from University of Science and Technology of China in 1964. Since 1985 he has worked as an assistant professor at Hangzhou Institute of Electronics Engineering. In 1991, he was a professor. Oct. 1997 to June 1998, he obtained DAAD-K. C. Wong Fellowships as visiting scholar at Institute of Physics, Muenster University, Germany, and his major research fields include laser physics, laser spectroscopy and laser fine processing.