

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 超声射流下 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 离子 $A^2\Pi_{1/2,3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ 激光诱导荧光激发谱

石 勇 周晓国 王新磊 胡亚华 马兴孝 刘世林\*

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 用一束波长为230.1 nm的激光, 通过(2+1)共振增强多光子电离(REMPI)过程激发超声射流冷却的  $\text{CO}^+$  分子制备处于基电子态  $X^2\Sigma^+$  的  $\text{CO}^+$  离子, 随后引入另一束可调谐激光将  $\text{CO}^+$  离子激发至  $A^2\Pi_{1/2,3/2}$  态, 利用光电倍增管(PMT)检测发射的荧光信号强度随激发光波长的变化, 分别在 487-493 nm 和 453-459 nm 波长范围内获得了  $\text{CO}^+$  离子  $A^2\Pi_{1/2,3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$  电子态跃迁(0,0)和(1,0)带的激光诱导荧光(LIF)激发谱.

**关键词:**  $\text{CO}^+$  离子; 激光诱导荧光; 射流冷却

**中图分类号:** O644

## Laser Induced Fluorescence Excitation Spectrum of Jet-Cooled $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ( $A^2\Pi_{1/2,3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ )

SHI Yong ZHOU Xiao-Guo WANG Xin-Lei HU Ya-Hua MA Xing-Xiao LIU Shi-Lin\*

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

**Abstract:** The laser induced fluorescence (LIF) excitation spectrum of molecular ions in cooperating with resonance-enhanced multi-photon ionization (REMPI) process was demonstrated with  $\text{CO}^+$  ions. The  $\text{CO}^+$  ions at the ground  $X^2\Sigma^+$  state were prepared by (2+1) REMPI of supersonically cooled CO molecules at 230.1 nm, and the rovibronically resolved LIF spectra of  $\text{CO}^+(A^2\Pi_{1/2,3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+)$  were measured by scanning another laser in the range of 487-493 nm and 453-459 nm, which belong to (0,0) and (1,0) bands, respectively.

**Key Words:**  $\text{CO}^+$  ion; Laser-induced fluorescence; Jet-cooled

相对于中性分子而言, 离子光谱也是分子光谱及其相关学科的研究领域之一, 其重要性和意义不应亚于对中性分子的研究. 但是关于离子光谱的研究工作并不是那么多, 究其原因主要是很难制备空间密度较高且量子态布居比较集中的离子用之于常规的测量. 到目前为止, 对离子的光谱和结构的认识主要来源于光电子能谱<sup>[1,2]</sup>, 但其主要问题是光谱的分辨率低(约为  $100\text{ cm}^{-1}$ ). 近年来发展起来的脉冲场电离光电子谱(PFI-PE)、零动能光电子能谱(ZEKE)和质量分辨的阈值电离光谱(MATI)<sup>[3-5]</sup>是研究离子光谱的强有力方法, 其分辨率高达约  $1\text{ cm}^{-1}$ , 从而得

到了许多过去无法精确确定的离子光谱常数和解离动力学信息. 通常, 这些方法是将分子激发到收敛于离子基电子态的高里德堡态, 因而研究的内容是离子基电子态的光谱. 但对多数分子而言(个别小分子除外), 由于通常不存在收敛于离子电子激发态的超高里德堡态, 因而往往无法研究离子的电子激发态光谱.

在过去几年里, 我们实验室采用共振增强多光子电离(REMPI)方法制备具有量子态选择的离子, 成功地研究了射流冷却条件下一些三原子分子离子, 如  $\text{N}_2\text{O}^+$ 、 $\text{CS}_2^+$ 、 $\text{SO}_2^+$  和  $\text{H}_2\text{S}^+$  等的光碎片激发谱

Received: February 4, 2008; Revised: March 10, 2008; Published on Web: April 16, 2008.

\*Corresponding author. Email: slliu@ustc.edu.cn; Tel: +86551-3602323.

国家自然科学基金(20573100, 20533070)及高等学校博士学科点专项科研基金(20060358032)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

(PHOFEX)及其光解离动力学<sup>[6-10]</sup>. 一般而言, PHOFEX光谱适用于研究解离或预解离的电子激发态, 对于不解离的电子激发态, 这种方法则不合适, 此时采用激光诱导荧光光谱(LIF)更恰当. 作为 REMPI-PHOFEX 方法的一个补充, 同时也为了获取更全面的离子激发态光谱, 我们尝试采用 REMPI-LIF 方法研究离子的激发态光谱. 显然, 这种方法除了需要通过 REMPI 手段制备出数密度足够高的离子用于 LIF 研究外, 还需待研究的离子电子激发态具有较高的荧光量子产率. 为此, 我们选择电离截面比较大的分子, 如 CO 分子, 通过 REMPI 方法制备量子态布居单一的母体离子, 然后测量离子的 LIF 激发态光谱.

CO<sup>+</sup>离子是最简单也是最重要的一种离子, 它广泛存在于太阳大气、星际物质、行星电离层、彗尾、燃烧环境和热核等离子体中, 自从 1909 年 Pluvinel 和 Baldet<sup>[11]</sup>首次在 Morehouse 彗星的彗尾上观测到了 CO<sup>+</sup>离子的彗尾带系后, 到目前为止已经开展了大量有关 CO<sup>+</sup>离子光谱的研究工作. Krupenie<sup>[12]</sup>, Huber 和 Herzberg<sup>[13]</sup>对早期的工作进行了综述. 最近, Haridass 等人<sup>[14,15]</sup>综述了 CO<sup>+</sup>离子四个电子带系以及红外和微波谱的研究工作.

尽管有关 CO<sup>+</sup>离子的研究工作已经很深入, 但是我们注意到, 前人有关 CO<sup>+</sup>离子的研究主要是通过观察 CO<sup>+</sup>离子的发射谱来完成, 激发态离子的产生主要是通过直流放电或者电子轰击中性 CO 气体<sup>[5]</sup>. 与以往的发射光谱不同, 在本文中我们将以 CO 作为样品气体, 在超声射流冷却条件下, 采用 REMPI-LIF 方法得到 CO<sup>+</sup>离子  $A^2\Pi_i \leftarrow X^2\Sigma^+$  电子态跃迁的激光诱导荧光激发谱, 同时也在实验上验证了该方法的可行性.

## 1 实验条件和实验原理

### 1.1 实验条件

实验装置包括脉冲分子束系统、脉冲激光光源和荧光信号采集三部分所组成, 三者的时序由脉冲发生器(DG535, Stanford Research Systems)控制, 详见文献[6,16].

滞止压力为 200 Pa、浓度为 5%的 CO/He 混和气在配气装置中混和均匀后, 由喉道直径为 0.5 mm 的脉冲喷嘴(general valve, 脉冲开阀时间约 180  $\mu$ s)喷出, 经过口径为 2.5 mm 的 Skimmer(beam dynamics, 离喷嘴的距离为 10 mm) 准直后进入反应室, 且

气束方向与电离光和探测光的传播方向垂直. 喷嘴和激光-分子相互作用点的距离约为 10 cm. 真空抽运系统由两台直联机械泵(抽速 15 L·s<sup>-1</sup>, 2XZ-15D 型, 成都国投南光)和两台涡轮分子泵(抽速 1500 L·s<sup>-1</sup>, 一台是 F-250 型, 北京中科科仪; 另一台是 F-400 型, 成都国投南光)组成. 不进气时, 束源室和反应室的静态真空度分别为 2.0×10<sup>-5</sup> 和 2.2×10<sup>-5</sup> Pa, 进气时动态真空度分别为 4.0×10<sup>-4</sup> 和 2.5×10<sup>-5</sup> Pa.

激光光源为两台 Nd:YAG 激光器(Lab-190 型和 Pro-190 型, Spectra Physics)分别泵浦的两台染料激光器(PRSC-LG-18 型和 PRSC-LG-24 型, Sirah). 其中一台染料激光器输出的激光经BBO晶体倍频后, 由焦距为22.5 cm的石英透镜聚焦进入反应腔体内的激光-分子束作用区, 作为电离光, 通过(2+1) REMPI 制备处于基态  $X^2\Sigma^+$  的 CO<sup>+</sup>离子, 其波长固定在 230.1 nm, 脉冲能量约为 1 mJ. 随后引入另一台染料激光器输出的激光, 经过焦距为 40 cm 的石英透镜聚焦与电离光相向进入腔体, 作为探测光, 将 CO<sup>+</sup>离子从  $X^2\Sigma^+$  态激发至  $A^2\Pi_{1/2,3/2}$  态, 电离光与探测光在空间上严格重合, 时间上约有 20 ns 的延迟. 探测光的波长扫描范围是 453–459 nm 和 487–493 nm, 分别对应(1,0)带和(0,0)带的激发跃迁, 脉冲能量约为 0.3 mJ.  $A^2\Pi_i$  态所发射的荧光经过截至滤色片(JB510)后由光电倍增管(9125B 型, Electron Tubes, 工作电压为-1000 V)接收, 从光电倍增管输出的信号经由示波器(500 MHz, TDS3052B, Teltronix)平均后输入计算机处理, 同时激光强度被同步检测.

### 1.2 实验原理

实验原理如图 1 所示, 离子的制备通过 CO 分子的(2+1) REMPI 过程产生<sup>[17]</sup>, 即

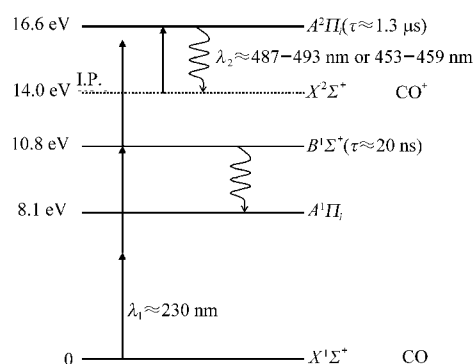
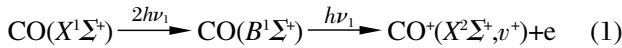


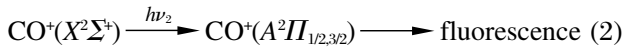
图 1 CO 分子的能级示意图和激发过程图解

Fig.1 Schematic illustration of CO molecule energy level and excitation process



Sha等人<sup>[17]</sup>的光电子能谱研究表明, 经过中间态为 $B^1\Sigma^+$ 的(2+1)REMPI过程制备的 $\text{CO}^+$ 离子基电子态主要处在 $v^+=0$ 和 $v^+=1$ 的振动态, 它们所占的比例分别为50.9%和30.5%. 实验中, 分别检测 $\text{CO}^+$ 离子信号强度和 $\text{CO}$ 分子 $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi_i$ 跃迁的荧光信号强度随激发波长的变化, 获得的光谱是一致的, 即只有一个共振波长在230.1 nm处, 谱带宽度约为 $1 \text{ cm}^{-1}$ 的Q支结构. 因此实验操作过程中, 直接通过检测 $B^1\Sigma^+$ 态的荧光共振信号来确定电离光的共振波长.

产生了处在基电子态的 $\text{CO}^+$ 离子后, 我们用另一束染料激光将 $\text{CO}^+$ 离子从 $X^2\Sigma^+$ 态激发到 $A^2\Pi_i$ 电子态, 同时用光电倍增管收集 $A^2\Pi_i$ 态发射的荧光信号, 即



## 2 实验结果和分析

图2(a、b、c)分别显示了只有电离光、探测光和电离光与探测光共同作用下 PMT 检测到的荧光信号强度, 其中图2(a)对应 $\text{CO}$ 分子 $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi_i$ 发射的荧光信号, 实验过程中就是通过检测该信号来确定 REMPI 的共振波长. 本实验中涉及到两束激光, 因此实验过程中需要有效地消除杂散光的干扰, 一方面除了在 PMT 前面放置截至滤色片外, 还在激光光路上放置光阑以减小杂散光的干扰; 另一方面, 扫描光谱设置的时间门位置尽量地避开杂散光和第一束激光产生的荧光信号区域. 从图2(b)中可以看

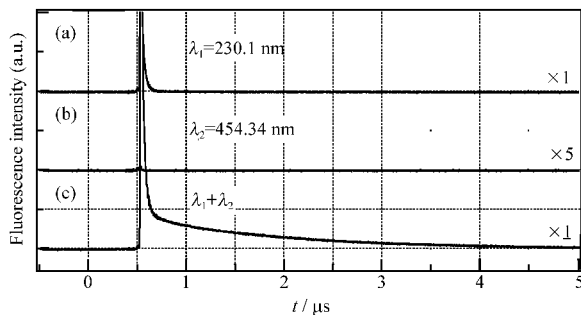


图2 (a)只有电离光(230.1 nm)、(b)探测光(454.34 nm)及(c)两束光共同作用下的荧光信号强度

Fig.2 Fluorescence intensity with (a) only the photo-ionization laser at 230.1 nm, (b) only the detected laser at 454.34 nm, and (c) both the ionization and detected lasers overlapped temporally and spatially with each other

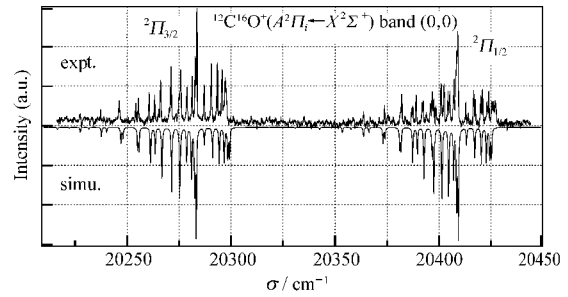


图3  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$  离子  $A^2\Pi_{1/2,3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$  跃迁(0,0)振动带和拟合光谱  
Fig.3 Experimental (expt.) and simulated (simu.) spectra of (0,0) band of the  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+(A^2\Pi_i \leftarrow X^2\Sigma^+)$

出, 相对于荧光的信号强度而言, 杂散光的影响可以忽略不计. 图2(c)中, 与图2(a、b)不同之处是出现了一个新的衰减信号, 单指数拟和得其衰减寿命约为 $1.3 \mu\text{s}$ . 对照图(a)、(b)和(c), 可以判断, 图(c)中新的衰减信号应该为 $\text{CO}^+$ 离子 $A^2\Pi_{1/2,3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$ 的荧光发射.

测量的电子跃迁谱带( $v', v''$ )为(0,0)和(1,0)的转动结构如图3和4所示. 对于 $\text{CO}^+$ 离子 $A^2\Pi_{1/2,3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ 振转光谱的标识, 前人已经有非常详细的研究<sup>[12-15]</sup>. 这里, 我们直接参考 Haridass 等<sup>[14,15]</sup>关于 $\text{CO}^+$ 离子光谱的综述性报道, (0,0)和(1,0)谱带的光谱常数列表1. 考虑到激光线宽约为 $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , 同时在射流冷却条件下分子的转动布局比较低, 这里不考虑 $\Lambda$ 双重分裂和自旋-转动相互作用, 这时上下态的转动能级公式为

$${}^2\Pi: F_1(v', J) = T_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (3a)$$

$$F_2(v', J) = T_v + A_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (3b)$$

$${}^2\Sigma: F_{1&2}(v''=0, J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad (4)$$

式中,  $T_v$ 、 $A_v$ 、 $B_v$  和  $D_v$  ( $v=v'$  或  $v''$ ) 分别是带源、转动常数、离心畸变常数和自旋-轨道相互作用常数,  $F_1$  和  $F_2$  分别对应  ${}^2\Pi_{1/2}$  和  ${}^2\Pi_{3/2}$  态. 根据跃迁选择定则,  ${}^2\Pi \leftarrow {}^2\Sigma$  跃迁共有十二支<sup>[18]</sup>, 由于我们不考虑下态的自旋分裂, 计算中只需要考虑六支, 分别为  $P_1$ 、 $Q_1$ 、 $R_1$

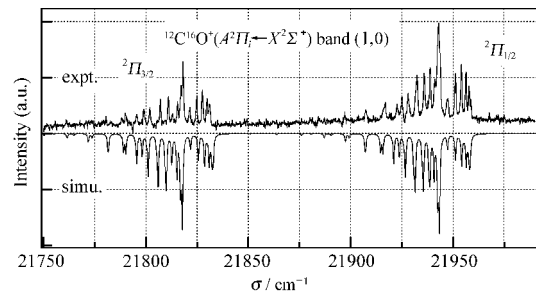


图4  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$  离子  $A^2\Pi_{1/2,3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$  跃迁(1,0)振动带和拟合光谱  
Fig.4 Experimental and simulated spectra of (1,0) band of the  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+(A^2\Pi_i \leftarrow X^2\Sigma^+)$

表 1  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 离子  $X^2\Sigma^+$ 和  $A^2\Pi_i$  态的光谱常数<sup>[11]</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 Table 1 Spectrum constants (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi_i$  states of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$  [11]

Molecular state	Constant	$T_v$	$B_v$	$10^6 D_v$	$A_v$
$X^2\Sigma^+$	$v''=0$	0	1.967	6.317	
$A^2\Pi_i$	$v'=0$	20406.217	1.580	6.735	-122.051
	$v'=1$	21941.479	1.560	6.464	-121.983

$T_v$ : band origin;  $B_v$ : rotational constant;  $D_v$ : centrifugal distortion constant;  $A_v$ : spin-orbit constant;  $v''$ : vibrational quantum number of ground state;  $v'$ : vibrational quantum number of excited state

和  $P_2$ 、 $Q_2$ 、 $R_2$ 。将表 1 中的光谱常数代入式 (3a)、(3b) 和(4)得到上下态的转动能级谱项, 然后根据跃迁选择定则给出允许跃迁的谱线位置, 加上谱线的线型和强度因子, 计算出来的光谱显示在图 3 和图 4 的下方。计算过程中转动谱线线型采用 Lorentz 函数表示, 谱线强度包括了  $(2J+1)$  权重因子和温度 Boltzmann 分布, 这里取温度为 60 K 进行计算。

### 3 小 结

本文以  $\text{CO}^+$ 离子为例, 论述采用 REMPI-LIF 方法来获取离子的激发谱, 实验中采用 230.1 nm 的特定波长(2+1) REMPI  $\text{CO}$  分子以制备  $\text{CO}^+(X^2\Sigma^+)$ 离子, 然后扫描另一束可调谐激光, 分别在 487–493 nm 和 453–459 nm 波长范围内获得了  $\text{CO}^+$ 离子  $A^2\Pi_{1/2,3/2} \leftarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁(0,0)和(1,0)振动带的激发谱, 实验的成功为研究离子光谱提供了一种可供选择的实验手段。下一步的工作, 我们希望能将此方法应用于三原子或更多原子的离子激发谱。

### References

- Ervin, K. M.; Lineberger, W. C. *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*, **1992**, **1**: 121
- Jacox, M. E. *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, **31**: 108
- Ng, C. Y. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2002**, **53**: 101
- Li, J.; Hao, Y. S.; Yang, J.; Zhou, C.; Mo, Y. X. *J. Chem. Phys.*, **2007**, **127**: 104307
- Yang, J.; Li, J.; Hao, Y. S.; Zhou, C.; Mo, Y. X. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 054311
- Xu, H. F.; Guo, Y.; Li, Q. F.; Liu, S. L.; Ma, X. X.; Liang, J.; Li, H. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **119**: 11609
- Xu, H. F.; Guo, Y.; Li, Q. F.; Shi, Y.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **121**: 3069
- Zhang, L. M.; Chen, J.; Xu, H. F.; Dai, J. H.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 10768
- Zhang, L. M.; Wang, Z.; Li, J.; Wang, F.; Liu, S. L.; Yu, S. Q.; Ma, X. X. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **118**: 9185
- Shi, Y.; Yu, F.; Zhou, X. G.; Liu, S. L. *J. Chem. Phys.*, (in press)
- Pluvinel, A. B.; Baldet, F. *Comput. Rend.*, **1909**, **148**: 759
- Krupenie, P. H. *Natl. Bur. Stand.*, **1966**, **5**: 1
- Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure*. Vol. IV. Princeton: Van Nostrand-Reinhold Press, 1979
- Haridass, C.; Prasad, C. V. V.; Reddy, S. P. *Astrophys. J.*, **1992**, **388**: 669
- Haridass, C.; Prasad, C. V. V.; Reddy, S. P. *J. Mol. Spectrosc.*, **2000**, **199**: 180
- Chen, J.; Guo, Y.; Zhou, X. G.; Shi, Y.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 5382
- Sha, G. H.; Proch, D.; Rose, C.; Kompa, K. L. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **99**: 4334
- Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure*. Vol. I. New York: D. Van Nostrand Company, 1950