

通过中间解离态的共振增强多光子电离光电子能谱研究解离动力学*

许继君 沙国河 韩登龙 解金春** 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 通过与 NH_3 的第一快速预解离激发态 $\tilde{A}^1A_2''$ 共振的 $(1+1)$ 多光子电离光电子能谱, 得到了与共振 Raman 光谱等价的 N—H 伸张振动带系, 提出了一种新的基于 bound-free-bound 跃迁的多光子电离光电子能谱研究解离动力学的方法.

关键词 光电子能谱 解离动力学 共振 Raman NH_3

长期以来, 分子反应动力学过程中的实时动力学研究一直受到人们的普遍关注. 直到今天, 飞秒激光器的问世与飞速发展为人们实时研究分子反应动力学过程中原子核在势能面上的运动提供了有力武器. 而在飞秒激光出现以前, Kinsey 和 Imre 等人利用共振 Raman 光谱研究小分子光解动力学, 巧妙地利用光谱(频率域的信息)观察到了光解过程中原子核在势能面上的实时运动(时间域的信息)^[1~3].

Kinsey 等人发展的共振 Raman 光谱(发射光谱)的基本思路是: 一束激光将分子从基态激发至解离激发态, 从而在激发态的势能面上制备了一个波包, 显而易见, 这个波函数并非该激发态 Hamiltonian 的本征函数, 它必然要在分子 Hamiltonian 的控制下, 遵循 Schrödinger 方程 $i\hbar\partial\Psi/\partial t = \hat{H}\Psi$ 随时间作演化. 在其演化的同时, 分子从上态向下态跃迁, 发射荧光, 记录其荧光光谱. 从示意图 1 可以看出, 在激发态势能面上运动到特定位置的波函数将与基态某个特定的振动本征波函数有最大的 Franck-Condon 重叠, 换句话说, 该发射光谱记录的一系列 Franck-Condon 重叠峰, 实际上反映了演化的波包在激发态势能面上的位置.

分子的原子核在势能面上运动, 其空间分辨为亚纳米的量级, 时间分辨在飞秒量级, 这样的空间和时间分辨率用通常的实验手段是很难实现的. 而分子振动能级的间隔往往在几百波数, 这样的频率分辨用光谱学手段实现则是轻而易举的. 所以, 共振 Raman 光谱实际上起了一个“显微镜”的作用, 即将空间上、时间上的微小变化, 放大为频率域中数百个波数的变化, 从而用光谱学手段实现了原子核在势能面上的“实时”、“实地”分辨.

Raman 光谱研究光解动力学的优越性是不言而喻的, 但也有其先天不足. Raman 过程是自发辐射, 当上态寿命短到几十或几百飞秒时, 荧光信号往往较弱, 难于观察, 这就限制了

1998-07-02 收稿, 1999-01-19 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29473133)

** 联系人

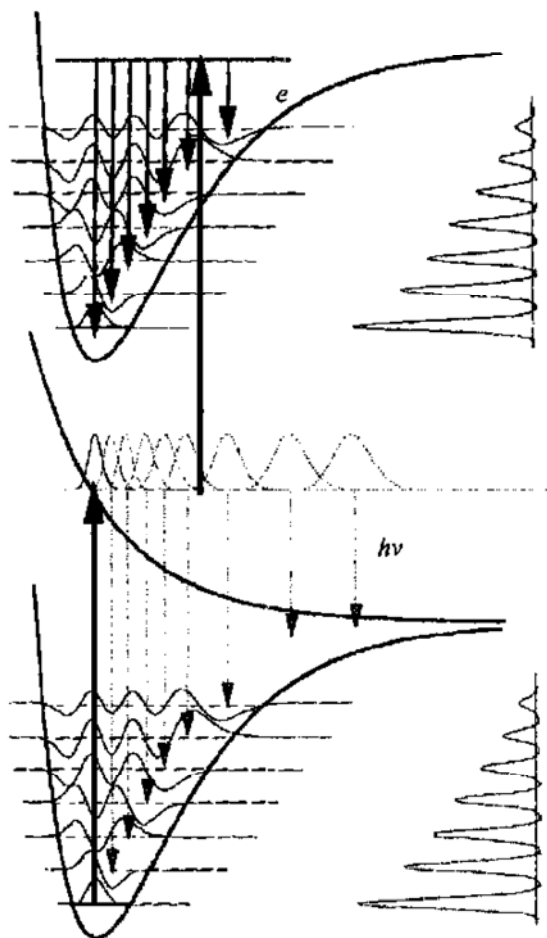


图 1 光电子能谱与发射光谱的原理及比较

为使电子不受外界磁场影响而偏转,我们在电子飞行区加上两层 μ 合金以屏蔽外界磁场。

我们用一台 XeCl 准分子激光 (EMG 2003, Lambda Physik) 泵浦一台染料激光 (FL 2002E, Lambda Physik), 并用 Stilben 420 染料产生波长为 432.98 和 424.94 nm 的激光, 再经 BBO 倍频后得到 216.49 和 212.47 nm 的紫外光, 脉冲强度约 1 mJ。激光由一个 $f = 300$ mm 的聚集镜聚焦在电离区, 功率密度约数百 MW/cm^2 。激光单光子激发 $\text{NH}_3(\tilde{A})$ $v_2 = 0$ 和 1 的电子振动能级, 进而单光子电离。即: $\text{NH}_3(\tilde{X}) \xrightarrow{h\nu} \text{NH}_3(\tilde{A}, v_2 = 0, 1) \xrightarrow{h\nu} \text{NH}_3^+(\tilde{X}) + e^-$, 得到该 (1+1) REMPI 过程的光电子能谱。

我们采用快速响应 (1 GHz 采样率) 的瞬态数字化仪 (STR81G, Sonix) 采样并快速传送到数字信号处理系统 (SDC5600, Sonix) 作累加平均。在我们的实验条件下, 每个激光脉冲约检测到 10 个左右的光电子, 每张谱图累加次数为 6000~8000 次。实验中为了尽可能减少噪声的影响, 在累加平均的过程中我们设定一个合适的阈值,

Raman 光谱的更广泛的应用。所以, 目前用共振 Raman 光谱研究光解过程的实例并不是太多。

我们采取一个相似的想法, 即将分子激发到一个解离或预解离激发态, 再用一束激光电离, 将解离态上的波函数与离子基态的振动本征波函数作“投影”, 并通过光电子能谱的观测, 得到分子在解离激发态上运动的信息。在我们工作进行过程中, 国外研究小组已经报道了用此方法研究了 CH_3I 的光解过程^[4]。

1 实验

本实验所用光电子能谱仪实验装置如图 2 所示。气体从一个压力维持在 16 kPa 左右的缓冲罐经直径约 100 μm 的玻璃喷管进入真空室, 形成一连续的扩散分子束。真空室由 1500 ls^{-1} 的涡轮分子泵维持真空度在 10^{-5} Pa (实验时为 10^{-3} Pa)。为了提高真空度, 并降低背景噪声, 我们在正对分子束的地方加上一液氮冷阱。激光聚焦在分子束的正下方, 将分子电离。喷嘴距电离区 10 mm, 估计电离区压力约 10^{-2} Pa 。电子在飞行管中自由飞行。在飞行管的一端有两层微通道板接收电子。

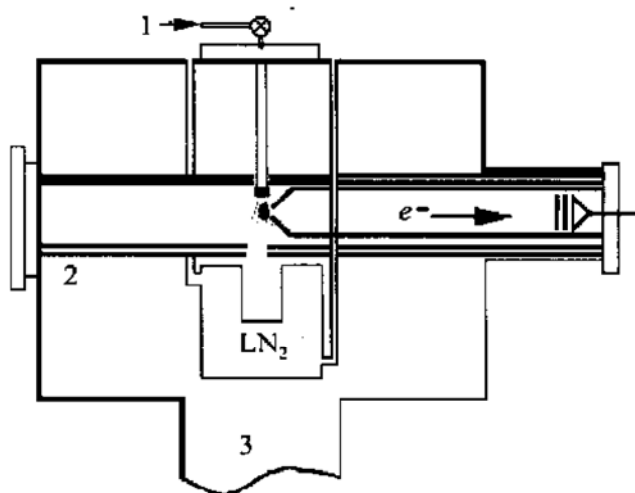


图 2 时间飞渡光电子能谱实验装置图

1——氦气, 2—— μ 合金, 3——TP

只有高于阈值的信号才计入累加. 当信号强度较弱时, 我们还可以采用粒子计数的方法采集信号. 总的来说, 我们整套装置的特点在于: 结构简单灵巧, 操作方便, 能获得较好的信噪比.

2 结果与讨论

光电子能谱中实验直接获得的数据是电子飞行时间. 从原理上说, 电子动能可以由飞行距离与飞行时间经过简单计算得到. 但在实验中往往由于各种干扰的存在, 电子动能与由飞行时间直接计算的值有一定差异. 所以光电子能谱实验一般需要定标. NH_3 的 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态的能级结构已经研究得比较清楚. 我们通过选择激发 NH_3 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态 ν_2 模的几个振动能级的光电子飞行时间谱来为我们的实验定标.

我们实验获得的光电子能谱如图 3 所示.

虽然我们的光电子能谱能量分辨率不够

高(约 150 meV), 但这个谱图还是表现出一个明显的带系, 其能量间隔约为 0.4 eV, 对应于 NH_3 的拉伸振动(ν_1 模). 根据 Bohr-Oppenheimer 近似, 电子波函数与核的振动、转动波函数是可以分离的. 在从 $\tilde{A}$ 态到离子态的跃迁中, 跃迁几率正比于: $\mu_{ee'} \langle \phi_v | \phi_v' \rangle \langle \phi_r | \phi_r' \rangle$. NH_3 的 ν_2 伞形振动模式中偶振动量子数具 A_1' 对称性, 奇振动量子数具 A_2'' 对称性. NH_3 的 $\tilde{A}$ 电子态为 A_2'' 对称性, 所以 $\tilde{A}$ 态中 ν_2 伞形振动模式偶量子数振动能级具 A_2'' 对称性, 奇量子数振动能级具 A_1' 对称性. NH_3^+ 的 $\tilde{X}$ 电子态也为 A_2'' 对称性, 所以 NH_3^+ $\tilde{X}$ 态中 ν_2 伞形振动模式具有与 NH_3 $\tilde{A}$ 态相同的对称性. 故我们预期光电子能谱中应有 $\Delta \nu_2 = 0, \pm 2, \dots$ 的峰. 当然, NH_3 的 $\tilde{A}$ 态和离子基态都是平面几何构型, 因此 $\Delta \nu_2 = 0$ 是主要的, $\Delta \nu_2 = \pm 2, \dots$ 如果有也应该很小.

早期 Weiss 等曾研究过 NH_3 的直接紫外单光子电离的光电子能谱^[5], 发现结果表现为明显的 ν_2 振动带. 这是因为 NH_3 从基态电离的过程中, 伴随着几何构型从锥形到平面形的变化, 所以 ν_2 振动模是 Franck-Condon 最有利的. NH_3 的几个激发态都是里德堡态. Conaway 等人曾经用 $(2+1)$ REMPI 过程获得了通过 NH_3 的 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态的振动能级共振电离的光电子能谱^[6], 所有的能谱都表现为只有 $\Delta \nu_2 = 0$ 一个最强峰. 这是由于 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态都是里德堡态, 从而与 NH_3^+ 基态有相似的几何构型. 由于 Franck-Condon 原理的限制, 从 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态电离的过程中, $\Delta \nu_2 = 0$ 的跃迁占绝对优势. 而通过同样是里德堡态的 $\tilde{A}$ 态共振电离的光电子能谱, 为什么表现出明显不同的结构? 我们借助 Imre 等提出的 Raman 波函数的概念加以说明.

Raman 光谱中强度的表达式为

$$g_i(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega t - t/\Gamma} \langle \phi | \phi(t) \rangle dt, \quad (1)$$

其中 $|\phi_i\rangle = \mu_{12} |x_i\rangle$, $|\phi\rangle = \mu_{21} |x_f\rangle$,

且 $|\phi(t)\rangle = \exp(iH_{\text{ex}} t / \hbar) |\phi_i\rangle$. $|x_n\rangle$ 是分子基电子态的振动本征函数. $\omega' = \omega + E_i$, ω 是激光频率, E_i 为基态的初始波函数的能量. Γ 是人为引入的一个唯象的寿命, 通常包括

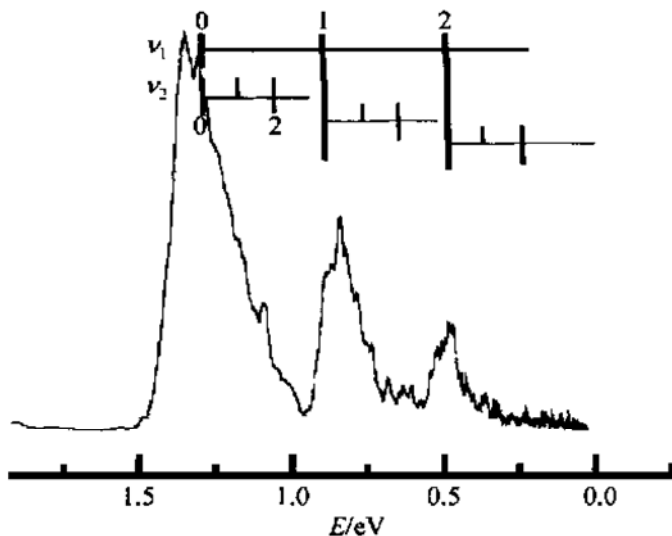


图3 通过 $\text{NH}_3(\tilde{A}, \nu_2 = 0)$ 的 $(1+1)$ 共振电离光电子能谱

由碰撞、系间跃迁引起的淬灭等过程. 由于 $|\phi\rangle$ 与时间无关, 故上式可以重新表述为

$$q_i(\omega) = \langle \phi | \int_0^\infty e^{i\omega t - t/\Gamma} |\phi(t)\rangle dt, \quad (2)$$

Imre 定义了一个 Raman 波函数的概念^[7]:

$$|R(\omega, q)\rangle \equiv \int_0^\infty e^{i\omega t - t/\Gamma} |\phi(t)\rangle dt, \quad (3)$$

Raman 波函数表示激光激发的一个虚态. Raman 光谱即可表示为

$$q_i \propto \langle \phi | R(\omega, q) \rangle,$$

即 Raman 光谱代表着激光激发的一个 Raman 波函数与基态振动本征波函数的重叠. 所有的动力学信息都包含在 Raman 波函数中.

根据 Imre 等提出的理论, 共振 Raman 光谱是 Raman 波函数与基态振动本征函数的重叠. 同样的, 我们的光电子能谱也是 Raman 波函数与离子基态振动本征函数的重叠. NH_3 的 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态都是稳定态, 激光激发上去的波包在 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态的势能面上有足够的时间演化、干涉, 最终得到的 Raman 波函数就是 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态的振动本征函数. 通过这两个态的共振电离光电子能谱实际上反映的就是 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态与 NH_3^+ 基态的 Franck-Condon 因子. 而 NH_3 的 $\tilde{A}$ 态是一个快速预解离态, 其寿命约 120 飞秒^[8], 激发到 $\tilde{A}$ 态的波包在这段有限的时间内演化, 来不及形成一个振动本征函数就解离了. 形成的 Raman 波函数记录下了初始波包在这几十飞秒中的演化过程. 因而得到的光电子能谱就不是通常的 Franck-Condon 因子能够解释的了. 通过 NH_3 $\tilde{A}$ 态的共振电离光电子能谱与通过 NH_3 $\tilde{B}$ 态、 $\tilde{C}$ 态的共振电离光电子能谱相比, 其差别类似于共振 Raman 光谱与荧光光谱的区别.

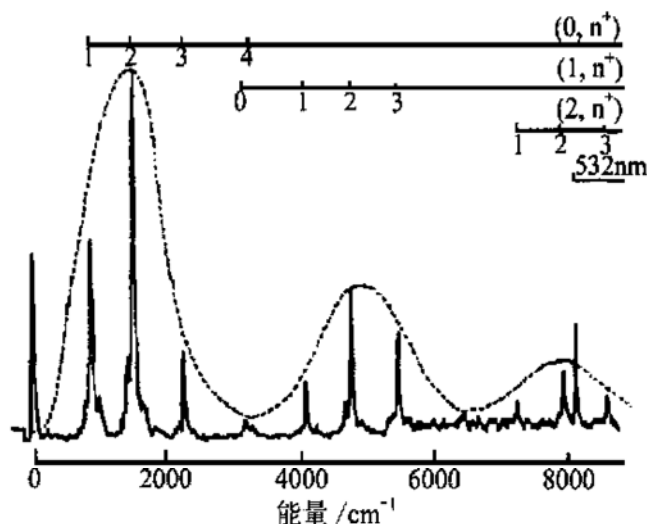


图 4 从 $\text{NH}_3 \tilde{A}$ 态 $v_2=0$ 的发射光谱

我们注意到 Koda 等人的共振 Raman 光谱表现为一个明显的 v_1 带系^[9], 而没有看到 $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ 跃迁中 Franck-Condon 有利的 v_2 伞形振动模式. 这与我们的光电子能谱是一致的. Imre 等人又重新获得了 $\text{NH}_3 \tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ 的高分辨共振 Raman 光谱(见图 4)^[10], 发现 Koda 的结果由于分辨率不够, 未能看到被 v_1 带系掩盖着的 v_2 带系. Imre 等人通过含时量子力学计算认为: $\text{NH}_3 \tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ 的跃迁伴随着平衡几何构型从锥形到平面形的改变, 因而 $\tilde{X}$ 态的基态振动波函数跃迁到 $\tilde{A}$ 态势能面上后, 将表现为在 v_2 方向的势阱中振动. 但同时由于 $\text{NH}_3 \tilde{X}$ 态的平衡键长比 $\tilde{A}$ 态短

0.007 nm, 因而该波函数在 $\tilde{A}$ 态势能面上, 还将受到沿着 ν_1 方向的力, 其总体运动表现为在 ν_1, ν_2 两个方向的振动的合成, 在共振 Raman 光谱上表现为 ν_1, ν_2 的组合带. 由于我们的光电子能谱分辨率的限制, 我们没有看到 ν_2 振动模式, 但确实看到了有利于解离的 N—H 拉伸振动模式, 这正反映了波包在 $\tilde{A}$ 态势能面上的演化和解离. 当然, 精确地解释我们的实验结果还必须依赖于定量的量子力学计算.

Bound-free-bound 的跃迁模式我们早在 1986 年在 $\text{NH}_3 \tilde{C}' \leftarrow \tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 的 $(2+1'+1)$ 双色双共振多光子电离光谱有过成功尝试^[11, 12]. 中间的解离态对 $\tilde{C}' \leftarrow X$ 的跃迁有增强效应, 我们由增益线形得到了 $\tilde{A}$ 态的谱线位置和寿命. 但我们只看到了 ν_2 伞形振动模, 并没有看到直接反映解离的 N—H 伸张模. 而这里的 bound-free-bound 光电子能谱却有效地得到了 N—H 伸张振动模.

3 结论

我们拓宽了人们通常借助 Franck-Condon 因子来解释的共振增强多光子电离光电子能谱 (REMPI-PES) 的概念, 通过与 $\text{NH}_3(\tilde{A})$ 态共振的 $(1+1)$ bound-free-bound 跃迁的光电子能谱, 将解离态势能面上的波包运动投影到离子的基态, 获得光解过程中的核运动的动力学信息. 这种方法与共振 Raman 光谱比较的优势是:

(1) 发射光谱的荧光发射是一个自发过程, 而电离是一个受激过程, 其截面要比发射光谱大得多, 因而光电子信号的测量比探测荧光更灵敏, 从而适用范围、可研究的体系也宽得多. 比如, 我们可以用这种方法来研究分子束中的自由基或不稳定分子体系, 而共振 Raman 光谱由于粒子数密度低等原因就很困难.

(2) 这种方法也可用来研究选模分子的光解过程. 我们可以用一束红外激光选择激发分子某个振动模式的泛频, 再激发至解离激发态, 并进而电离. 一方面, 我们可以有选择地把波包激发到势能面上的不同区域; 另一方面, 也可以制备不同形状的波包.

(3) 光电子能谱可以与飞秒激光 pump-probe 技术相结合, 通过改变 pump 脉冲与 probe 脉冲之间的延迟 Δt , 得到一系列随 Δt 变化的光电子能谱, 从而更直接地反映出核运动实时动力学.

致谢 感谢国家自然科学基金委员会、国家科技部、中国科学院的支持. 解金春也向香港求是基金会、王宽诚基金会、旧金山李氏基金会给予的支持表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Johnson B R, Kittrell C, Kelly P B, et al. Resonance Raman spectroscopy of dissociation polyatomic molecules. *J Phys Chem*, 1996, 100: 7 743~ 7 764
- 2 Imre D G, Kinsey J L, Field R W, et al. Spectroscopic characterization of repulsive potential energy surface: fluorescence spectrum of ozone. *J Phys Chem*, 1982, 86: 2 564~ 2 566
- 3 Imre D, Kinsey J L, Sinha A, et al. Chemical dynamics studied by emission spectroscopy of dissociating molecules. *J Phys Chem*, 1984, 88: 3 956~ 3 964
- 4 Schultz T, Fischer I. Two-photon photoelectron spectrum of methyl iodide through a dissociative intermediate state. *J Phys Chem A*,

- 1997, 101: 5 031~ 5 034
- 5 Weiss J, Lawrence G M. Photoelectron spectroscopy of NH_3 and ND_3 using molecular beams. *J Chem Phys*, 1970, 53(1): 214~ 218
 - 6 Conaway W E, Morrison R J S, Zare R N. Vibrational state-selection of ammonia ions using resonant $2+1$ multiphoton ionization. *Chem Phys Lett*, 1985, 113: 429~ 434
 - 7 Williams S O, Imre D G. Raman spectroscopy: time-dependent pictures. *J Phys Chem*, 1988, 92: 3 363~ 3 374
 - 8 Xie Jinchun, Sha Guohe, Zhang Xiaoyuan, et al. Ion dip spectroscopy as a means of probing fast predissociating species: $\text{NH}_3 \tilde{A}^1 A_2''$ state. *Chem Phys Lett*, 1986, 124: 99~ 104
 - 9 Koda S, Hackett P A, Back R A. Fluorescence of ammonia- d_3 from its first excited single state. *Chem Phys Lett*, 1974, 28: 532~ 534
 - 10 Tang S L, Abramson E H, Imre D G. A time-dependent study of the fluorescence spectrum of ammonia. *J Phys Chem*, 1991, 95: 4 969~ 4 976
 - 11 Xie J, Jiang B, Zhang C. OODR-MPI spectroscopy of ammonia involving a fast predissociating intermediate state. *J Opt Soc America B, Opt Phys*, 1986, 3: 134
 - 12 Jiang B, Xie J, Sha G, et al. 以快速预解离态为共振中间态的双色双共振多光子电离光谱. *物理化学学报*, 1989, 5(3): 293~ 298