

243—263 nm S 原子 Rydberg 态的(2 + 1) 共振增强多光子电离*

张立敏[†] 陈 军 徐海峰 戴静华 刘世林 陈从香 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

(1998 年 11 月 3 日收到)

在 243—263 nm 波长范围, 测量了 S^+ 分质量激发谱, 得到 SO_2 分子光解产生的 S 原子近 50 条 (2 + 1) 共振增强多光子电离谱线. 除了来自 S 原子基态 $3p^4\ ^3P_{2,1,0}$ 直至 $n = 10$ 的 Rydberg 态 $^3P, ^3D, ^3F$ 的许多双光子跃迁谱线外, 观察到若干新的 $^1P^0, ^5S^0 \leftarrow ^3P$ 自旋禁戒跃迁和从 S 的 1D_2 激发态到偶宇称自电离 Rydberg 态 $np\ ^1, ^3D, ^1, ^3F$ 的双光子跃迁谱线. 对若干跃迁的相对线强度进行了计算, 并与实验结果进行了对照.

PACC: 3280; 3230

1 引 言

S 在科学研究的许多方面有着重要的意义. 例如 S 是生物体中的痕量元素, 它在人体内的存在对生命具有重要作用. 大量的 S 原子线已在太阳以及其他星际天体中被观察到. S 在天体物理学上具有重要意义^[1].

由于 S 原子能级、振子强度和光电离截面的知识对于理解开壳层原子的光谱和动力学的重要性以及 S 原子激发态能级结构的复杂性, 直到最近 S 原子仍是令人感兴趣的研究课题^[1-3]. 真空紫外吸收和光电离^[2]研究已经广泛地覆盖了从 S 原子偶宇称的基态到奇宇称的 Rydberg 态序列的跃迁. 近年来若干研究报道了 S 原子偶宇称态的 (2 + 1) 共振增强多光子电离 (REMPI). 例如 Steadman 和 Baer 报道了 288—311 nm 光波段 H_2S 光解产生 S 原子的双光子诱导荧光和共振增强光电离谱^[4]. Berzinsh 等人报道了 126—140 nm 光波段激光产生的等离子体中 S 原子 $3p^3\ ns\ ^3S^0$ ($n = 5-7$) 和 $3p^3\ nd\ ^3D^0$ ($n = 4-5$) 态的辐射寿命^[1]. Appling 等人报道了 252—263 nm 光波段 SO_2 双光子光解产生的 S 原子的光电子谱^[5]. Woutersen 等人先后报道了 240—260 nm 光波段 H_2S 光解产生的 S 原子偶宇称 Rydberg 态的 REMPI 光电子谱^[2]和 87000—89000 cm^{-1} 能量区 H_2S 光解产生的 S 原子偶宇称自电离 Rydberg 态的 REMPI 光电子谱^[3]. 本文报道 243—263 nm 光波段 SO_2 分子光解产生的 S 原子的 (2 + 1) REMPI 谱线, 观察到了若干新的自旋禁戒跃迁和从 S 的

* 国家攀登计划和国家自然科学基金(批准号: 29773043)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

$^1\text{D}_2$ 激发态到偶宇称自电离 Rydberg 态的双光子跃迁,对若干跃迁的相对线强度进行了计算,与实验结果进行了对照.

2 实验装置

实验中使用的飞行时间(ToF)质谱仪包括电离室和带有离子透镜的 30 cm 长的飞行管.质谱仪的分辨率优于 150.总压力为 304 kPa 的 SO_2 和 Ar 混合气通过脉冲喷嘴进入束源室后再经 Skimmer 进入电离室.电离室的动态背景压力为 10^{-2} Pa.

由 YAG 激光(GCR)抽运的染料激光(HD-500)再经倍频(HD-1000)后进入电离室垂直交叉于分子束.激光脉宽为 5 ns,线宽小于 0.1 cm^{-1} ,单脉冲能量为 1—2 mJ.

光电离室中产生的离子由电场引出和加速及通过 ToF 管后被一对微通道板(MCP)接收.由微通道板引出的离子信号经放大后送入带宽 50 MHz 的瞬态记录仪,最后送入计算机进行处理.当采集分质量光谱信号时,将 ToF 信号的各个质谱峰的强度(在合适的门宽下)进行平均,通过扫描激发波长得到分质量光谱.

3 结果与讨论

图 1 给出 243—263 nm 光波段 S^+ 离子的分质量激发光谱.可以看到 S^+ 离子在此光波段有着丰富的共振峰.光谱标识表明, S^+ 离子的谱峰对应于 S 原子的双光子跃迁,而中性的 S 原子来源于 SO_2 分子在同一波长的光解离.

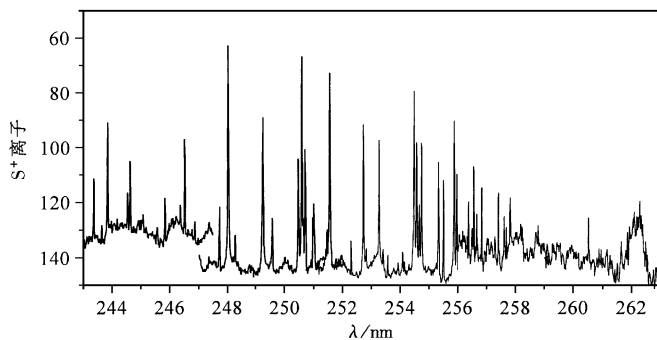


图 1 243—263 nm 光波段 S 离子的(2+1) REMPI 激发光谱

表 1(a) 给出所观察到可以归属于来自基电子态 $3p^4\ ^3\text{P}_{2,1,0}$ 的双光子跃迁谱峰的标识,其中 S 原子激发态能级取自文献[2,6,7],带 # 号的 4 条是新观察到的跃迁.观察到的激发态的主量子数可达 $n=10(^4\text{S}^0\ 10p\ ^3\text{P})$ 和 $n=12(^4\text{S}^0\ 12s\ ^3\text{S}_1^0)$.

表 1(b) 给出 S 原子的若干自旋禁戒跃迁谱线和来自 $3p^4\ ^1\text{D}_2$ 单重态的谱线,其中 S 原子激发态能级取自文献[3,6],带 # 号的 6 条是新观察到的跃迁.区别于文献[3]观察到的从 H_2S 光解产生的 S 原子基态 ^3P 到自电离 Rydberg 态的双光子跃迁,这里给出的是从

表 1 S^+ 离子激发光谱中观察到的谱峰波长和相应的 S 原子双光子跃迁标识
(a) 来自 3P 态的自旋允许跃迁

波长/ nm	初态	$2 h\nu / \text{cm}^{-1}$	$2 h\nu + E_0^a) / \text{cm}^{-1}$	能量 ^{b)} / cm^{-1}	激发态
243. 717	3P_2	82039. 8	82039. 8	82044. 6 ^{c)}	$(^4S^0) 10p \ ^3P$
244. 203	3P_0	81876. 5 [#]	82449. 7	82449. 7 ^{d)}	$(^4S^0) 12s \ ^3S_1^0$
244. 889	3P_1	81647. 2 [#]	82043. 3	82044. 6 ^{c)}	$(^4S^0) 10p \ ^3P_2$
246. 176	3P_1	81220. 4 [#]	81616. 4	81619. 0 ^{c)}	$(^4S^0) 9p \ ^3P$
244. 976	3P_2	81618. 1	81618. 1	81619. 0 ^{c)}	$(^4S^0) 9p \ ^3P$
246. 863	3P_2	80994. 5	80994. 5	80995. 8 ^{c)}	$(^4S^0) 8p \ ^3P$
248. 083	3P_1	80595. 9 [#]	80992. 0	80995. 8 ^{c)}	$(^4S^0) 8p \ ^3P$
248. 393	3P_2	80495. 5	80495. 5	80495. 2	$(^4S^0) 6f \ ^3F_{2,3,4}$
248. 635	3P_0	80417. 2	80990. 8	80995. 8	$(^4S^0) 8p \ ^3P$
249. 548	3P_2	80122. 9	80122. 9	80123. 8	$(^4S^0) 7p \ ^3P_0$
249. 560	3P_2	80118. 9	80118. 9	80120. 2	$(^4S^0) 7p \ ^3P_1$
249. 583	3P_2	80111. 5	80111. 5	80112. 8	$(^4S^0) 7p \ ^3P_2$
250. 804	3P_1	79721. 5	80117. 6	80120. 5	$(^4S^0) 7p \ ^3P_1$
251. 774	3P_2	79414. 5	79414. 5	79418. 0	$(^2D^0) 4p \ ^3P_0$
251. 814	3P_2	79401. 9	79401. 9	79405. 3	$(^2D^0) 4p \ ^3P_1$
251. 896	3P_2	79376. 0	79376. 0	79375. 8	$(^2D^0) 4p \ ^3P_2$
252. 632	3P_2	79144. 8	79144. 8	79143. 9	$(^4S^0) 5f \ ^3F_{2,3,4}$
253. 06	3P_1	79010. 9	79407. 0	79405. 3	$(^2D^0) 4p \ ^3P_1$
253. 155	3P_1	78981. 2	79377. 3	79375. 8	$(^2D^0) 4p \ ^3P_2$
253. 595	3P_0	78844. 2	79417. 8	79418. 0	$(^2D^0) 4p \ ^3P_0$
253. 731	3P_0	78801. 9	79375. 5	79375. 8	$(^2D^0) 4p \ ^3P_2$
254. 826	3P_2	78463. 3	78463. 3	78463. 0	$(^2D^0) 4p \ ^3F_4$
254. 914	3P_2	78436. 4	78436. 4	78435. 8	$(^2D^0) 4p \ ^3F_3$
255. 002	3P_2	78409. 2	78409. 2	78409. 9	$(^2D^0) 4p \ ^3F_2$
255. 674	3P_2	78203. 1	78203. 1	78203. 2	$(^2D^0) 4p \ ^3D_3$
255. 839	3P_2	78152. 7	78152. 7	78152. 2	$(^2D^0) 4p \ ^3D_{1,2}$
256. 211	3P_1	78039. 4	78435. 5	78435. 8	$(^2D^0) 4p \ ^3F_3$
256. 298	3P_1	78012. 9	78409. 0	78409. 9	$(^2D^0) 4p \ ^3F_2$
256. 709	3P_2	77887. 8	77887. 8	77890. 5	$(^4S^0) 6p \ ^3P_2$
256. 884	3P_0	77834. 9	78408. 5	78409. 9	$(^2D^0) 4p \ ^3F_2$
257. 153	3P_1	77753. 3	78149. 4	78152. 1	$(^2D^0) 4p \ ^3D_2$
257. 734	3P_0	77577. 9	78151. 5	78152. 1	$(^2D^0) 4p \ ^3D_2$
257. 936	3P_1	77517. 4	77913. 5	77913. 5	$(^4S^0) 6p \ ^3P_1$
258. 009	3P_1	77495. 3	77891. 4	77890. 5	$(^4S^0) 6p \ ^3P_2$
258. 561	3P_0	77330. 0	77903. 6	77902. 2	$(^4S^0) 6p \ ^3P_0$
258. 598	3P_0	77318. 8	77892. 4	77890. 5	$(^4S^0) 6p \ ^3P_2$
260. 841	3P_2	76654. 1	76654. 1	76656. 3	$(^4S^0) 4f \ ^3F_{4,3,2}$
262. 192	3P_1	76259. 2	76655. 3	76656. 3	$(^4S^0) 4f \ ^3F_{4,3,2}$

a) 为相对于 3P_2 的初态能量 E_0 (文献[6])与双光子能量 $2 h\nu$ 之和. b) 为能级数据,取自文献[6]. c) 为能级数据,取自文献[2]. d) 为能级数据,取自文献[7]. # 为新观察到的跃迁.

(b) 若干自旋禁戒跃迁和来自¹D₂ 态的跃迁

波长/nm	初态	2 hν/cm ⁻¹	2 hν + E ₀ ^{a)} /cm ⁻¹	能量 ^{b)} /cm ⁻¹	激发态
246.712	³ P ₁	81044.0 [#]	81440.1	81438.3	(² D ⁰)3d ¹ P ₁ ⁰
247.207	³ P ₁	80881.6 [#]	81277.7	81281.6	(⁴ S ⁰)9s ⁵ S ₂ ⁰
250.936	¹ D ₂	79679.6 [#]	88918.2	88922.7	(² P ⁰)4p ¹ D ₂
251.036	¹ D ₂	79648.0 [#]	88886.6	88888.3	(² D ⁰)5p ¹ F ₃
251.073	¹ D ₂	79636.1 [#]	88874.7	88877.3	(² D ⁰)5p ³ D ₂
251.310	¹ D ₂	79561.0 [#]	88799.6	88799.6	(² D ⁰)5p ³ F ₂
258.129	³ P ₁	77459.2 ^{c)}	77855.3	77856.5	(⁴ S ⁰)6p ⁵ P ₃
258.143	³ P ₁	77455.2	77851.3	77853.2	(⁴ S ⁰)6p ⁵ P ₂

a) 为相对于³P₂的初态能量 E₀(文献[6])与双光子能量 2 hν 之和. b) 为来自³P 和¹D₂ 初态的跃迁能量数据,分别取自文献[6]和文献[3]. c) 为按照文献[5],激发态是(²D⁰)4p ¹P₁. # 为新观察到的跃迁.

3p⁴ ¹D₂ 激发态到自电离 Rydberg 态的双光子跃迁. 从观察到的来自 3p⁴ ¹D₂ 的谱线可知在此波长范围 SO₂ 的解离过程中有 3p⁴ ¹D₂ 单重态的 S 原子生成.

线偏振光下原子双光子跃迁的对称性选择定则要求:ΔJ = 0, ±1, ±2(J = 0 ↔ J = 1), ΔS = 0 和 ΔL = 0, ±1, ±2(L = 0 ↔ L = 1). 正如表 1(a) 所示,大部分谱线遵从上述选择定则. 但是如表 1(b) 所示,在 246.712, 247.207, 251.073, 251.310, 258.129 和 258.143 nm 光波段的谱线来自自旋禁戒跃迁,其中 246.712, 247.207, 258.219 和 258.143 nm 光波段的谱线分别来自(²D⁰)3d ¹P₁⁰, (⁴S⁰)9s ⁵S₂⁰, (⁴S⁰)6p ⁵P₃ 和(⁴S⁰)6p ⁵P₂ ←³P₁ 的跃迁,它们不遵从 ΔS = 0 的选择定则,表明此时 L-S 耦合不再成立. 自旋禁戒跃迁谱线的强度比起自旋允许跃迁谱线的强度要小得多,如图 2 所示.

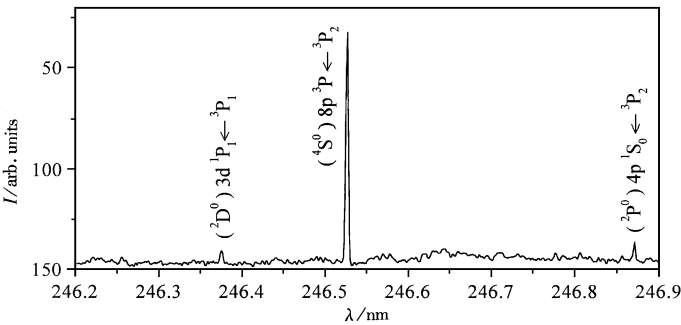


图2 自旋允许跃迁和自旋禁戒跃迁

图 3 给出³P ←³P 跃迁谱线的强度和计算强度. 可以看到,计算强度与实验有较好的符合. 计算时采用了如下强度计算公式^[31]:

$$I(J'' \rightarrow J') = (1/3) (2J' + 1) (2J'' + 1) \left\{ \begin{matrix} L' & J' & S \\ J'' & L'' & 0 \end{matrix} \right\}^2 | \gamma L' Q^0 \gamma L'' |^2 \delta_{SS''} \\ + (2/15) (2J' + 1) (2J'' + 1) \left\{ \begin{matrix} L' & J' & S \\ J'' & L'' & 2 \end{matrix} \right\}^2 | \gamma L' Q^2 \gamma L'' |^2 \delta_{SS''},$$

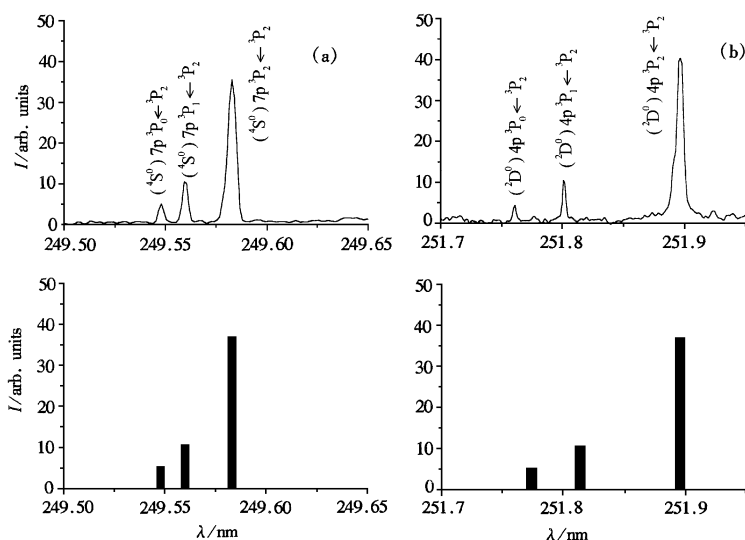


图3 实验测量的(上部)和计算的(下部)谱线强度 强度被分别归一化到跃迁(a) $(^4S^0) 7p \ ^3P_1 \leftarrow ^3P_2$ 和(b) $(^2D^0) 4p \ ^3P_1 \leftarrow ^3P_2$

其中 $|\gamma L' Q^0 \gamma L''|$ 和 $|\gamma L' Q^2 \gamma L''|$ 分别为零阶和二阶不可约张量算子 Q^k 的约化矩阵元, γ 为除了 L, S 和 J 以外的所有量子数. 如果其中的一个 $6j$ 符号的值为零, 则可以计算出相对的线强度. 计算表明, 上式第一项的 $6j$ 符号的值只有在 $J'' = J' = 2$ 时不为零. 因此, 用第二项的 $6j$ 符号可以算出 $(J'', J') = (2, 1), (2, 0)$ 谱线的相对强度, 而对于 $(J'', J') = (2, 2)$ 谱线, 则需要给出 $|\gamma L' Q^0 \gamma L''|$ 和 $|\gamma L' Q^2 \gamma L''|$ 的比率 R , 我们从实验的谱线强度拟合出 R 约为 0.91—0.96.

- [1] U. Berzinsh, Luo Caiyan, R. Zerneck *et al.*, *Phys. Rev.*, **A55**(1997), 1836.
- [2] S. Woutersen, J. B. Milan, W. J. Buma *et al.*, *Phys. Rev.*, **A54**(1996), 5126.
- [3] S. Woutersen, J. B. Milan, W. J. Buma *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **106**(1997), 6831.
- [4] J. Steadman, T. Baer, *J. Chem. Phys.*, **89**(1988), 5507.
- [5] J. R. Apppling, M. R. Harbol, R. A. Edgington, *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 4041.
- [6] W. C. Martin, R. Zalubas, A. Musgrave, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**(1990), 821.
- [7] S. Bashkin, J. O. Stoner, *Atomic Energy-Level and Gortian Diagrams* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York/ Oxford, 1978).

(2 + 1) REMPI SPECTRUM OF RYDBERG STATES OF S ATOMS IN THE 243—263 nm REGION^{*}

ZHANG LIFMIN CHEN JUN XU HAFENG

DAIJINGHUA LIU SHILIN CHEN CONGXIANG MA XINGXIAO

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 3 November 1998)

ABSTRACT

About 50 spectral lines due to the (2 + 1) resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) of atomic sulfur, generated in the sequential multiphoton dissociation of SO₂ at probing wavelengths, in the 243—263 nm region has been observed. Besides most of the lines which are due to the two-photon transitions from the ground states ³P_{2,1,0} to the Rydberg states ³P, ³D, ³F until *n* = 10 of S atom, several new lines including the spin forbidden transition ¹P⁰, ⁵S⁰ ← ³P and the two-photon transitions from the excited state ¹D₂ to the Rydberg states *np*^{1,3}D, ^{1,3}F are observed. Intensities of some lines have been calculated and compared with the experimental results.

PACC: 3280; 3230

^{*} Project supported by the National "Climbing" Program in the "9th 5-Year Plan" of China and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29773043).