

射流冷却的 OCS 分子高分辨 VUV 吸收光谱研究*

李奇峰, 汪 华, 喻远琴, 刘世林**, 俞书勤, 马兴孝

(中国科学院选键化学重点实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 以双光子共振四波混频差频产生的高分辨、可调谐真空紫外激光(VUV)为光源,在 151~156 nm 内测量了超声射流冷却的 OCS 分子 $^1\Sigma^+ \leftarrow ^1\Sigma^+$ 电子跃迁带的吸收光谱. 由于采用射流冷却和高分辨激光,得到与前人吸收谱测量结果不同的光谱线线形,观察到两个呈现明显非对称结构的振动峰,通过 Fano 线型拟合,获得了这两个振动峰的半高峰宽和非对称参数 q 值,与前人光碎片激发谱测量结果基本一致. 实验中,为了消除 VUV 激光强度波动的影响,通过记录参比光的方法,有效地提高了吸收光谱的信噪比,使得吸收测量的灵敏度达到 1% 左右.

关键词: OCS; 真空紫外激光; 吸收光谱

中图分类号: O644 文献标识码: A

High Resolution Absorption Spectrum of Jet-cooled OCS Between 64150 and 65840 cm^{-1} *

Li Qifeng, Wang Hua, Yu Yuanqin, Liu Shilin**, Yu Shuqin, Ma Xingxiao

(Open Laboratory of Bond-selective Chemistry, Chinese Academy of Sciences,

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

Abstract The absorption spectrum of OCS molecules under jet-cooled conditions has been measured between 64150 and 65840 cm^{-1} with a highly resolved tunable vacuum ultraviolet (VUV) laser (about 0.2 cm^{-1}), generated by two-photon resonant four wave mixing process. During the experiment, the VUV intensities prior and posterior to the OCS absorption were monitored simultaneously in order to increase the sensitivity of absorption measurement, and the absorption sensitivity $\Delta I/I$ was determined to be 1%. The measured spectrum is essentially similar to the $S(^1S)$ photofragment excitation spectrum under similar conditions, indicating that the dissociation to produce $S(^1S)$ fragment is the main pathway. The difference between these kinds of spectra, however, implies the existence of other dissociation channels in addition to the $S(^1S)$ pathway.

Key words OCS, Jet-cooled, VUV absorption spectrum

1 引 言

分子的真空紫外(VUV)光谱一直是分子反应动力学和光化学领域的重点研究内容之一^[1]. 利用分子的 VUV 吸收光谱,能直接得到分子电子激发态

势能面的一些特征,以及反映解离动力学过程的信息. 大部分已知的 VUV 吸收光谱都是使用连续光发射灯或同步辐射光做为光源. 连续光源的缺点是必须使用单色仪分光,导致测量的分辨率较差,从而很难获得分子的光谱和光解离方面更精细的结果. 而

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (1999075304) and the National Natural Science Foundation of China (20373066).

** Corresponding author, Email: slliu@ustc.edu.cn Received 23 April 2004; in final form 23 November 2004.

且,这些吸收光谱是在室温气室条件下测量的,有着相当多的振动热带重叠和很宽的转动跃迁分布,使得光谱结构复杂难于分析. 利用商品化的激光器通过四波混频过程产生的高分辨、可调谐的真空紫外激光(VUV),作为光源,结合超声射流冷却技术,可以克服以上困难.

在射流冷却条件下测量分子的吸收光谱,需要避免“测量饱和”带来的影响. 所谓的“测量饱和”,是指当仪器的分辨(如激光线宽)大于分子固有的跃迁谱线线宽时,所得到的吸收将远低于分子的实际吸收,导致无法在合理的误差范围内确定分子的吸收强度. Jolly 等人指出^[2],仪器的分辨越大于分子的固有线宽,饱和现象越严重. 由于 OCS 分子在本研究的波段是快速直接解离的,其谱线宽度远大于仪器分辨,可以忽略“测量饱和”的影响.

OCS 分子在 140 ~ 160 nm 的吸收光谱,对应于 $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$ 电子态跃迁,有着简单的系列振动峰结构,该振动序列已经标识为 OCS 分子的 $^1\Sigma^+$ 电子激发态的对称和反对称伸缩振动^[3]. Yamanouchi 小组利用可调谐的 VUV 激光,通过监测光解碎片 S(1S)原子的激光诱导荧光,测量了整个 $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$ 跃迁(63300 ~ 69350 cm^{-1})的 PHOFEX 光谱,并由此对 OCS 的解离机理进行了深入探讨^[4]. 他们从 PHOFEX 光谱的傅立叶变换得到分子的振动周期为 42 fs,认为该周期为过渡态沿垂直于解离坐标方向的振动周期. 另外,由于 OCS 分子足够的振转冷却和光源的窄线宽,他们获得的 PHOFEX 光谱与 McCarthy 和 Vaida 测量的吸收光谱相比^[3],5 个主要的振动峰有较窄的半高峰宽,并呈现明显的非对称结构. 他们认为这种非对称峰形是 Feshbach 共振引起的一种 Fano 线形,源于过渡态的伸缩振动(对应一个零级分立态)与解离坐标方向的快速解离(对应一个零级连续态)之间强相互耦合. 经过对这 5 个主要振动峰(标识为 $\nu_{\text{TS}} = 0 \sim 4$,其中 ν_{TS} 是 Feshbach 共振中过渡态的伸缩模的振动量子数)的 Fano 线形拟合,获得了各个峰的半高峰宽和非对称参数 q 值,发现振动峰的解离寿命随 ν_{TS} 的增大,先变短,随后又变长,解释为波包在过渡态伸缩振动坐标上的“束缚”造成的. 他们还发现 q 值有“反转”的现象,认为是由于解离波函数在较窄的能量区域内位相变化造成的,反映了过渡态区域内势能面的形状特征. 该工作表明,结合超声射流技术的高分辨吸收光谱,能直接揭示小分子的光解解离动力学过程.

实际上,该工作基于一个根本假定,即假定 OCS 分子在整个研究波段光解碎片 S(1S)原子的量子产率恒定不变,这样所测得的 PHOFEX 光谱与吸收光谱基本等同. 但究竟是否等同,即由两种光谱测得的结果是否一致,尚无实验验证. 而且,据我们所知,至今还没有关于超声射流中分子的 VUV 高分辨吸收光谱的测量的报道.

本工作以高分辨、可调谐的 VUV 激光为光源,结合超声射流技术,直接测量了 64150 ~ 65840 cm^{-1} 的 OCS 分子吸收光谱,结果显示,我们测量的吸收光谱与 Yamanouchi 小组测量的 PHOFEX 光谱是一致的,振动峰有着明显的非对称结构,通过 Fano 线形拟合,获得的各个峰的峰宽和非对称参数 q 值,与 PHOFEX 光谱得到的值也基本一致. 为了提高吸收光谱的信噪比,本工作采用记录参比光的方法,即同时监测吸收前后的 VUV 光强,然后将两路信号相除. 实验证明,这种方法可以很好地消除 VUV 激光光源的波动,能测到 1% 左右的吸收.

2 实验

实验装置如图 1 所示,主要由脉冲 VUV 激光光源产生装置、脉冲射流分子束和 VUV 光探测系统三部分组成,三者的时序由脉冲信号发生器(DG535, SRS)控制.

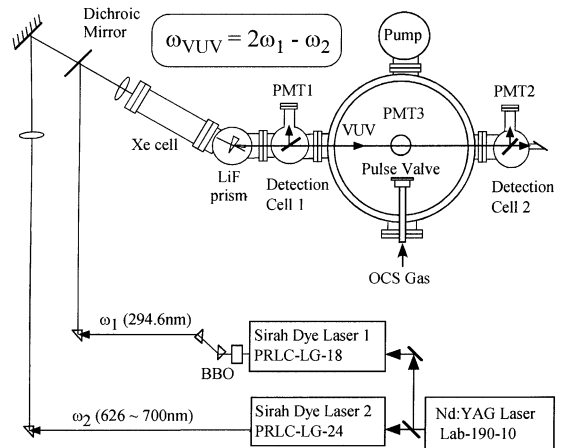


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

以 Xe 气为非线性介质,利用双光子共振四波混频差频($\omega_{\text{VUV}} = 2\omega_1 - \omega_2$)技术产生高分辨、可调谐的相干 VUV 激光,作为测量 OCS 分子吸收光谱的光源^[5]. 两台染料激光器同时由一台脉冲宽度为 10 ns、重复频率为 10 Hz 的 Nd:YAG 激光器(Lab-

190, Spectra Physics) 泵浦. 其中一台染料激光器 (PRSC-LG-18 型, Sirah) 的输出经 BBO 晶体倍频, 波长固定在 249.626 nm, 用它作为第一束泵浦光 ω_1 , 其频率对应于 Xe 原子 $6P[1/2, 0] \leftarrow 5P$ 的双光子共振跃迁激发频率. 另一台染料激光器 (PRLC-LG-24 型, Sirah) 的输出波长为 626 ~ 700 nm, 用它作为第二束泵浦光 ω_2 . 两束激光通过一个双色镜在空间上重合, 再经过一个焦距为 300 mm 的石英平凸透镜聚焦于混频池中. 混频池内充满 0.1 ~ 10 kPa 的 Xe 气 (99.998%, 南京特种气体厂). 产生的 VUV 激光经过焦距为 140 mm 的氟化锂 (LiF) 透镜变为平行光, 并通过一夹角为 15° 的 LiF 三棱镜与两束基频光分离. 调节三棱镜的角度, 使得只有 VUV 激光能够进入探测室和实验腔体. 经估算, 产生的 VUV 激光单脉冲能量约为 0.1 μ J.

滞止压力为 3×10^5 Pa 的 OCS 气体 (99.9%, 大连特种气体有限公司) 经一喉道直径为 0.5 mm 的脉冲喷嘴 (General valve) 喷出后进入真空实验腔体, 形成超声射流分子束, 在距离喷嘴约 6 mm 处与 VUV 激光垂直交叉. 进气时腔体的真空度为 30 ~ 40 mPa.

VUV 激光在进入实验腔体的前后位置处, 各经由一个 LiF 平板的表面反射约 5%, 被一个光电倍增管 (9403B 型, Electron Tubes, 工作电压为 -700 V) 接收, 用以同时检测被 OCS 分子吸收前后的 VUV 激光强度.

购买的样品气体 OCS 中含有痕量的 CO 气体, 利用 CO 分子 $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(0-0)$ 跃迁带的 VUV 激光诱导荧光谱 (与 OCS 分子吸收范围不同), 对 VUV 激光线宽、波长进行标定, 同时也可确定射流中分子的转动温度. CO 分子发射的荧光在与射流和 VUV 激光互相垂直的方向经 LiF 平凸透镜收集后, 被一个光电倍增管 (R1259 型, Hamamatsu, 工作电压为 -400 V) 接收. 通过拟合孤立的转动谱线的半高全宽, 确定出 VUV 激光的线宽为 0.3 cm^{-1} . 从 CO 的 $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+(0-0)$ 跃迁带转动谱线强度分布的拟合, 确定出射流下 OCS 的转动温度约为 25 K. 三个光电倍增管的输出信号, 经由 Boxcar (SR250 型, SRS) 平均 10 次后, 送入计算机记录存储.

3 结果与分析

3.1 测量原理

当一束光被介质吸收后, 其透过率 T 定义为:

$$T = I/I_0, \quad (1)$$

其中, I_0 和 I 分别为吸收前后的光强度. 如果有必要, 可以将 T 转化成吸收度 τ , 根据 Lambert-Beer 定律,

$$\tau = \sigma nl = -\ln T \quad (2)$$

其中, σ 、 n 和 l 分别为介质的吸收截面、数密度和吸收程. 如果光源强度能在较长的时间内保持稳定, 如采用同步辐射光或高压灯, 则 T 与 I 成正比, 不需要用吸收前光强度 I_0 作参比. 但是, 由于 VUV 激光是经过非线性过程产生的, 本实验中四波混频产生的 VUV 激光单脉冲强度起伏达 25% ~ 35%, 导致只有很强的吸收 ($T < 90\%$) 才能被直接测量到.

为了提高吸收光谱的信噪比, 需同时监测吸收前后的 VUV 光强. 原则上, 使用合适的光探测器, 将吸收前的光强信号 R 作为参比, 去除吸收后的光强信号 P , 由 (1) 式, 可得

$$T = P/R \quad (3)$$

3.2 吸收谱的测量

Hinnen 和 Somavilla 的实验工作及理论分析表明^[6,7], 即使光源的强度起伏高达 25% ~ 40%, T 的噪声主要来源于仪器误差及光探测器接受光子的统计误差. 实际上, Somavilla 等人使用单脉冲强度起伏高达 40% 的 XUV 激光作为光源, 能检测到 $T = 0.2\%$ 左右的吸收^[7].

一般情况下, 被探测到的光子数服从 Poisson 分布. 假定吸收前后被探测到的光子数目 μ 相等, 并且相应的光探测器响应一致, 则 T 的相对标准偏差可表示为,

$$\sigma_T^{(1)} = \Delta T^{(1)}/T \approx 1/\sqrt{\mu} \quad (4)$$

上标 (1) 为只考虑光探测器接受光子的统计误差. 本实验中, 由于四波混频产生的 VUV 激光每个脉冲的光子数达 10^9 以上, 考虑到光探测器接受的只是平面镜表面反射的光, 设表面反射约 5%, 则光探测器接受的光子数为 10^7 , 再考虑光探测器的量子产率在 VUV 波段约为 10%, 光探测器接受的有效光子数目 μ 应为 10^6 , 由 (4) 式可以得到 $\sigma_T^{(1)}$ 的理论估计值约为 0.2%. 进一步考虑到电子元件的电噪声和数数值化误差, 以及扫描激光波长时光路轻微偏离带来的基线漂移等, 实际上 T 的相对标准偏差 $\sigma_T = \Delta T/T \approx 4\sigma_T^{(1)} = 0.8\%$. 显然, σ_T 值非常小, 足以保证测量到很小的吸收. 我们实验测量的 σ_T 值约为 1%, 已经比较接近极限灵敏度.

图 2 示意了通过将探测信号 P 除以参比信号 R

可以有效显著提高信噪比. 为了说明实验结果的可靠性, 图 2 中对比给出了不喷气和喷气两种情形下的实验结果. 图 2 中的 1、2 分别为经过 10 次平均的探测信号 P 和参比信号 R 随 VUV 波长的变化, 此时 P 、 R 的相对标准偏差 σ_P 、 σ_R 约为 12%. 图中

3 为 P 、 R 相除得到的透过率 T 随波长的变化, 此时 σ_T 只约为 2%. 再经过多次累加, 能进一步提高信噪比. 图中 4 为 10 次累加后的结果, σ_T 约为 1%. 显然, 采用这种参比的方法, 能将信噪比提高一个数量级.

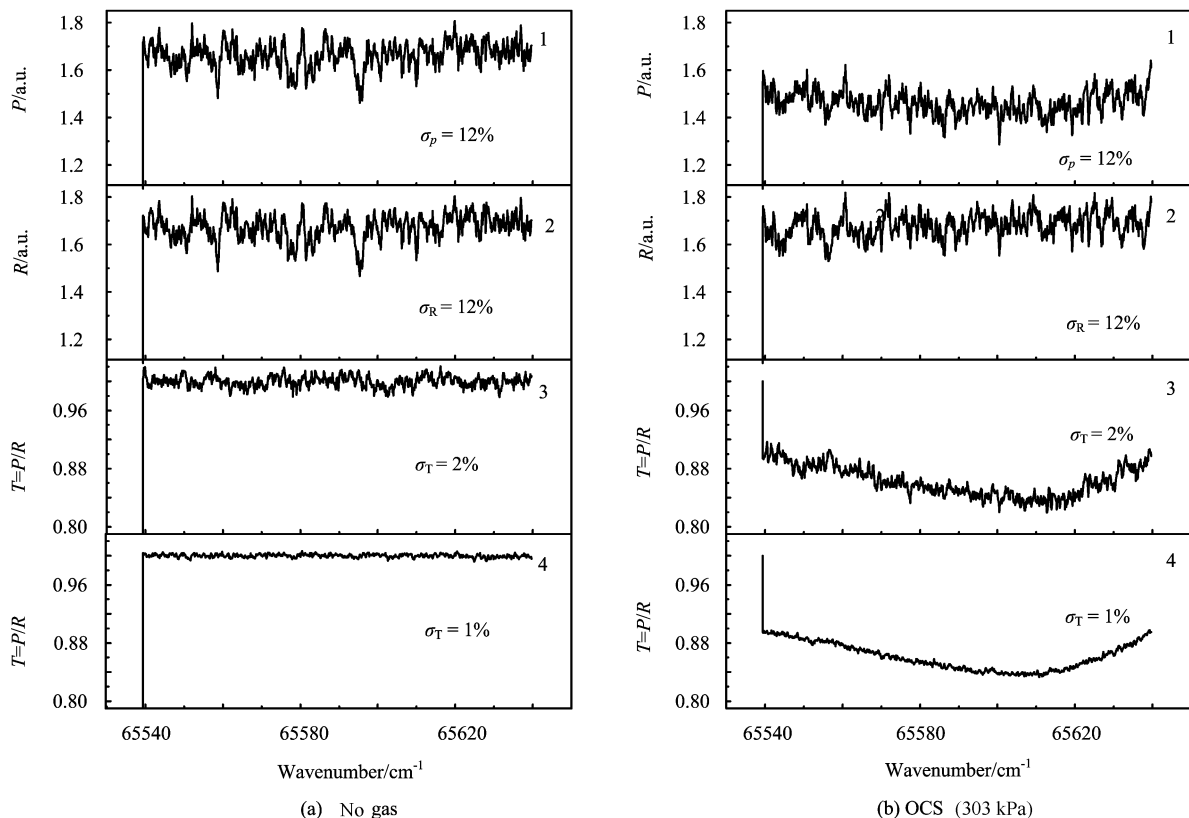


图 2 将探测信号 P 除以参比信号 R 可以有效显著提高信噪比的示意图

1、2 分别为经过 10 次平均的探测信号 P 和参比信号 R 随 VUV 波长的变化, 3 为 P 、 R 相除得到的 T 随波长的变化, 4 为 10 次累加后的结果.

Fig. 2 Demonstration of the noise reduction achieved by dividing P through R

1, 2: The two detector signals of single scan by averaging over 10 laser pulses.

3: The ratio T of P and R . 4: The ratio T of P and R by averaging over 10 scans.

测量射流中分子的吸收, 有必要消除真空泵没有完全抽走的振转温度较高的背景气体造成的影响. 在本实验中, 由于测量的吸收较小 ($T > 84\%$), 背景吸收基本为零. 另外, 虽然实验中 OCS 滞止压力高达 3×10^5 Pa, 但根据 Yamanouchi 小组的工作^[4], Clusters 的影响仍然可以忽略.

3.3 OCS 分子吸收谱峰的拟合

用上述参比吸收法测量了 $64150 \sim 65840$ cm⁻¹ 射流冷却 OCS 分子的吸收光谱, 见图 3. 它包含 $^1\Sigma^+ - ^1\Sigma^+$ 电子态跃迁中 $\nu_{TS} = 0$ 和 1 的两个振动峰. 与 McCarthy 和 Vaida 测量的射流冷却的吸收光谱相比^[3], 两个吸收振动峰的半高峰宽明显变窄, 且谱

线呈非对称形状, 其原因应归结为在 McCarthy 和 Vaida 的实验中 OCS 分子的射流冷却温度仍然较高, 使用的 VUV 光源分辨率较差 (16 cm⁻¹). 而对于本实验, 由 CO 分子的 LIF 光谱得知, OCS 分子的转动温度约为 25 K, VUV 激光的线宽为 0.3 cm⁻¹. Yamanouchi 小组认为图 3 中呈明显非对称结构的振动峰是 Feshbach 共振引起的一种 Fano 线形, 反映了 OCS 分子在单一的 $^1\Sigma^+$ 电子激发态势能面上的解离过程^[4]. Fano 线形最初是在原子的电离光谱中观察到的, 它是由于原子的分立能级和连续电离态之间的相互耦合造成的非对称谱线形状, 后来在预解离的双原子和三原子分子中也观察到了类似的

非对称线形. 为了获得由解离引起的谱线加宽 Γ , 可由 Fano 线形表达式来拟合吸收光谱,

$$\sigma(E) \propto (q + \varepsilon)^2 / (1 + \varepsilon^2) \quad (5)$$

其中 $\varepsilon = (E - E_r) / (\Gamma/2)$ 为无量纲的偏离谱峰中心能量 E_r 的偏移量; q 为非对称参数.

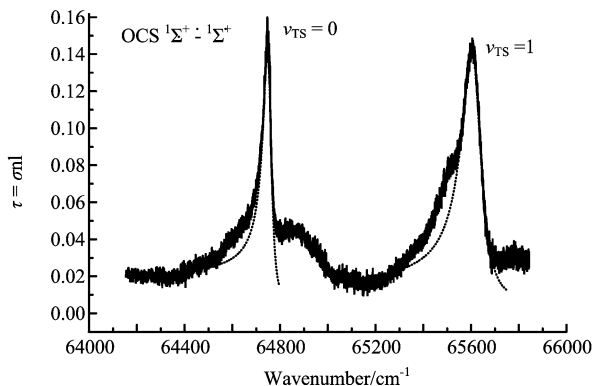


图3 射流冷却的 OCS 的吸收光谱(实线)及拟合两个吸收振动峰的 Fano 线形(点线)

Fig. 3 The absorption spectrum (solid line) of jet-cooled OCS and the Fano line profiles (dotted lines) which are fit to the two observed absorption peaks

图3中的虚线为拟合结果. 由于 $\nu_{TS} = 0$ 和 1 的两个吸收峰附近还部分重叠一些可能是激发到 bending 激发模的很弱的吸收峰, 导致拟合得到的 Fano 线形曲线的两端与实验测量的吸收谱不太吻合. 不过, 考虑到重叠区域的吸收很弱, 在峰中心附近的拟合与实验基本吻合, 因而拟合得到的结果应该是可靠的. 表1列出了由拟合得到的参数 E_r 、 q 和 Γ 的数值, 各参数的误差是通过 Trial and Error 方法获得的. 作为比较, 表1中还同时列出了 Yamanouchi 小组通过监测光解碎片 S(1S) 原子获得的 PHOFEX 光谱的拟合结果^[4]. 可以看出, 两种实验方法得到的结果基本一致, 由此证实了该波段 OCS 分子的 PHOFEX 光谱与吸收光谱基本等同, 亦即 OCS 分子在该波段的 S(1S) 碎片量子产率恒定不变. 至于两种方法得到的 q 值, 在 $\nu_{TS} = 1$ 振动峰处有稍微较大的出入, 这可能是与 $\nu_{TS} = 1$ 振动峰的重叠吸收部分造成的, 也可能是由于 PHOFEX 光谱和吸收光谱测量方法的不同造成的. 本工作是直接测量吸收光谱, 得到的数据应该较为可靠.

表1 OCS 吸收谱和 PHOFEX 谱^[4]的 Fano 线形拟合得到的各项参数 (同时给出了吸收谱获得的谱峰位置和半高峰宽^[3])

Table 1 Results of the Fano profile analysis for the absorption spectrum and PHOFEX spectrum^[4] of OCS (the peak position and width derived from the absorption spectrum^[3] are also shown).

ν_{TS}	this work (Fano profile analysis)			Ref. [4] (Fano profile analysis)			Ref. [3]	
	E_r/cm^{-1}	Γ/cm^{-1}	q	E_r/cm^{-1}	Γ/cm^{-1}	q	$\nu(\text{peak center})/\text{cm}^{-1}$	Γ/cm^{-1}
0	64753(3)	42.5(6)	-3.8(10)	64750(3)	49(7)	-3.5(8)	64704	156
1	65612(3)	99(8)	-5.5(10)	65608(5)	105(10)	-8.1(7)	65561	224

4 总结

利用双光子共振四波混频差频产生的可调谐真空紫外激光, 第一次测量了超声射流冷却的 OCS 分子的吸收光谱. 由于采用更低的转动冷却和高分辨激光, 得到的光谱形状与前人明显不同, 但与采用类似实验条件的光碎片激发谱基本相同, 说明 OCS 分子在研究波段的碎片量子产率恒定不变. 虽然本实验采用的 VUV 强度起伏达 25% ~ 35%, 但通过采用记录参比光的方法可以有效地提高测量光谱的信噪比, 使得吸收测量灵敏度达到 1% 左右. 本工作表明, 利用四波混频产生的高分辨、可调谐 VUV 激光, 结合超声射流冷却技术, 可以获得高分辨、高灵敏度的 VUV 吸收光谱, 从而得到分子电子激发态势能面的一些特征, 进而了解其解离动力学过程.

参 考 文 献

- [1] Kaoru Yamanouchi, Soji Tsuchiya. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1995, **28**: 133
- [2] Jolly A, Lemaire J L, Belle-Oudry D, Edwards S, Malmasson D, Vient A, Rostas F. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1997, **30**: 4315
- [3] McCarthy M I, Vaida V. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 5875
- [4] Akiyoshi Hishikawa, Kyoko Ohde, Ryuji Itakura, et al. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 694
- [5] Li Q F (李奇峰), Wang H (汪华), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2005, **18**: 298
- [6] Hinnen P C, Stolte S, Hogervorst W, Ubachs W. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998, **15**: 2620
- [7] Somavilla M, Hollenstein U, Greetham G M, Merkt F. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2002, **35**: 3901