

# CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{X}^2\Pi_g$ )的(1 + 1)光解离动力学研究\*

陈 军, 徐海峰, 郭 颖, 戴静华, 张立敏, 刘世林\*\*, 马兴孝

(中国科学院选键化学开放实验室, 中国科技大学化学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 在气束条件下, 利用 483.2 nm 的激光(3 + 1)共振增强多光子电离(REMPI)CS<sub>2</sub> 分子以产生 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子源, 用另一束可调谐激光在 424482 nm 内, 通过对 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{X}^2\Pi_g$ ) (1 + 1) 双光子共振解离产生的碎片离子激发谱的探测, 来获取 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的光解离动力学信息。光解离碎片 S<sup>+</sup> 的激发谱( PHOFEX) 可归属为 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{A}^2\Pi_u$ ) ( $v' = 04, v' = v_1' + (1/2)v_2'$ )  $\leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$  ( $0, 0, 0$ ) 和 ( $\tilde{A}^2\Pi_u$ ) ( $v' = 04$ )  $\leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$  ( $0, 0, 0$ ) 的跃迁。对 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 光解离动力学的研究表明, 其产生 S<sup>+</sup> 的通道为 (i) CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 吸收一个光子从基态  $\tilde{X}^2\Pi_g$  共振激发至  $\tilde{A}^2\Pi_u$  态 (ii) 已布居的  $\tilde{A}^2\Pi_u$  态的振动能级和  $\tilde{X}^2\Pi_g$  态的高振动能级产生耦合, (iii) 吸收第二个光子从上述耦合的振动能级进一步激发至  $\tilde{B}^2\Sigma_u$  态, 再通过  $\tilde{B}^2\Sigma_u$  态与  $^4\Sigma^-$  态间的自旋 - 轨道相互作用, 经由  $^4\Sigma^-$  排斥态解离产生 S<sup>+</sup> + CS。

关键词: CS<sub>2</sub><sup>+</sup>; 光解离; 光碎片激发

中图分类号: O644.18 文献标识码: A

## 1 前 言

CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 为线形分子, 其典型的简单构型使其成为人们感兴趣的重要离子之一<sup>[1]</sup>。离子的结构与能级知识在大气物理、大气化学和星际化学中至关重要。研究离子的电子激发态及其解离机理的重要途径之一是获取它的光激发谱。与中性分子相比, 离子的不稳定性增大了直接测量其光激发谱的难度。随着实验技术和手段的进步, 尤其是时序可精密控制的多台激光器的连用, 使直接测量离子的激发谱成为可能, 并由此可获得光激发机理、内部传能和断键的直接信息<sup>[2, 3]</sup>。

本工作中, 我们通过双光子共振激发, 对 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{X}^2\Pi_g$ ) 的光解离碎片 S<sup>+</sup> 的激发谱及相关的光解离机理进行了研究。近年来, 有关 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的光谱和 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{C}^2\Sigma_g$ ) 的解离动力学已见较多报道<sup>[3-25]</sup>。Laird 和 Barrow 首先在 UV 光谱区观察到 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的发射<sup>[4, 5]</sup>, 后来 Callomon 以更高的精度研究了这一发射谱系<sup>[5]</sup>, 确认了光谱标识, 并用转动分析证明上述光谱包含双重简并的  $\tilde{X}^2\Pi_g$  与  $\tilde{B}^2\Sigma_u$  态之间的跃迁。Leach 观察到另一个可见区发射带系<sup>[6]</sup>, 并把它标识为  $\tilde{A}^2\Pi_u \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g$  的跃迁。此后, 借助各种产生手段对 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的这两个跃迁带系进行了系统研究, 如光电离<sup>[7-12]</sup>、电子碰撞<sup>[13-16]</sup>、Penning 电离<sup>[17, 18]</sup>和电荷转移<sup>[19, 20]</sup>等, 结果均表明 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的这三个电子态都是束缚态, 它们的几何构型是线形的。 $\tilde{X}^2\Pi_g$ 、 $\tilde{A}^2\Pi_u$  和  $\tilde{B}^2\Sigma_u$  态的 C - S 键长分别为

\* 95 攀登计划“分子反应动力学和原子分子激发态”、国家自然科学基金(29873047)及 NKBRF 研究(G199075304)资助项目。

\*\* 通讯联系人, Email: slliu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001 - 03 - 26; 修回日期: 2001 - 06 - 01。

1.5542、1.615 和 1.5641  $\text{Å}^{-1}$  [5, 14]，且在基电子态  $\tilde{X}^2\Pi_g$  和激发态  $\tilde{A}^2\Pi_u$  中都存在对称伸缩  $\nu_1$  与弯曲  $\nu_2$  振动能级之间的强 Fermi 共振。除这三个束缚态之外，在光电子谱中观察到更高的  $\tilde{C}^2\Sigma_g$  电子激发态 [7, 11, 12]，确定了它的振动频率。结果表明  $\tilde{C}^2\Sigma_g$  电子态是完全的预解离态，且与  $S^+$  和  $CS^+$  的产生相关联。Momigny 等提出一模型计算了电子碰撞  $CS_2$  分子解离生成  $S^+(^4S) + CS(\tilde{X}^1\Sigma^+)$  和  $CS^+(\tilde{X}^2\Pi) + S^+(^3P)$  的亚稳跃迁 [13]，表明  $\tilde{C}^2\Sigma_g$  态与  $^4\Sigma^-$  排斥态或与  $^2\Sigma^-$  排斥态的势能曲线交叉应是造成预解离的原因。Maier 和 Hwang 等采用双色光学 - 光学双共振方法 [3, 22, 23]，详细地研究了  $\tilde{C}^2\Sigma_g$  态的解离动力学，确定了该预解离态的寿命、产生  $CS^+/S^+$  的分支比以及  $\tilde{C}^2\Sigma_g$  态中若干振动能级释放的平动能。

尽管  $CS_2^+(\tilde{X}^2\Pi_g, \tilde{A}^2\Pi_u$  和  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+)$  的光谱与  $\tilde{C}^2\Sigma_g$  态的解离动力学已见诸多研究，但有关  $CS_2^+$  低于  $\tilde{C}^2\Sigma_g$  态的气相光激发谱及激发电子态的光解离动力学至今却未见报道。根据 Momigny 等提出的模型 [13]，关联于第一解离限生成  $S^+(^4S) + CS(\tilde{X}^1\Sigma^+)$  的  $^4\Sigma^-$  排斥态，也和  $\tilde{X}^2\Pi_g, \tilde{A}^2\Pi_u$  和  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  态的高振动激发能级有交叉，这说明处于  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  态的高振动能级的  $CS_2^+$  也可能是预解离的。然而，因  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$  跃迁处于狭窄的 Franck - Condon 区 [14]，从基态  $\tilde{X}^2\Pi_g(0, 0, 0)$  直接激发到  $\tilde{B}$  态的高振动能级是不容易的，可能需经一中间态才能激发到  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  态的高振动能级。在本工作中，我们通过  $CS_2$  分子 4p Rydberg 态 [26] 在 483.2 nm 波长的 (3 + 1) REMPI 来制备纯的  $CS_2^+(\tilde{X}^2\Pi_{g, 3/2, 1/2}(0, 0, 0))$ ，然后通过  $CS_2^+(\tilde{A}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g)$  共振增强双光子激发在低于  $\tilde{C}^2\Sigma_g$  态的  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  态高振动激发区得到了  $S^+$  碎片离子，并通过碎片离子的激发谱，探讨了  $CS_2^+$  光解离动力学过程。

## 2 实验

本实验装置主要由  $CS_2^+$  的产生和其光解离的引发与探测两部分构成：(i)  $CS_2/He$  的脉冲分子束源和离子制备光源（即产生选定波长的 YAG 泵浦的 MOPO 激光系统）；(ii) 激发解离光源（另一套 YAG 泵浦的染料激光系统）和检测母体及碎片离子的时间飞行 (TOF) 质谱。

约  $2 \times 10^5$  Pa、1% 的  $CS_2/He$  混合气由一喉道直径为 0.5 mm 的脉冲喷咀 (General Valve) 喷出，气束经位于喷咀下游 10 mm 的 Skimmer (直径 3 mm) 准直后进入激光 - 分子相互作用的电离区，与制备光和光解光垂直相交。Skimmer 和激光 - 分子相互作用点的距离为 10 cm。束源室由机械泵 (70 L/s) 带动的涡轮分子泵 (1500 L/s) 抽真空，电离室由另一机械泵 (15 L/s) 带动的涡轮分子泵 (1500 L/s) 抽真空，束源室和电离室的工作压力分别约为 0.4 和 0.08 mPa。

实验中所用的脉冲 MOPO 激光器 (MOPO - HF, Spectra Physics) 由 Nd:YAG 激光 (GCR - 250, Spectra Physics) 泵浦，染料激光器 (HD - 500, Lumonics) 由另一套 Nd:YAG 激光 (GCR - 170, Spectra Physics) 泵浦。MOPO 激光输出 (每脉冲约 5 mJ) 的 483.2 nm (该波长相应于  $CS_2$  的三光子共振 Rydberg 跃迁， $4p\sigma^3\Pi_u - X^1\Sigma_g$ ) 激光经焦距  $f = 30$  cm 的石英透镜聚焦到电离区，用作 (3 + 1) REMPI 以制备  $CS_2^+$ ，该光垂直于  $CS_2$  分子束。染料激光输出的激光 (每脉冲约 2 mJ) 被用作光解光，经另一  $f = 60$  cm 的石英透镜聚焦与制备光共轴相向传输到激光 - 分子相互作用区，使  $CS_2^+(1 + 1)$  激发并解离。光解光的波长在 424482 nm 扫描以使  $CS_2^+$  从基态通过双光子激发到需要的能量区。两束激光的时序由一精密的时间延迟脉冲发生器 (SRS, DG535) 控制，在到达激光 - 分子相互作用区时在时间上和空间上重叠。

产生的离子，包括母体和碎片离子，被引出、加速、经离子透镜聚焦后沿 32 cm 长的时间飞行 (TOF) 管飞行，最后由微通道板 (MCP) 接收，从 MCP 输出的信号经前置放大器 (NF, BX - 31)

放大, 进入 Boxcar 平均器 (SRS, SR250) 平均后送到计算机处理, 最后获得所需的质量分辨的光谱数据。实验时, 制备电离激光和光解激光的强度被同步探测。

### 3 结果和讨论

Baker 等已详细地研究了在 465500 nm 波段 CS<sub>2</sub> 的 (3 + 1) REMPI<sup>[26]</sup>。我们感兴趣的是在 483.2 nm 处的共振峰, 因为它几乎不产生碎片 S<sup>+</sup> 和 CS<sup>+</sup>, 利用这一特点可制备较“纯净”的 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>。本工作中的 483.2 nm 波长相应于 (3 + 1) REMPI 光谱中的单个窄带, 可表示为:

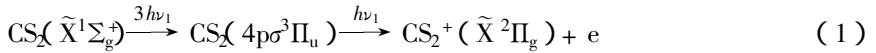


图 1(a) 给出波长固定在 483.2 nm、脉冲能量约 5 mJ 的制备电离激光单独作用时获得的 TOF 质谱。从质谱上可以清楚看到 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 分子离子是在这个波长上得到的主要产物, 而 S<sup>+</sup> 和 CS<sup>+</sup> 的数量小于 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的 1%。正如 Baker 等指出的<sup>[26]</sup>, S<sup>+</sup> 和 CS<sup>+</sup> 源于 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的解离, 即先通过 (3 + 1) REMPI 过程形成的 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{X}^2\Pi_g$ ), 再非共振地相继吸收 23 个光子到达第一或第二解离限, 生成 S<sup>+</sup>(<sup>4</sup>S) + CS( $\tilde{X}^1\Sigma^+$ ) 或 CS<sup>+</sup>( $\tilde{X}^2\Pi$ ) + S<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P)。这意味着不管这些机理的细节如何, 我们可采用特定波长的 (3 + 1) REMPI, 通过使用中等焦距的透镜 (f = 30 cm) 并优化电离激光能量 (约 5 mJ) 后去制备“纯净”的 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{X}^2\Pi_g$ )。

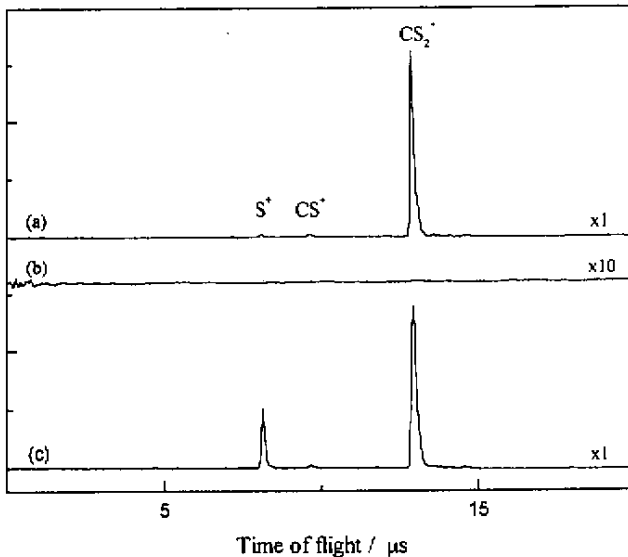


图 1 256 个激光脉冲平均获得的 TOF 质谱

(a) 只有 483.2 nm 的电离激光, (b) 只有 460.6 nm 的解离激光, (c) 在时间和空间上互相重合的电离激光和解离激光共同作用。

Fig. 1 The TOF mass spectra averaged over 256 laser - shots and obtained with (a) only the photoionization laser at 483.2 nm, (b) only the photodissociation laser at 460.6 nm, and (c) both the photoionization laser and the dissociation laser overlapped spatially and temporally with each other.

在除去背景离子的干扰后, 通过引入解离激光就能够研究 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的光解离机理。仔细调整解离激光的强度使在只有该束激光时观察不到母体离子信号, 如图 1(b) 所示的 λ = 460.6 nm 时获得的 TOF 质谱图。图 1(c) 则给出电离激光和解离激光在空间和时间上重合时获得的双

光束作用的 TOF 质谱图。从谱图可以看出在加上了解离激光后有显著的强  $S^+$  离子信号出现。通过去掉两束激光中的任意一束,或者改变两束激光的时间延迟和空间重叠,可以确认强  $S^+$  离子信号的出现来自于解离激光对母体离子  $CS_2^+$  的作用。信号对激光强度相关性的测量表明,产生的  $S^+$  是解离激光对母体离子  $CS_2^+$  的  $(1+1)$  双光子激发的结果,即从基电子态激发到一中间态然后再激发到解离态。在扫描解离激光波长时监测  $S^+$  离子信号即可得到光碎片激发谱 (PHOFEX),它包含了两个相继跃迁的有关信息。因此,中间态的光谱信息以及解离机理即可从碎片光谱中得到。

### 3.1 光解碎片 $S^+$ 的激发谱

实验表明,在 424482 nm 内  $CS_2^+$  光解产生的碎片离子仅有  $S^+$ ,测得光解碎片  $S^+$  的激发谱如图 2 所示。借助前人获得的  $CS_2^+$  发射光谱数据<sup>[5,10,11,14]</sup>,该 PHOFEX 谱能很好地归属为  $CS_2^+(\tilde{A}^2\Pi_u) \leftarrow CS_2^+(\tilde{X}^2\Pi_g)$  的电子跃迁,表明在  $(1+1)$  解离产生  $S^+$  的过程中其中间态应是  $CS_2^+(\tilde{A}^2\Pi_u)$  态。

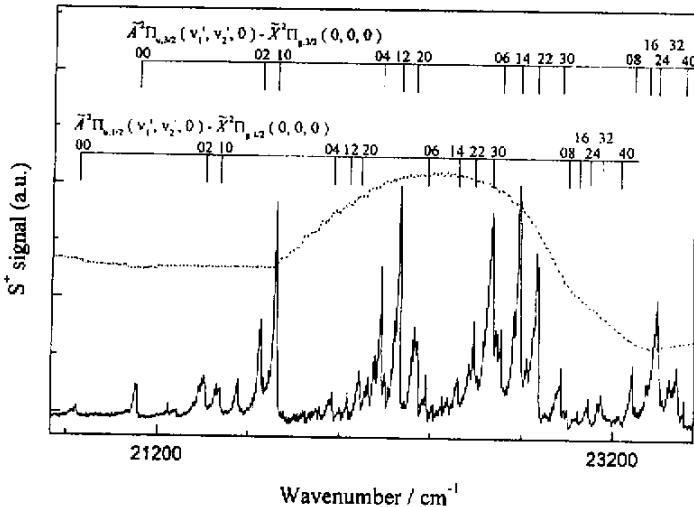


图2 在 424482 nm 内  $S^+$  的 PHOFEX 谱

Fig.2 The PHOFEX spectrum obtained by monitoring  $S^+$  in 424482nm

图 2 所示,测得的  $S^+$  碎片激发谱可归属为  $CS_2^+(\tilde{A}^2\Pi_{u,3/2}(v'=04) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0,0,0))$  和  $(\tilde{A}^2\Pi_{u,1/2}(v'=04) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}(0,0,0))$  的跃迁,其中  $v'$  为通过 Fermi 共振相互作用进行耦合的振动能级, $v' = v'_1 + v'_2/2$ ,这里  $v'_1$ 、 $v'_2$  分别为  $\nu_1$ (对称伸缩振动)和  $\nu_2$ (弯曲振动)模的振动量子数。光谱的标识表明了  $S^+$  由母体离子  $CS_2^+$  经  $\tilde{A}^2\Pi_u$  中间态双光子解离产生。光谱由几种不同的染料记录的光谱段合成,虚线表示解离激光强度相对于 PHOFEX 谱基线的变化。Morgan 等用 483.1 nm 光  $(3+1)$  激发  $CS_2$  分子后测量了它的光电子谱<sup>[27]</sup>,结果表明  $CS_2^+$  布居在  $\tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}$  和  $\tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}$  的  $(0,0,0)$  振动能级。这与我们的测量结果一致,因而也佐证了我们对 PHOFEX 谱的标识,不过我们的光谱分辨(约  $0.07 \text{ cm}^{-1}$ )比光电子谱好。

值得注意的是,从图 2 可以看出  $\tilde{A}^2\Pi_{u,3/2}(0,0,0) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0,0,0)$  和  $\tilde{A}^2\Pi_{u,1/2}(0,0,0) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}(0,0,0)$  跃迁在所有跃迁中强度最弱。这显然不能用它们的 Franck - Condon 因子来

解释,因为对于相似几何构形的两个线形电子态之间的跃迁来说,  $\Delta v_1 = v_1' - v_1'' = 0$  跃迁应有最大的强度。真正的原因应涉及到 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的多光子激发和解离机理,我们将在下面讨论。

### 3.2 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{X}^2\Pi_g$ )的(1+1)光解离机理

前已述及, S<sup>+</sup> 碎片来源于 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{X}^2\Pi_g$ )的(1+1)解离。其中第一步激发是 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{A}^2\Pi_u$ )←CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{X}^2\Pi_g$ )跃迁,而后续的第二步激发过程却不是那么明显,需进行细致的分析。图 3 为根据文献 [13, 14, 22] 并经整理的 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的相关能级示意图。其中第一解离限(S<sup>+</sup> + CS)和第二解离限(S + CS<sup>+</sup>)分别位于 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的无振动基电子态之上 5.0 eV (40327 cm<sup>-1</sup>) 和 6.0 eV (48400 cm<sup>-1</sup>) 处<sup>[13]</sup>。由于我们的双光子激发能是从 4150047100 cm<sup>-1</sup>,从能量上看母体离子 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>( $\tilde{X}$ ) 能被双光子激发到第一解离限之上和第二解离限之下的区域,与之相对应的解离通道只能是经<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>态解离产生 S<sup>+</sup> 碎片而无 CS<sup>+</sup> 碎片。这正好和图 1 在激发能量区只观察到 S<sup>+</sup> 碎片一致。

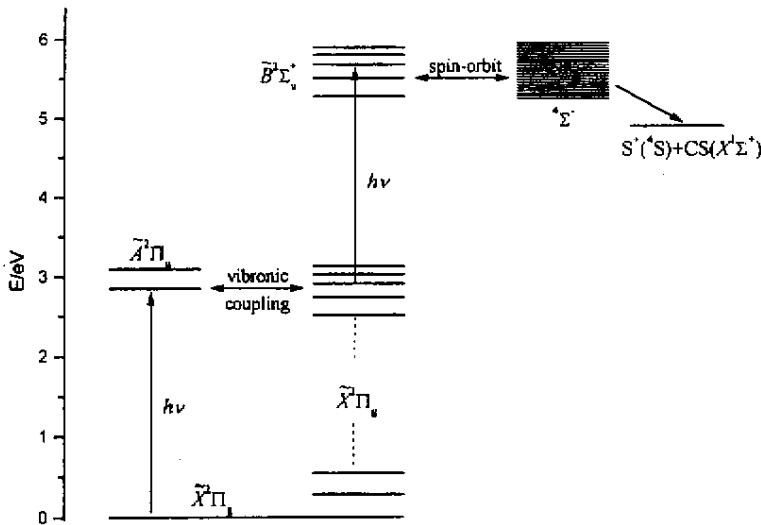


图 3 根据文献 [13, 14, 22] 并经重新整理的 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的相关能级简图

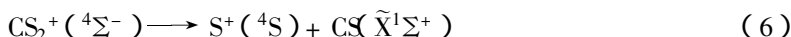
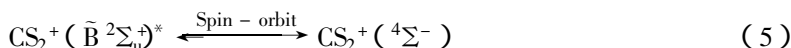
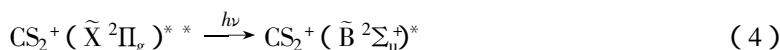
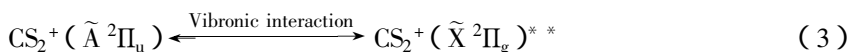
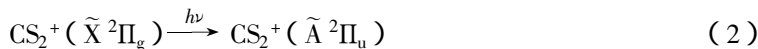
Fig.3 Schematic energy level diagram of CS<sub>2</sub><sup>+</sup> modified from Refs.[ 13, 14, 22 ] with possible interactions among the electronic states to illustrate the(1+1) excitation and dissociation processes

无论如何,从  $\tilde{A}^2\Pi_u$  态到<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>态的直接激发在 Hund 规则(a)近似下是自旋禁阻的,除非<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>态经由自旋-轨道相互作用和一个自旋允许的电子态混合而获得跃迁强度。由文献 [14, 22] 可知,  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+(0, 0, 0)$  和  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(0, 0, 0)$  能级分别位于 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的  $\tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0, 0, 0)$  能级之上的 35460 cm<sup>-1</sup> (4.4 eV) 和 49282 cm<sup>-1</sup> (6.1 eV) 处。因此,现在的双光子激发从能量上不能到达  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  态,但能到达  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  态的高振动能级区。在这个能量区<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>态可能与自旋允许的  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  态耦合,并因此获得一些双重态特性。

现在的问题是母体离子 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 怎样能从  $\tilde{A}^2\Pi_u$  态激发到  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  态。显然,按电偶极选择定则从 CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 的  $\tilde{A}^2\Pi_u$  态到线形激发态  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  的单光子跃迁是禁戒的。一个可能的解释是考虑电子-振动耦合。禁戒电子跃迁取得强度的两种可能的途径是:通过 Herzberg-Teller 强度借用,这意味着 Franck-Condon 近似的失效,或在 Born-Oppenheimer 近似的失效的情况下强度借用。电子态中的振动态只能和与该电子态具有相同对称性的电子态混合,且相互作用的程度依赖

于两个电子态的间隔。对  $\tilde{B}^2\Sigma_u^-$  态而言,不存在任何可能的电子态能经由电子-振动相互作用与其混合,反之,对  $\tilde{A}^2\Pi_u$  态而言,在该态附近存在着可以与其耦合的  $\tilde{X}^2\Pi_g$  的高振动能级<sup>[13]</sup>。因此,这个  $\tilde{B}^2\Sigma_u^- \leftarrow \tilde{A}^2\Pi_u$  禁戒跃迁的强度可以来自于  $\nu_3(\Sigma_u)$  伸缩振动的振动耦合。

按照以上考虑,我们认为  $CS_2^+$  的  $(1+1)$  光解离过程可由图 3 示出,即:



这里  $\tilde{A}$  和  $\tilde{X}$  分别表示相应电子态的高振动能级和更高振动能级。前面提到,在 PHOFEX 谱中观察到的  $\tilde{A}^2\Pi_{u,3/2}(0,0,0) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0,0,0)$  和  $\tilde{A}^2\Pi_{u,1/2}(0,0,0) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}(0,0,0)$  的跃迁反常弱,现在就可以用上述的激发(解离)过程来解释。它并不是由于第一步激发的 Franck-Condon 因子小,而是来自于第二步激发的效率低,因为  $\tilde{A}(0,0,0)$  和  $\tilde{X}^{**}$  之间的耦合强度将由于两个态的波函数的不利重叠而变弱。反之,  $\tilde{X}^2\Pi_g(0,0,0)$  到  $\tilde{A}^2\Pi_u(\nu_1,0,0)(\nu_1'=04)$  的跃迁虽然 Franck-Condon 因子随  $\nu_1'$  的增加而减小,但第二步激发的效率,依赖于  $\tilde{A}(\nu_1',0,0)$  和  $\tilde{X}^{**}$  之间的波函数重叠,却随  $\nu_1'$  增加而增加。因此,产生  $S^+$  的两个相继激发的总体效率并不随  $\nu_1'$  明显变化。

我们还用 UV 单光子代替可见双光子来激发  $CS_2^+$  的实验结果进一步证实这一机理。UV 光为图 1 中 PHOFEX 谱的光解激光的倍频输出,并在相应的 212241 nm 间调谐。从能量上看,从  $\tilde{X}^2\Pi_g$  到  $\tilde{B}^2\Sigma_u^-$  的 UV 单光子激发可以产生  $S^+$ 。然而遗憾的是在整个波段我们均未观察到  $S^+$  信号。这应归因于  $CS_2^+ (\tilde{X}^2\Pi_g) \rightarrow CS_2^+ (\tilde{B}^2\Sigma_u^-)^*$  跃迁的 Franck-Condon 因子太小,即两个态的波函数的不利重叠。相反,而在  $(1+1)$  激发方式中,中间态  $\tilde{A}$  和  $\tilde{X}$  态间的振动耦合增强了到  $\tilde{B}$  态的激发效率,进而增强了  $S^+$  碎片离子的生成。

## 4 结 论

本文在 424482 nm 内采用 483.2 nm 的特定波长  $(3+1)$  REMPI  $CS_2$  分子以制备“纯净”的  $CS_2^+ (\tilde{X}^2\Pi_g)$  离子,并通过  $S^+$  的 PHOFEX 谱研究了  $CS_2^+$  的  $(1+1)$  光解离过程。 $S^+$  的 PHOFEX 谱可归属为  $CS_2^+ (\tilde{A}^2\Pi_u) \leftarrow CS_2^+ (\tilde{X}^2\Pi_g)$  的跃迁, $S^+$  的产生来自于  $CS_2^+$  经和排斥态  ${}^4\Sigma^-$  相关联的第一解离限的解离。激发和解离过程被认定如下:从基态  $\tilde{X}^2\Pi_g$  到  $\tilde{A}^2\Pi_u$  态的共振激发,振动耦合使已布居的  $\tilde{A}^2\Pi_u$  态的振动能级和  $\tilde{X}^2\Pi_g$  态的高振动能级产生混合,从混合的振动能级到  $\tilde{B}^2\Sigma_u^-$  态的进一步激发,再通过  $\tilde{B}^2\Sigma_u^-$  态和  ${}^4\Sigma^-$  态间的势能曲线的交叉经  ${}^4\Sigma^-$  态的解离。 $\tilde{A}$  态和  $\tilde{X}$  态间的振动耦合增强了第二步激发的效率。进一步通过激光诱导荧光的测量确认和研究  $\tilde{A}/\tilde{X}$  耦合,以及详细研究  $\tilde{B}$  态高振动能级的解离机理将是非常令人感兴趣的工作。相关的实验正在进行中。

## 参 考 文 献

- [1] Turner D W. *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., 1970
- [2] Schinke R. *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993

- [ 3 ] Hwang W G , Kim H L , Kim M S. *J. Chem. Phys.* , 2000 , **113** : 4153
- [ 4 ] Laird R K , Barrow R F. *Proc. Phys. Soc. London.* , 1950 , **A63** : 412
- [ 5 ] Callomon J H. *Proc. R. Soc. London.* , 1958 , **A244** : 220
- [ 6 ] Leach S. *J. Chem. Phys.* , 1964 , **61** : 1493 ; 1970 , **67** : 74
- [ 7 ] Eland J H D , Danby C J. *Int. J. Mass Spectrum. Ion. Phys.* , 1968 , **1** : 111
- [ 8 ] Brundle C R , Turner D W. *Int. J. Mass Spectrum. Ion. Phys.* , 1969 , **2** : 195
- [ 9 ] Frost D C , Lee S T , McDowell C A. *J. Chem. Phys.* , 1973 , **59** : 5484
- [ 10 ] Lee L C , Judge D L , Ogawa M. *Can. J. Phys.* , 1973 , **53** : 1861
- [ 11 ] Frey R , Gotchev B , Peatman W B , Pollak H , Schlag E W. *Int. J. Mass Spectrum. Ion. Phys.* , 1978 , **26** : 137
- [ 12 ] Wang L S , Reutt J E , Lee Y T , Shirley D A. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* , 1988 , **47** : 167
- [ 13 ] Momigny J , Mathieu G , Wankenme H. *Chem. Phys. Lett.* , 1973 , **21** : 606
- [ 14 ] Balfour W J. *Can. J. Phys.* , 1976 , **54** : 1969
- [ 15 ] Ajello J M , Srivastava S K. *J. Chem. Phys.* , 1981 , **75** : 4454
- [ 16 ] Tokue I , Shimada H , Masuda A , Ito Y. *J. Chem. Phys.* , 1990 , **93** : 4812
- [ 17 ] Coxon J A , Marcoux P J , Setser D W. *Chem. Phys.* , 1976 , **17** : 403
- [ 18 ] Yencha A J , Wu K T. *Chem. Phys.* , 1980 , **49** : 127
- [ 19 ] Tsuji M , Mizukami K , Sekiya H , Obase H , Shimada S , Nishimura Y. *Chem. Phys. Lett.* , 1984 , **107** ( 4 , 5 ) : 389
- [ 20 ] Endoh M , Tsuji M , Nishimura Y , *Chem. Phys. Lett.* , 1984 , **109** : 35
- [ 21 ] Brehm B , Eland J H D , Frey R , Kustler A. *Int. J. Mass Spectrum. Ion. Phys.* , 1973 , **12** : 213
- [ 22 ] Danis P O , Wyttenbach T , Maier J P. *J. Chem. Phys.* , 1988 , **88** : 3451
- [ 23 ] Evard D D , Wyttenbach T , Maier J P. *J. Chem. Phys.* , 1989 , **93** : 3522
- [ 24 ] Pei Linsen ( 裴林森 ) , Ran Qin ( 冉琴 ) , Chen Yang ( 陈 ) , *et al.* . *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 1999 , **12** : 136
- [ 25 ] Zhang Qing ( 张清 ) , Zhang Zhiping ( 张志萍 ) , Dai Jinghua ( 戴静华 ) , *et al.* . *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 1999 , **12** : 265
- [ 26 ] Baker J , Konstantaki M , Couris S. *J. Chem. Phys.* , 1995 , **103** : 2436
- [ 27 ] Morgan R A , Baldwin M A , Orr - Ewing A J , Ashfold M N R , Buma W J , Milan J B , de Lange C A. *J. Chem. Phys.* , 1996 , **104** : 6117

## Photodissociation of $\text{CS}_2^+(\tilde{\text{X}}^2\Pi_g)$ via ( 1 + 1 ) Excitation \*

Chen Jun , Xu Haifeng , Guo Ying ,

Dai Jinghua , Zhang Limin , Liu Shilin \*\* , Ma Xingxiao

( *Open Laboratory of Bond - Selective Chemistry , Department of Chemical Physics ,*

*University of Science and Technology of China , Hefei 230026* )

**Abstract** Photodissociation dynamics of  $\text{CS}_2^+$  molecular ions has been investigated by ( 1 + 1 ) two-photon resonance technique.  $\text{CS}_2^+$  were prepared by ( 3 + 1 ) resonance-enhanced multi-photon ionization ( REMPI ) of  $\text{CS}_2$  molecules at 483.2nm. The photofragment  $\text{S}^+$  excitation( PHOFEX ) spectra were recorded by scanning another laser in the 424482nm region , and were assigned essentially to  $\text{CS}_2^+(\tilde{\text{A}}^2\Pi_u, 3/2( v' = 04 ) \leftarrow \tilde{\text{X}}^2\Pi_g, 3/2( 0, 0, 0 ))$  and  $(\tilde{\text{A}}^2\Pi_u, 1/2( v' = 04 ) \leftarrow \tilde{\text{X}}^2\Pi_g, 1/2( 0, 0, 0 ))$  ( here  $v' = v_1' + ( 1/2 )v_2'$  ) transitions. The  $\text{S}^+$  production channel was preliminarily attributed to , ( i ) one - photon excitation  $\text{CS}_2^+$  from the ground state  $\tilde{\text{X}}^2\Pi_g$  to the excited state  $\tilde{\text{A}}^2\Pi_u$  ; ( ii ) vibronic coupling between the  $\tilde{\text{A}}^2\Pi_u$  state and the high vibrational levels in the  $\tilde{\text{X}}^2\Pi_g$  state ; ( iii ) second photon excitation from the coupling vibrational levels to the excited state  $\tilde{\text{B}}^2\Sigma_u^+$  and dissociation to produce  $\text{S}^+ + \text{CS}$  via the repulsive  $\tilde{\Sigma}^-$  state through spin - orbit interaction between the  $\tilde{\text{B}}^2\Sigma_u^+$  and  $\tilde{\Sigma}^-$  states.

**Key words**  $\text{CS}_2^+$  , Photodissociation , Photofragment excitation

\* Project supported by 95 National Climbing Project , NKBRF research Program ( G1999075304 ) and the National Natural Science Foundation of China ( 29873047 ).

\*\* To whom correspondence should be addressed , Email : slliu@ustc.edu.cn