

563 ~ 660 nm 波段 SO_2^+ 的 PHOFEX 连续谱*

王 仲, 张立敏**, 李 江, 王 峰, 喻远琴, 张俊龙, 俞书勤

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

摘 要: 在超声分子束条件下, 利用 380.85 nm 的电离激光使 SO_2 分子经由 [3 + 1] 共振增强多光子电离 (REMPI) 产生纯净的 $\text{SO}_2^+(\tilde{X}^2A_1)$ 分子离子, 用另一束解离激光在可见光波长区 (563 ~ 660 nm) 扫描获得了光解碎片 SO^+ 的激发 (PHOFEX) 谱. 从 563 ~ 660 nm 波长区 SO^+ 的无结构连续谱以及 SO_2^+ 解离的效率随波长增加而减少的实验事实, 提供了 $\text{SO}_2^+(\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C})$ 电子态附近存在 α^2A_2 对称性排斥态的证据, 分析了产生 SO^+ 的 [1 + 1] 光解机理: (1) $\text{SO}_2^+(\tilde{X}^2A_1)$ 首先经由单光子激发到达 \tilde{B}^2B_2 中间态的密集能级区; (2) 吸收另一个光子到达 $\text{SO}_2^+(\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C})$ 电子态附近的 α^2A_2 排斥态, 经由 α^2A_2 排斥态产生了到 $\text{SO}^+(X^2\Pi) + \text{O}(^3P_g)$ 的直接解离.

关键词: SO_2^+ ; 光解离; 光碎片激发谱

中图分类号: 0644.18 文献标识码: A

PHOFEX Continuum Spectra of SO_2^+ in Range (563 ~ 660 nm)*

Wang Zhong, Zhang Limin**, Li Jiang, Wang Feng, Yu Yuanqin, Zhang Junlong, Yu Shuqin

(Laboratory of Bond Selective Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The photodissociation process of SO_2^+ molecular ions has been investigated by measuring the photofragment SO^+ excitation (PHOFEX) spectrum in visible (563 ~ 660 nm) wavelength range under the condition of supersonic molecular beam. The SO_2^+ molecular ion were prepared purely by [3 + 1] multiphoton ionization of the neutral SO_2 molecules at 380.85 nm. The SO^+ PHOFEX spectrum in 563 ~ 660 nm range is continuum without any clear structure and the dissociation efficiency producing SO^+ decreases with the laser wavelengths toward to red direction. These facts means that there should be a repulsive state of α^2A_2 around $\text{SO}_2^+(\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C})$. The [1 + 1] photodissociation mechanism of producing SO^+ is suggested. Firstly, $\text{SO}_2^+(\tilde{X}^2A_1)$ ions is excited into the energy range with high dense levels of the middle state \tilde{B}^2B_2 , then $\text{SO}_2^+(\tilde{B}^2B_2)$ ions is excited into the α^2A_2 repulsive-state by absorbing another photon, and finally dissociates to $\text{SO}^+(X^2\Pi) + \text{O}(^3P_g)$ directly.

Key words SO_2^+ , Photo-dissociation, PHOFEX spectrum

1 引 言

SO_2 分子是普遍存在的稳定氧化物之一, 它的离子有可能在高空大气污染以及在物质的腐蚀和催化中起着重要作用^[1], SO_2^+ 及其碎片离子在干蚀

刻的化学过程中也可能起了重要作用^[2]. 已经用分子束光电离^[3]和高分辨光电子谱^[4,5]确定了 SO_2 的电离势 (12.349 eV) 以及 SO_2^+ 若干电子态的位置和详细的振动分辨结构. 对 SO_2^+ 能级及其解离通道的研究还包括电子碰撞电离^[6]和光电离^[7,8]等许多其

* 国家自然科学基金资助项目 (20173053). ** 通讯联系人, E-mail: lmzha@ustc.edu.cn

收稿日期: 2002-10-23; 修回日期: 2003-02-18.

它方法. 上述方法的共同点是激发中性 SO_2 分子来获得 SO_2^+ 的能级数据和解离动力学信息. 据我们所知, 对气相 SO_2^+ 直接进行光激发谱研究的只有 Thomas 等人的工作^[9], 他们用电子碰撞方法产生气相 SO_2^+ , 然后结合四极质谱进行了 $\text{SO}_2^+ \bar{C} \leftarrow \bar{A}, \bar{X}$ 跃迁共振增强的光激发谱研究. 但光解离谱数据的信噪比和分辨率十分不理想.

在 SO_2^+ 分子离子的电子态中, 15.9 ~ 16.85 eV 能量区(从分子基态算起)的激发和解离一直是光电子谱和光激发谱的重要研究课题. 例如该能量区的 $\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$ 三个互相重叠的电子态的对称性和预解离机理仍存在不确定性^[4, 5, 7, 9, 10](这里只是依据能级位置从高到低写为 $\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$, 它们与三个对称性 $^2B_1, ^2A_1$ 和 2B_2 相对应), 因此, 从实验和理论上寻找与 $\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$ 能耦合产生预解离的排斥电子态无疑是令人感兴趣的. 本工作使用调谐激光对 SO_2^+ 分子离子进行双光子激发, 目的就在于在 $\text{SO}_2^+(\bar{E}, \bar{D}, \bar{C})$ 附近寻找排斥电子态存在的证据. 实验的难度在于必须获得足够密度的分子离子, 并在分子离子稳定存在期间对其进行光激发和探测. 前不久, 我们在超声分子束条件下利用同步的双色 ns 激光制备了高密度 CS_2^+ 并对其进行了激发, 从获得的 CS_2^+ 的光碎片激发(PHOFEX)谱研究了 CS_2^+ 的光解离动力学^[11]. 本工作是上述方法的推广, 首先用 [3 + 1] 共振增强多光子电离(REMPI)产生纯净的 SO_2^+ 分子离子源, 然后用另一束可调谐激光在 563 ~ 660 nm 区激发 SO_2^+ 获得质量分辨的 SO^+ 的光碎片激发(PHOFEX)谱. 通过这种方法, 对 SO_2^+ 分子离子的双光子激发机理和 $\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$ 电子态能量范围存在排斥电子态的可能性和解离动力学进行研究.

2 实验装置

实验装置已在以前我们对 SO_2 的 REMPI 研究^[12]和对 CS_2^+ 的双光束研究^[11, 13]中作过介绍. 装置主要由产生射流冷却的 SO_2 分子的脉冲分子束源, 两台 Nd :YAG 激光泵浦的两套可调谐染料激光系统和自制的时间飞行(TOF)质谱计组成.

射流冷却的 SO_2 分子由总气压为 350 kPa 的 SO_2/He 气体混合物(SO_2/He 约为 5%)通过一个脉冲喷嘴(General Valve)进入腔体. 脉冲喷嘴的直径为 0.5 mm. 腔体中的电离区和飞行区由一个直径为 5 mm 的小孔隔离. 脉冲喷嘴至激光-分子相互作用

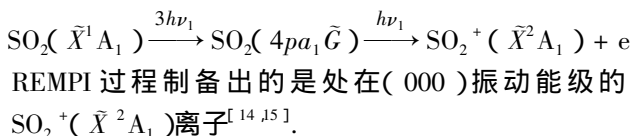
点的距离为 6 cm. 电离室和微通道板处的静态压强均为 30 μPa , 工作压强分别为 2 和 0.1 mPa.

电离光源是 FL3002(Lambda-Physics)脉冲染料激光器, 它被一台 Nd :YAG 激光器(LABest Optronics)的三倍频(THG)输出(354.7 nm)泵浦. 解离光源是 HD-500(Lumonics)染料激光器, 它由另一台 Nd :YAG 激光器(GCR-170, Spectra-Physics)的二倍频(SHG)输出(532 nm)泵浦. 电离激光(380.85 nm, ~1.5 mJ/脉冲)经 $f=12$ cm 的透镜聚焦后垂直交叉于分子束. 另一台解离激光(563 ~ 660 nm)经由 $f=30$ cm 的透镜聚焦后从另一方向垂直交叉于分子束. 激光基波波长用 Ne 空心阴极灯的光电流谱定标, 波长绝对误差小于 0.01 nm. 解离激光延迟电离激光约 10 ns, 并在 563 ~ 660 nm 扫描. 通过调整两台染料激光, 使得它们在光与分子相互作用区内达到时间上和在空间上的匹配.

光电离产生的离子, 包括母体离子和碎片离子, 从电离区被引出、加速后沿 70 cm 的 TOF 管自由飞行到达微通道板(MCP)并转换成电信号. 从 MCP 输出的信号被前置放大器(NF, BX-31)放大后送入瞬态数字存储板和 PC 计算机进行平均, 由此得到质量分辨的质谱数据. 通过扫描解离激光波长就得到 SO_2^+ 的光碎片激发谱(PHOFEX).

3 结果与分析

考虑第一束激光对 SO_2 分子的电离作用. 已经有 365 ~ 405 nm 波段 SO_2 分子的 REMPI 研究结果^[12, 14]. 本研究利用了 SO_2 分子的 REMPI 谱中 $\lambda = 380.85$ nm 处的共振峰, 因为它几乎不产生碎片 SO^+ 和 S^+ , 利用这一特点可以制备较“纯净”的 SO_2^+ . 图 1(a)给出了在射流条件下波长固定在 380.85 nm、单脉冲能量约 1.5 mJ 的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 SO_2^+ 是在这个波长得到的主要产物, 而几乎不产生碎片 SO^+ 和 S^+ . 380.85 nm 波长相应于 SO_2 分子的 [3 + 1] REMPI 谱中的一个窄带, 其过程为



优化电离激光的波长、能量制备 $\text{SO}_2^+(\bar{X}^2A_1)$ 后, 通过引入第二束解离激光激发和解离 SO_2^+ . 首先调整解离激光的强度使得在只有该束激光时观察

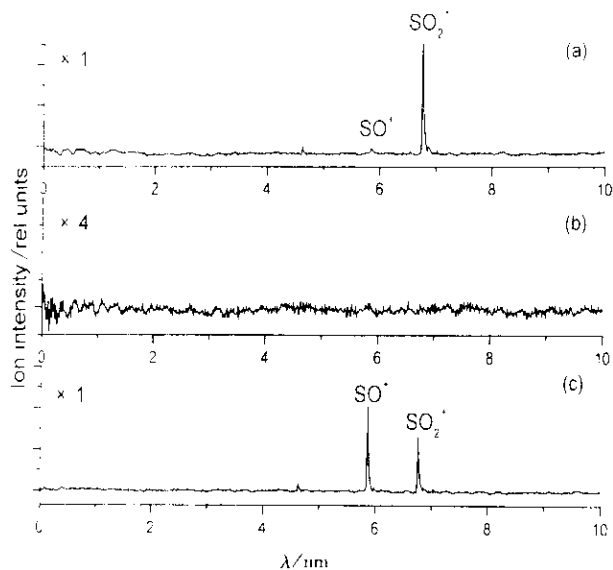


图1 256个激光脉冲平均得到的时间飞行(TOF)质谱
(a)只有380.85 nm的作用;(b)只有642 nm的作用
(c)两束激光在空间和时间上互相重合共同作用。

380.85和642 nm激光的脉冲能量分别优化并保持在1.5和2 mJ。

Fig.1 The ToF mass spectra averaged over 256 laser shots and obtained with (a) only one laser at 380.85 nm, (b) only another laser at 642 nm and (c) two laser overlapped spatially and temporally with each other. The pulse energies of 380.85 and 642 nm laser were optimized and maintained at 1.5 and 2 mJ, respectively.

不到母体离子信号,如图1(b)的TOF质谱所示($\lambda_2 = 642 \text{ nm}$)。然而在此光强下,当电离激光和解离激光共同作用时,则可以看出有强的 SO^+ 信号出现,如图1(c)所示。在扫描解离激光的同时,我们也发现 SO_2^+ 的光解离产物主要是 SO^+ 碎片离子。改变两束激光的时间延迟和空间重叠,可以进一步确认强 SO^+ 信号的出现来自于解离激光对母体离子 SO_2^+ 的作用。

电离激光波长固定在380.85 nm,在563~660 nm扫描光解激光波长所得的 SO_2^+ 的光碎片激发谱(PHOFEX)见图2。 SO^+ 的分质量激发谱没有清晰的共振谱带结构,可以看作是连续谱。图3是解离激光在582~587 nm扫描时,同时监测母体离子 SO_2^+ 和碎片离子 SO^+ 所得的质量激发谱。从该图中可以进一步看到,碎片离子 SO^+ 的增加对应于母体离子 SO_2^+ 的减少,强度的变化也是一一对应的关系,这也充分证实了 SO^+ 信号的出现来自于解离激光对母体离子 SO_2^+ 的作用。

由 $\text{SO}_2^+(\bar{X}^2A_1)$ 产生 SO^+ 的第一解离限对应的

激发波长为341.6 nm^[8],在563~660 nm需要两个光子的能量才能产生解离。因此, SO_2^+ 的光解碎片 SO^+ 激发谱来源于 $\text{SO}_2^+(\bar{X}^2A_1)$ 的双光子跃迁或经由中间态的[1+1]跃迁。为了确认具体的跃迁过程,在若干谱峰测量了 SO^+ 质谱峰信号对解离激光强度的相关性。图4给出了电离激光波长 $\lambda_1 = 380.85 \text{ nm}$ 、解离激光波长 $\lambda_2 = 578 \text{ nm}$ 时,用对数坐标给出的 SO^+ 质谱峰信号对激光强度的相关性,拟合出的光强指数为0.99。由于纯粹的双光子过程的光强指数应为2,所以光强指数接近1表明 SO^+ 质谱峰信号应来自于 SO_2^+ 的[1+1]跃迁,即到中间态的跃迁处于饱和时可以测到接近于1的光强指数。这样就必须考虑563~660 nm的解离激光第一步对 $\text{SO}_2^+(\bar{X}^2A_1)$ 的单光子激发。563~660 nm的光子能量为2.21~1.88 eV,光电子谱给出的 SO_2^+ 的 \bar{A}^2A_2 和 \bar{B}^2B_2 电子态分别位于 $\text{SO}_2^+(\bar{X}^2A_1)$ 之上0.64和0.87 eV,观测到的 \bar{A}^2A_2 和 \bar{B}^2B_2 电子态的分立能级最高位置分别为1.23和1.91 eV^[9,12]。对 C_{2v} 点群对称性的 SO_2^+ 而言, $A_1 \leftrightarrow A_1$ 、 B_1 、 B_2 是单光子电偶极允许跃迁, $A_1 \leftrightarrow A_2$ 是禁戒跃迁^[15]。因此, $\text{SO}_2^+(\bar{X}^2A_1)$ 经由单光子跃迁不能到达 $\text{SO}_2^+(\bar{A}^2A_2)$,只能跃迁到 $\text{SO}_2^+(\bar{B}^2B_2)$ 。563~660 nm的光子能量基本上处于 $\text{SO}_2^+(\bar{B}^2B_2)$ 没有分立能级结构的连续区,除了1.88 eV(660 nm)光子能量位于1.91 eV的 $\bar{B}^2B_2(0122)$ 振动能级之下。

由上述分析可以认为, $\text{SO}_2^+(\bar{X}^2A_1)$ 的单光子激发首先跃迁到 $\text{SO}_2^+(\bar{B}^2B_2)$ 的高密集能级区(准连续区),从 $\text{SO}_2^+(\bar{B}^2B_2)$ 的准连续能级区再吸收一个光子跃迁到 $\text{SO}_2^+(\bar{E}, \bar{D}, \bar{C})$ 能级范围的 2A_1 、 2A_2 、 2B_2 电子态产生了直接解离或预解离,取决于终电子态是排斥态还是束缚态,即所谓的[1+1]过程。如果[1+1]跃迁到达的是与对称性 2A_1 和 2B_2 相联系的 \bar{E} 、 \bar{D} 、 \bar{C} 束缚电子态之一,原则上应该观察到预解离的分立能级结构,但这不是实验事实。既然可见波长区的PHOFEX谱没有结构,这只能解释为 $\text{SO}_2^+(\bar{X}^2A_1)$ 可见区的[1+1]跃迁到达了一个排斥态。正在进行的、能到达同一能量区的UV波长(281~330 nm)PHOFEX谱表明, $\text{SO}_2^+(\bar{X}^2A_1)$ 经由UV单光子跃迁到 \bar{E} 、 \bar{D} 、 \bar{C} 中对称性合适的电子态后可以观察到分立的能级结构(详细分析将另文发表)表明UV单光子跃迁后没有经这个排斥态直接解离。

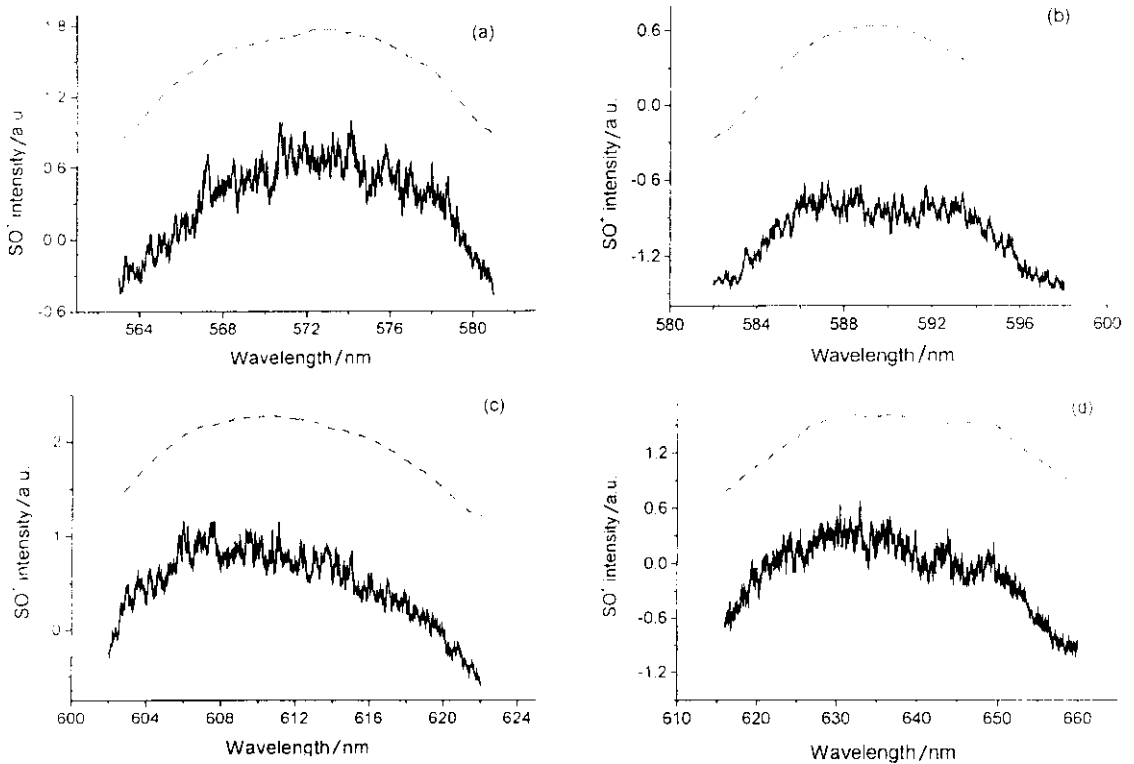


图2 在563~660 nm检测SO⁺获得的SO₂⁺光碎片激发谱(虚线为激光的效率曲线)

Fig. 2 The PHOFEX spectrum of SO₂⁺ is obtained by monitoring SO⁺ in the wavelength range of 563~660 nm
The laser efficiency curve was given at the top of spectra in figure.

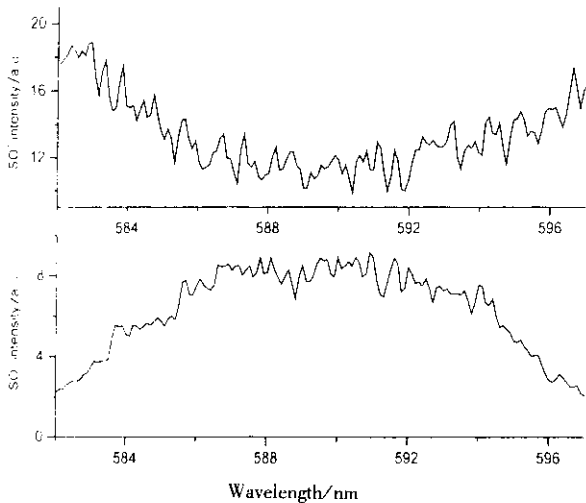


图3 582~587 nm检测SO₂⁺和SO⁺获得的SO₂⁺光碎片激发谱
Fig. 3 The PHOFEX spectrum of SO₂⁺ is obtained by monitoring SO₂⁺ and SO⁺ in the wavelength range of 582~587 nm

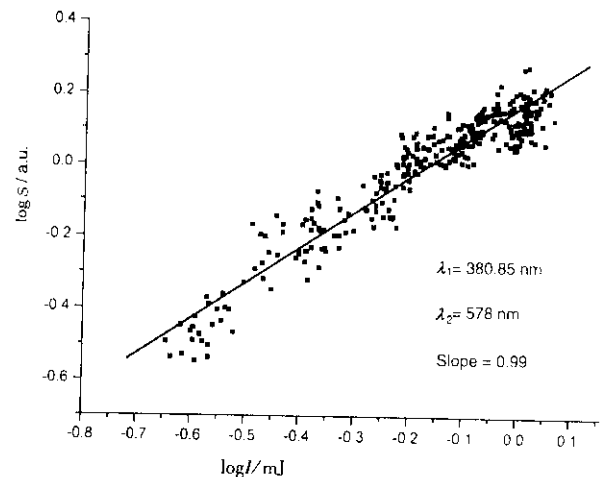


图4 用对数坐标给出的SO⁺质谱峰信号对激光强度的相关性
Fig. 4 Dependence of SO⁺ ion signal on laser intensity in double logarithmic form obtained

由于C_{2v}点群对称性的SO₂⁺的单光子电偶极允许跃迁为A₁↔A₁、B₁、B₂, B₂↔A₁、A₂、B₂, 禁戒跃迁是A₁↔A₂、B₁↔B₂^[15], SO₂⁺(\bar{X}^2A_1)可以经由UV单光子跃迁到A₁、B₁、B₂电子态,而[1+1]过

程中从SO₂⁺(\bar{B}^2B_2)可以经由可见光单光子跃迁到A₁、A₂、B₂电子态.因此,UV单光子跃迁不能到达,而经由[1+1]跃迁可以到达的电子态就是A₂电子态,这样就证明了SO₂⁺($\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$)电子态附近存在

²A₂ 对称性的排斥电子态. 为讨论方便, 我们把这个排斥态称作 α^2A_2 . 即使 SO₂⁺(\bar{X}^2A_1) 的 [1 + 1] 跃迁也能到达 \bar{E} 、 \bar{D} 、 \bar{C} 中对称性允许的束缚电子态, SO₂⁺ 经由 α^2A_2 排斥态直接解离的速率 ($10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$)^[15] 仍会远大于经由束缚电子态 (\bar{E} 、 \bar{D} 、 \bar{C}) 的预解离速率 (约 $10^8 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$)^[10], 反映在光解碎片 SO⁺ 的激发谱上就是没有分离谱带的连续谱. 由此可以解释解离激光在可见区的 PHOFEX 连续谱.

图 5 中给出了在 610 ~ 660 nm、经过能量归一化得到的 SO⁺ 的强度分布. 随着波长的增加, SO₂⁺ 解离的效率越来越低, SO⁺ 的强度也呈明显下降的趋势. 按照夫兰克-康登原理, 该光波长范围内夫兰克-康登因子是随着波长而减小的, 而观察到的 SO⁺ 离子强度分布也“反射”出排斥态的势能曲线. 这进一步证实了排斥电子态的存在. 因此, 可见波长区的 PHOFEX 连续谱提供了 SO₂⁺(\bar{E} 、 \bar{D} 、 \bar{C}) 电子态附近存在 α^2A_2 对称性排斥态的有力证据.

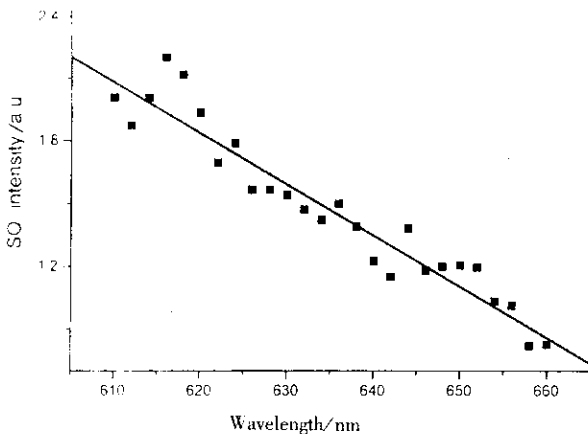
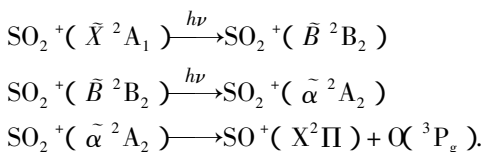


图 5 610 ~ 660 nm SO⁺ 离子的强度分布
(扣除光解能量起伏的影响)

Fig. 5 The distribution of the SO⁺ ion intensity is obtained by monitoring SO⁺ in the wavelength range of 610 ~ 660 nm. The fluctuant influence of dissociation laser energy has been deducted.

概括起来, 上述 SO₂⁺ 的激发和解离过程可以表示为:



4 结 论

我们的研究表明, 在超声分子束条件下, 可以利

用 380.85 nm 的电离激光使 SO₂ 分子经由 [3 + 1] 共振增强多光子电离 (REMPI) 产生纯净的 SO₂⁺(\bar{X}^2A_1) 分子离子, 用另一束解离激光在可见光波长区 (563 ~ 660 nm) 扫描获得光解碎片 SO⁺ 的激发 (PHOFEX) 连续谱. 通过可见光波长区的 PHOFEX 连续谱分析确信 SO₂⁺(\bar{E} 、 \bar{D} 、 \bar{C}) 电子态附近有 α^2A_2 对称性排斥态存在, 给出了 563 ~ 660 nm 产生 SO⁺ 的 [1 + 1] 过程: SO₂⁺(\bar{X}^2A_1) 首先经由单光子激发到达 \bar{B}^2B_2 中间态的密集能级区, 吸收另一个光子到达 SO₂⁺(\bar{E} 、 \bar{D} 、 \bar{C}) 电子态附近的 α^2A_2 排斥态, 产生了到 SO⁺($X^2\Pi$) + O(3P_g) 的直接解离.

参 考 文 献

- [1] Forney D, Kellogg C B, Thompson W E, Jacox M E. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**: 86
- [2] Pons M, Joubert O, Matinet C, Pelletier J, Panabiere J P, Weill A. *Jpn. J. App. Phys.*, 1994, **33**: 991
- [3] Erickson J, Ng C Y. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**: 1650
- [4] Wang L, Lee Y T, Shirley D A. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**: 2489
- [5] Holland D M P, MacDonald M A, Hayes M A, Baltzer P, Karlsson L, Lundqvist M, Wannberg B, Niessen W von. *Chem. Phys.*, 1994, **188**: 317
- [6] Basner R, Schmidt M, Deutsch H, Tarnovsky V, Levin A, Becker K. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**: 211
- [7] Dujardin G, Leach S. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**: 2521
- [8] Weiss M J, Hsieh Ta - Cheng, Meisels G G. *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**: 567
- [9] Thomas T F, Dale F, Paulson J F. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**: 1215
- [10] Hillier I H, Saunders V R. *Mol. Phys.*, 1971, **22**: 193
- [11] Zhang L, Chen J, Xu H, Dai J, Liu S, Ma X. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**: 10768
- [12] Zhang L, Pei L, Dai J, Zhang T, Chen C, Yu S, Ma X. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **259**: 403
- [13] Chen Jun (陈军), Xu Haifeng (徐海峰), Guo Ying (郭颖), Dai Jinghua (戴静华), Zhang Limin (张立敏), Liu Shilin (刘世林), Ma Xingxiao (马兴孝). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **15**: 389
- [14] Xue B, Chen Y, Dai H L. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**: 2210
- [15] Herzberg G. *Electronic Spectra and Electronic Structures of Polyatomic Molecules*, Litton Educational, New York, 1966. 132, 248, 445