

CS₂ ¹B₂(¹Σ_u⁺)态预离解产物 CS 的振转布居研究*

郭颖, 周晓国, 徐海峰, 李奇峰, 戴静华, 刘世林**, 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: 用一束波长为 210.27 nm 的激光将 CS₂ 分子激发至预离解态 ¹B₂(¹Σ_u⁺), 用另一束激光通过激光诱导荧光(LIF)方法检测碎片 CS, 在 250.5 ~ 286.5 nm 获得了 CS 碎片 A¹Π←X¹Σ⁺ 振转分辨的激发谱. 通过对光谱强度的分析, 获得了 CS 碎片 $v''=0 \sim 8$ 的振动布居和 $v''=1, 4 \sim 8$ 振动态的转动布居. 结果发现, 碎片 CS 的振动布居呈双模结构, 分别对应于 CS₂ 分子 ¹B₂(¹Σ_u⁺) 态的两个解离通道, 即 CS(¹Σ⁺, $v''=0 \sim 9$) + S(³P_J) 和 CS(¹Σ⁺, $v''=0 \sim 1$) + S(¹B₂). 由此得到两个解离通道的分支比 S(³P_J):S(¹B₂) 为 5.6 ± 1.2 . 与前人 193 nm 处的研究结果相比, 210.27 nm 激发更有利于 S(³P_J) 通道的生成. 此外, 实验还发现 CS 的转动布居不满足热平衡分布, 为两个 Boltzmann 分布的合成.

关键词: CS₂; ¹B₂(¹Σ_u⁺) 态; 振转布居; 通道分支比

中图分类号: O643, O644 文献标识码: A

Ro-vibrational Population of CS from CS₂ Photodissociation*

Guo Ying, Zhou Xiaoguo, Xu Haifeng, Li Qifeng, Dai Jinhua, Liu Shilin**, Ma Xingxiao

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

Abstract The rotational and vibrational population of nascent CS(¹Σ⁺) fragment, produced from dissociation of CS₂¹B₂(¹Σ_u⁺) at 210.27 nm, were studied with laser-induced fluorescence (LIF) spectrum in the wavelength range of 250.5 to 286.5 nm. It was found that the vibrational population of CS(¹Σ⁺) consists of two parts, corresponding to the contributions from two dissociation channels, CS(¹Σ⁺) + S(³P_J) and CS(¹Σ⁺) + S(¹B₂). The dissociation channel branching ratio, S(³P_J)/S(¹B₂), was determined to be 5.6 ± 1.2 from the population. Additionally, the rotational population of some vibrational states ($v''=1, 4 \sim 8$) of CS(¹Σ⁺) were obtained from the rotationally resolved LIF spectrum, and were found to be non-Boltzmannian.

Key words CS₂; ¹B₂(¹Σ_u⁺) state; Ro-vibrational population; Channel branching ratio

1 引言

CS₂ 分子作为一个典型的线形三原子分子, 它的光解过程, 尤其是 210 nm 附近的 ¹B₂(¹Σ_u⁺) 态^[1-3] 的预解离过程, 一直受到广泛的关注. 对于该电子态

预解离过程的研究表明^[4-13], CS₂ 分子 ¹B₂(¹Σ_u⁺) 态解离的主要产物为 CS(¹Σ⁺) + S(³P_J) 和 CS(¹Σ⁺) + S(¹B₂). 这两个解离通道的分支比以及产物 CS 的振转布居一直是 ¹B₂(¹Σ_u⁺) 态光解研究的重要内容. 处于 ¹B₂(¹Σ_u⁺) 态的 CS₂ 分子属于 C_{2v} 群, 为

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20273063) and the State Key Development Program for Basic Research of China (1999075304).

** Corresponding author, Tel: 0551-3602323, E-mail: slliu@ustc.edu.cn Received 15 August 2003.

弯曲构型,随着光激发能量的增大,在 204 nm 附近存在从弯曲转变为直线构形的势垒^[2,3]。目前,对于 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 态光解的研究主要集中在激发能量位于线性势垒之上的 193 nm 处。所用的实验手段主要包括质谱技术^[4-7]、CS 的 LIF 激发谱^[5,6,8]、 $S(^1B_2)$ 的时间分辨共振荧光谱、 $S(^3P_J)$ 的 REMPI 谱^[9,10]及 S 原子 LIF 激发谱^[11]等方法。这些研究获得了在 193 nm 处解离碎片 CS 部分振动能级的振转布居和两个解离通道的分支比。但对于其它波长处的光解,尤其是处于 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 态线性势垒以下能量区域的预解离动力学的研究却较少。迄今只有 Hepburn 小组在 198 ~ 214 nm 通过检测产物 S 原子的单光子 VUV-LIF 光谱对 CS₂ 分子 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 态预解离机理进行了研究^[12,13],得到了不同光解波长下两个解离通道的分支比,但对于 CS 碎片的振转布居则未作测量。

本工作选择 CS₂ 分子在紫外区吸收较强的 210.27 nm 处的光解离为研究对象,利用 250.5 ~ 286.5 nm CS 碎片($A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$)的 LIF 激发谱,得到 CS 的振动布居和转动布居,以及解离的通道分支比,从而对 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 态在线性势垒以下的预解离行为作了进一步的研究。

2 实 验

实验装置主要由脉冲射流分子束、脉冲激光光源和信号采集系统三部分组成^[14],三者的时序由脉冲发生器控制。

滞止压力为 101 kPa、含 5% 的 CS₂/He 混合气在配气装置中混合均匀后由一脉冲喷嘴(General valve 喉道直径为 0.5 mm)喷出后进入真空腔体。真空泵浦系统由两台直联机械泵(抽速 15 L/s, 2XZ-15D 型,成都国投南光)和两台涡轮分子泵(抽速 1500 L/s, F-400 型,成都国投南光)组成。进气时腔体的真空度为 0.3 mPa。

激光光源为一台 Nd:YAG 激光器(Lab-190 型, Spectra Physics)输出的线偏振三倍频激光(355 nm, 90 mJ/pulse)同时泵浦两台染料激光器组成。其中一台染料激光器(PRSC-LG-18 型, Sirah)的输出经 BBO 晶体倍频作为光解光,将射流冷却的 CS₂ 分子由基电子态激发至预解离态 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$,其波长固定在 210.27 nm,脉冲能量约 100 μ J。另一台染料激光器(PRSC-LG-24 型, Sirah)的输出经 BBO 或 KD*P 晶体倍频后,作为探测光,与光解光相向进入腔体,通过 LIF 方法检测光解碎片 CS,其波长为 250.5 ~

286.5 nm,脉冲能量约 60 ~ 100 μ J。为降低光子数密度,避免光强饱和,探测光在进入腔体前由两个焦距分别为 60 和 220 mm 的凸透镜组扩束。探测光和光解光在空间上严格重合,且与分子束方向垂直,时间上通过光路延迟约 40 ns。波长扫描时,光解光和探测光的强度分别由光电二极管同步检测。

光解产物 CS 所发射的荧光信号由日盲管接收(R2460 型, Hamamatsu, 工作电压为 -950 V)后,经前置放大器(SR240 型, SRS),再由 Boxcar(SR250 型, SRS)平均 30 次后送入计算机记录储存。

3 结果与分析

3.1 光解产物 CS($X^1\Sigma^+$)的振动布居

图 1 为 286.5 ~ 250.5 nm 光解碎片 CS 振动分辨的 LIF 激发谱。光解光波长固定在 210.27 nm。图中谱峰强度已对探测光强进行了归一化处理。根据文献^[15,16],该 LIF 光谱可以完整地归属为 CS 碎片 $A^1\Pi(v') \leftarrow X^1\Sigma^+(v'')$ 的跃迁,其标识已在图中注出,其中(v', v'')表示 CS 从 $X^1\Sigma^+$ 态 v'' 振动能级到 $A^1\Pi$ 态 v' 振动能级的跃迁,每条竖线对应的是每个振动跃迁的 Q 支带头位置。

对该 LIF 光谱强度的分析可以得到产物 CS($X^1\Sigma^+ v''$)的振动布居^[5,6,8]。在跃迁近似为常数的条件下,CS 振动布居与 LIF 谱峰强度的关系为:

$$S_{v',v''}(\lambda) = KN(v'')F_{v',v''} \quad (1)$$

其中, $S_{v',v''}(\lambda)$ 为谱峰强度; K 为常数; $N(v'')$ 为振动能级 v'' 的布居; $F_{v',v''}$ 为从下态 v'' 振动能级到上态 v' 振动能级跃迁的 Franck-Condon 因子。如果知道各振动跃迁的强度 $S_{v',v''}(\lambda)$,从中扣除 Franck-Condon 因子^[15],便可获得光解碎片 CS($X^1\Sigma^+$)的相对振动布居。对于图 1 中没有重叠的谱峰,如(6,8)、(5,7)、(4,6)、(3,5)等,可以直接由谱峰面积得到 $S_{v',v''}(\lambda)$ 。而对于谱峰相互重叠的情况,通过谱带轮廓的拟合将其分开,从而得到各谱带对应的 $S_{v',v''}(\lambda)$ 。由此得到的 CS($X^1\Sigma^+$)各振动能级相对布居,如图 2 中柱状图所示。

迄今尚无关于 CS₂ 分子在 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 态线性势垒以下光解产物 CS 的振动布居情况的报道。从图 2 中可以明显看出,在 210.27 nm 处,光解生成的 CS 振动布居不满足热平衡分布,在 $v'' = 1$ 能级振动布居最大。而在 193 nm 处光解的研究表明^[4-11],CS 的振动布居在 $v'' = 3$ 和 $v'' = 7 \sim 8$ 处有两个明显的极

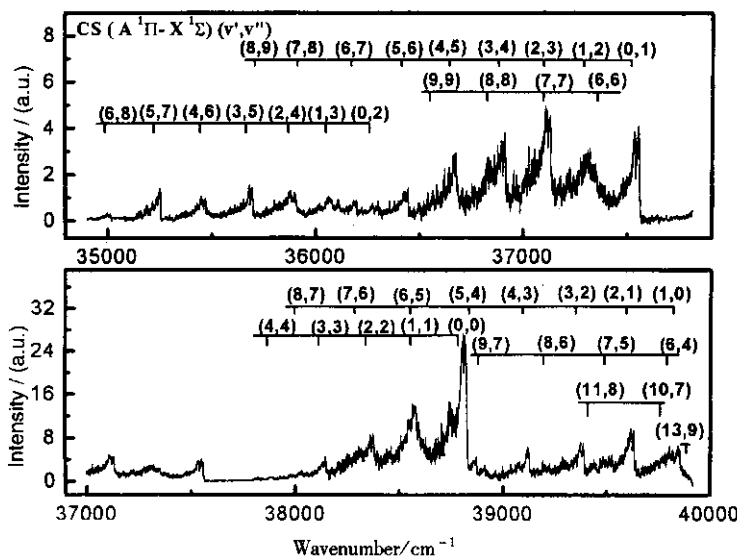


图 1 210.27 nm 下光解碎片 $\text{CS}(X^1\Sigma^+)$ 在 286.5 ~ 250.5 nm $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ 跃迁的振动分辨 LIF 激发谱及其标识 (v', v'') 为 $\text{CS}(X^1\Sigma^+)$ 态 v'' 振动能级到 $A^1\Pi$ 态 v' 振动能级的跃迁 (谱峰强度已扣除探测光强变化的影响)。

Fig. 1 The vibrationally resolved LIF spectrum 286.5 ~ 250.5 nm of $\text{CS}(X^1\Sigma^+)$ fragment generated from dissociation of $\text{CS}_2(^1\text{B}_2)$ molecules at 210.27 nm

(v', v'') correspond to the transition from $X^1\Sigma^+(v'')$ to $A^1\Pi(v')$ the spectrum has been normalized with the laser intensity).

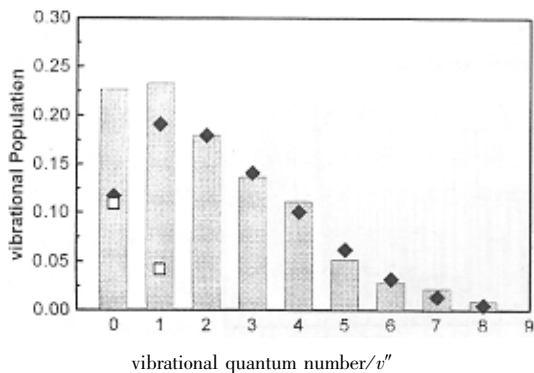


图 2 210.27 nm 下产物 $\text{CS}(X^1\Sigma^+)$ 的相对振动布居柱状图为实验测量结果, \blacklozenge : 通过 (1) 式拟合得到的对应于 $\text{S}(^3\text{P}_J)$ 通道的 CS 振动布居, \square : 从总的布居中扣除 $\text{S}(^3\text{P}_J)$ 通道的贡献而得到的 $\text{S}(^1\text{B}_2)$ 通道的布居。

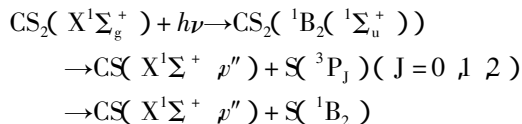
Fig. 2 The relative vibrational population of fragment CS produced from dissociation of CS_2 molecule at 210.27 nm

The bar in the figure represents the experimental results ,

\blacklozenge . The vibrational population related to the $\text{S}(^3\text{P}_J)$ dissociation channel by simulation , \square . The vibrational population associated with the $\text{S}(^1\text{B}_2)$ channel which was obtained by subtracting the contribution of the $\text{S}(^3\text{P}_J)$ channel from the measured total vibrational population.

3.2 光解通道分支比

从能量上, 在 210.27 nm 处 CS_2 分子 $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$ 态的解离存在两个可能的通道,



其解离限^[17]分别为 35989.3 cm^{-1} ($\text{S}(^3\text{P}_J)$ 通道) 和 45222.7 cm^{-1} ($\text{S}(^1\text{B}_2)$ 通道). 由于 $\text{CS}(X^1\Sigma^+)$ 的振动频率为 1285 cm^{-1} ^[14], 因此, 在我们所研究的光解能量下 (约 47557 cm^{-1}), $\text{S}(^3\text{P}_J)$ 通道生成的 CS 的振动分布最高可达 $v'' = 9$, 而 $\text{S}(^1\text{B}_2)$ 通道生成的 CS 只能布居在 $v'' = 0$ 或 1. 因此, 在图 2 所测量的 CS 振动布居中, $v'' = 2 \sim 8$ 的布居应全部源于 $\text{S}(^3\text{P}_J)$ 通道, 而在 $v'' = 0$ 或 1 的布居应源于 $\text{S}(^3\text{P}_J)$ 和 $\text{S}(^1\text{B}_2)$ 两个通道的共同贡献。

Lee 等人关于 CS_2 光解的研究指出^[18], CS 碎片的振动布居大致满足

$$N_{v''} = N_1 (\Delta E)^{v''-1} \frac{(\Delta E)^2 + (\alpha - 2v'')\Delta E + v''^2}{v'' [(\Delta E)^2 + (\alpha - 2)\Delta E + 1]} \quad (2)$$

其中, N_1 为强度因子; ΔE 、 α 为拟合参数. 利用该式拟合图 2 中 $v'' = 2 \sim 8$ 的布居分布, 并外推至 $v'' = 0$ 和 1 能级, 我们就得到了 $\text{S}(^3\text{P}_J)$ 通道生成的 CS 碎

大值, 这说明线性势垒以下的 210.27 nm 处与势垒以上的 193 nm 处的光解机理有所不同。

片的振动布居 $N_{v''}$, 如图 2 中的 \blacklozenge 符号所示. 从实验测量的 $v''=0$ 和 1 的总布居中扣除 $S(^3P_J)$ 通道的贡献, 就得到 $S(^1B_2)$ 通道生成的 CS 碎片的振动布居, 如图 2 中的 \square 符号所示. 由两通道各自生成的 CS 振动布居之和, 我们获得了光解通道 $CS(X^1\Sigma^+) + S(^3P_J)$ 和 $CS(X^1\Sigma^+) + S(^1B_2)$ 的分支比为 5.6 ± 1.2 . Hepburn 等人在相同的光解波长下通过检测光解碎片 $S(^3P_J)$ 和 $S(^1B_2)$ 获得的通道分支比为 6.1 ± 1.3 ^[12,13]. 我们的结果与其很好地吻合. 而 McGivern 等人在 193 nm 得到的通道分支比为 3.0 ^[7], 明显低于本研究的结果, 说明 210.27 nm 处的激发更有利于沿 $S(^3P_J)$ 通道的解离.

通过比较前人和我们的实验结果发现, CS_2 分子 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 态在 210.27 nm 处的解离无论是碎片 CS 的振动布居还是通道分支比均与 193 nm 处的解离有较大的差异, 说明 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 态在线性势垒之上

和势垒之下的预解离过程是不同的. 为更深入地了解 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 态的预解离机理, 我们将在随后的工作中对更多光解波长处的解离进行研究.

3.3 光解产物 $CS(X^1\Sigma^+)$ 转动布居

至今为止, 仅 Butler 等人对 193 nm 处光解生成的 CS 碎片的转动布居进行了研究^[8]. 由于 CS 自由基 $A^1\Pi$ 态与四个三重态 $a^3\Pi$ 、 $a'^3\Sigma^+$ 、 $d^3\Delta$ 及 $e^3\Sigma^-$ 存在自旋—轨道耦合^[14,15], 再加上转动能级的 Λ 双分裂, 以及不同振动谱带间的重叠, 使得 $CS(A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+)$ 的转动光谱非常复杂. 依据 Bergeman 和 Cosart 关于 CS 低电子态转动能级结构的研究^[15], 我们对跃迁谱带 (v' , v'') 重叠不是很严重的 (5, 8)、(5, 7)、(4, 6)、(3, 5)、(2, 4) 和 (0, 1) 谱带转动分辨光谱进行了标识, 并由此获得了解离碎片 CS 在 $v''=1, 4 \sim 8$ 能级的转动布居. 图 3 为 (5, 7) 谱带的转动结构及其光谱标识, 虚线相连的谱线表示由于能级

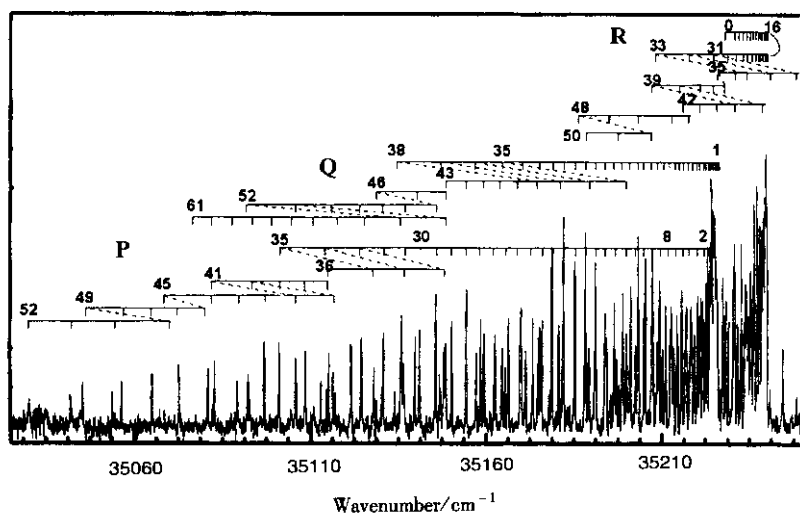


图 3 $CS(A^1\Pi, v'=5 \leftarrow X^1\Sigma^+, v''=7)$ 转动分辨的 LIF 激发谱及其光谱标识

Fig. 3 The rotationally resolved LIF spectrum of ($A^1\Pi, v'=5 \leftarrow X^1\Sigma^+, v''=7$) transition of CS fragment.

耦合谱线发生的分裂.

$CS(X^1\Sigma^+, v'')$ 的转动能级布居 $N(J'')$ 由下式得到,

$$S_{J''} = kA(J'')N(J'') \quad (3)$$

其中, $S_{J''}$ 为对激光强度归一化后的光谱跃迁强度; k 为常数; $A(J'')$ 为转动跃迁的 Hönl-London 因子.

由此, 我们得到了 CS 在 $v''=1 \sim 8$ 振动能级的转动布居. 图 4 给出了这些能级的转动布居 $\ln[N(J'')/(2J''+1)]$ 随 $J''(J''+1)$ 的变化. 可以明显看出, 这些振动能级的转动布居不满足热平衡分布, 而是呈双模结构, 即在 $J''=13$ ($v''=1$ 振动能级在 $J''=$

30 处) 前后分属两个不同的 Boltzmann 分布, 对于低 J'' 区的转动温度约为 100 ~ 350 K, 而高 J'' 区的转动温度较高, 约 1500 ~ 3500 K. Butler 等人在 193 nm 处也发现碎片 CS 的转动布居呈双模结构^[8]. 这一现象的产生机理目前尚无合理的解释.

4 结 论

本工作研究了 CS_2 分子在 $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ 态线性势垒之下的光解产物 CS 的振转布居. 实验中, 用一束波长固定为 210.27 nm 的激光将 CS_2 分子激发至预

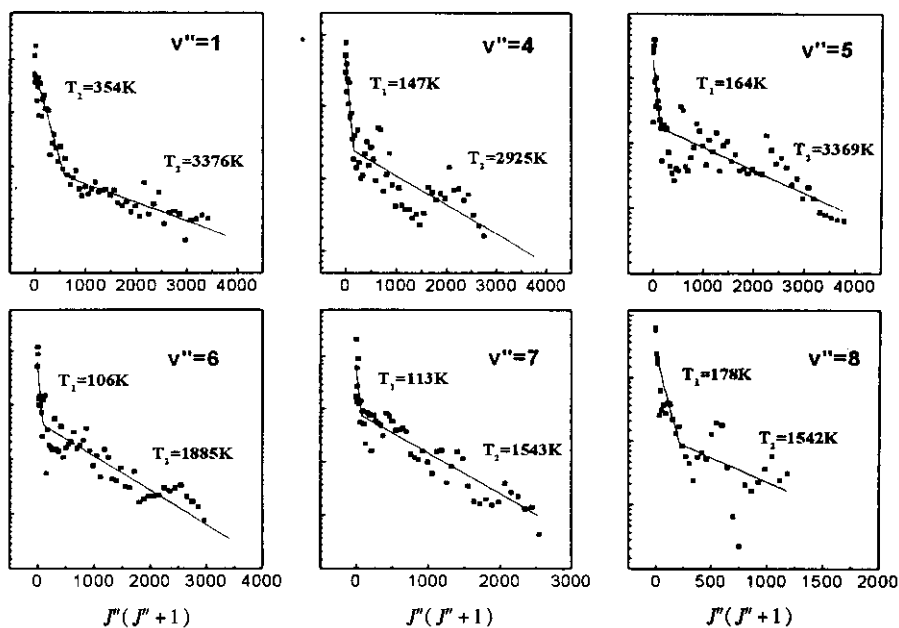


图 4 光解碎片 CS $v'' = 1 \sim 8$ 振动能级的转动布居
分离点为实验数据, 直线为按 Boltzmann 分布拟合的结果.

Fig. 4 The rotational population of CS fragment at $v'' = 1 \sim 8$ vibrational levels.
The dots in the figures represents experimental data, and the straight lines in each figure represent the fitted results with two different rotational temperatures.

解离态 $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$, 用另一束激光检测解离产物 CS, 获得了 250.5 ~ 286.5 nm CS 碎片 $\text{A}^1\Pi \leftarrow \text{X}^1\Sigma^+$ 跃迁的 LIF 光谱. 通过振动谱峰强度的分析, 获得了初生产物 CS($\text{X}^1\Sigma^+$) 的振动布居. 该布居呈双模结构, 对应于 CS_2 分子两个解离通道, $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+, v'' = 0 \sim 9) + \text{S}(^3\text{P}_j)$ 和 $\text{CS}(\text{X}^1\Sigma^+, v'' = 0 \sim 1) + \text{S}(^1\text{B}_2)$. 经过分析, 得到这两个通道的分支比为 $\text{S}(^3\text{P}_j)/\text{S}(^1\text{B}_2) = 5.6 \pm 1.2$. 碎片 CS 的振动布居和通道分支比均与 193 nm 处的解离有较大的差异, 说明 $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$ 态在线性势垒上下的预解离过程是不同的. 此外, 还获得了碎片 CS($\text{X}^1\Sigma^+$) 振动能级 $v'' = 1 \sim 8$ 的转动布居, 发现其分布明显偏离热平衡分布.

参 考 文 献

[1] Douglas A E, Zanon I. *Can. J. Phys.*, 1964, **42**: 627
 [2] Hemley R J, Leopold D G, Roebber J L, Vaida V. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**: 5219
 [3] Roebber J L, Vaida V. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**: 2748
 [4] Frey J G, Felder P. *Chem. Phys.*, 1996, **202**: 397
 [5] Yang S C, Freedman A, Kawasaki M, Bersohn R. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**: 4058
 [6] McCrary v R, Lu R, Zakheim D, Russell J A, Halpern J B, Jackson W M. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**: 3481

[7] McGivern W S, Sorkhabi O, Rizvi A H, Suits A G, North S W. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**: 5301
 [8] Butler J E, Drozdowski W S, McDonald J R. *Chem. Phys.*, 1980, **50**: 413
 [9] Addison M C, Donovan R J, Fotakis C. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **74**: 58
 [10] Black G, Jusinski L E. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**: 90
 [11] Waller I M, Hepburn J W. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**: 3261
 [12] Starrs C, Jago M N, Mank A, Hepburn J W. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 6526
 [13] Mank A, Starrs C, Jago M N, Hepburn J W. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**: 3609
 [14] Chen Jun (陈军), Xu Haifeng (徐海峰), Guo Ying (郭颖), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 389
 [15] Bergeman T, Cossart D. *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, **87**: 119
 [16] Moltzen E K, Klabunde K J, Senning A. *Chem. Rev.*, 1988, **88**: 391
 [17] Okabe H. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**: 4381
 [18] Lee L C, Judge D L. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**: 2782