

CS₂⁺ 多光子光解产生 CS⁺ 的动力学研究*

王 峰, 张立敏, 王 仲, 侯 毅, 任文清, 庄秀娟, 俞书勤**

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

摘 要: 在射流气束条件下, 利用第一束 483.2 nm 的电离激光使中性 CS₂ 分子通过 [3+1] 共振增强多光子电离 (REMPI) 制备出纯净的 CS₂⁺ 分子离子, 用第二束解离激光在 385 ~ 435 nm 扫描, 由获得的光解离碎片激发 (PHOFEX) 谱研究了光解 CS₂⁺ 产生 CS⁺ 的两种动力学途径. 当第一束电离激光和第二束解离激光在时间上有约 60 ns 的延迟 (远大于激光脉宽约 5 ns) 时, 光解 CS₂⁺ 母体离子产生 CS⁺ 碎片离子有明显的阈值效应, 由 PHOFEX 谱确定了 CS⁺ 的绝热出现势 (5.852 ± 0.005) eV (从 CS₂⁺ 的 $\tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0,0,0)$ 能级位置算起), 测量了 47200 ~ 50400 cm⁻¹ 双光子能量范围内碎片离子的分支比 CS⁺/S⁺ (从 0 逐渐增加到略大于 1). 提出了这种情况下 CS₂⁺ 产生 CS⁺ 碎片离子的 [1+1] 共振增强多光子解离机理: 通过单光子激发产生 CS₂⁺ ($\tilde{X}^2\Pi_g$) → CS₂⁺ ($\tilde{A}^2\Pi_u$) 跃迁, \tilde{A} 和 \tilde{X} 高振动能级耦合使得可以产生到 CS₂⁺ ($\tilde{B}^2\Sigma_u^+$) 的单光子跃迁, 再经由 \tilde{B} 态与 $^4\Sigma^-$ 和 $^2\Sigma^-$ 排斥态耦合使 CS₂⁺ 解离为 CS⁺ ($X^2\Sigma^+$) 和 S⁺ (3P). 但是, 当电离激光和解离激光时间上重合时, 不再能分辨出 CS⁺ 的出现阈值. 这表明, 除了存在着上述的产生 CS⁺ 的 [1+1] 共振增强多光子解离机理外, 在激光波长长于 423.8 nm 时还存在着 [1+1+1'] [1+1'+1'] 或 [1+1'+1] 的混合三光子解离机理: 解离激光单光子 [1] 激发产生 CS₂⁺ ($\tilde{X}^2\Pi_g$) → CS₂⁺ ($\tilde{A}^2\Pi_u$) 跃迁, \tilde{A} 和 \tilde{X} 高振动能级产生电子振动耦合, 再单光子 ([1] 或 [1']) 跃迁到 CS₂⁺ ($\tilde{B}^2\Sigma_u^+$) 后, 还达不到 CS⁺ 的绝热出现势, 需要再吸收一个光子 ([1'] 或 [1]) 才能跃迁到 $^4\Sigma^-$ 和 $^2\Sigma^-$ 排斥态能量位置产生 CS⁺ ($X^2\Sigma^+$) 和 S⁺ (3P).

关键词: CS₂⁺; 光解离; 光碎片激发

中图分类号: O644.18 文献标识码: A

Dynamics Study on the Multi-Photon Dissociation of CS₂⁺ to CS⁺**

Wang Feng, Zhang Limin, Wang Zhong, Hou Yi, Ren Wenqing, Zhuang Xiujuan, Yu Shuqin**

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

Abstract The dynamics on the multi-photon dissociation of CS₂⁺ molecular ions to produce CS⁺ ions has been investigated by measuring the CS⁺ photofragment excitation (PHOFEX) spectrum in the wavelength range of 385 ~ 435 nm, where the CS₂⁺ molecular ions were prepared purely by [3+1] multiphoton ionization of the neutral CS₂ molecules at 483.2 nm. With the ~60 ns delay, which is much more than the laser pulse width (~5 ns), between ionization laser and dissociation laser, the threshold wavelength of dissociation laser to produce CS⁺ fragment ion from CS₂⁺ molecular ions was obviously observed in the PHOFEX spectrum. The adiabatic appearance potential of the CS⁺ was determined to be (5.852 ± 0.005) eV above the $\tilde{X}^2\Sigma_{g,3/2}(0,0,0)$ level of CS₂⁺. The product branching ratios, (CS⁺/S⁺), as measured from the PHOFEX spectra, increase from 0 to slightly larger than 1 in

* Dedicated to the 80th birthday of Professor Qihe Zhu. Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20373067) and the National Climbing Project NKBRF research Program (G1999075304).

** Corresponding author, E-mail: sqyu@ustc.edu.cn Received 18 February 2004; in final form 2 April 2004.

the wavenumber range of 47200 ~ 50400 cm^{-1} . The [1 + 1] dissociation mechanism to get to $\text{CS}^+ + \text{S}$ from CS_2^+ was discussed and preliminarily attributed to (i) $\text{CS}_2^+(\tilde{\text{X}}^2\Pi_g) \rightarrow \text{CS}_2^+(\tilde{\text{A}}^2\Pi_u)$ through one-photon excitation, (ii) $\text{CS}_2^+(\tilde{\text{A}}^2\Pi_u) \rightarrow \text{CS}_2^+(\tilde{\text{X}}^*)$ via internal conversion process due to the vibronic coupling between the $\tilde{\text{A}}$ and $\tilde{\text{X}}$ states, (iii) $\text{CS}_2^+(\tilde{\text{X}}^*) \rightarrow \text{CS}_2^+(\tilde{\text{B}}^2\Sigma_u^+)$ through the second photon excitation, and (iv) $\text{CS}_2^+(\tilde{\text{B}}^2\Sigma_u^+) \rightarrow \text{CS}^+(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$, because of the potential curve crossing with the repulsive $^4\Sigma^-$ state and/or the $^2\Sigma^-$ state correlated with the second dissociation limit. However, when the dissociation laser overlaps the ionization laser in time scale in the laser-molecule interaction zone, the appearance threshold is not available in the PHOFEX spectrum. This fact shows that there are other mixed three-photon paths of [1 + 1 + 1'], [1 + 1' + 1'], and [1 + 1' + 1] to produce CS^+ fragment ion from CS_2^+ molecular ions besides the above [1 + 1] dissociation mechanism, that is, $\text{CS}_2^+(\tilde{\text{X}}^2\Pi_g) \rightarrow \text{CS}_2^+(\tilde{\text{A}}^2\Pi_u)$ through one-photon excitation [1] of dissociation laser, $\text{CS}_2^+(\tilde{\text{A}}^2\Pi_u) \rightarrow \text{CS}_2^+(\tilde{\text{X}}^*)$ via internal conversion process due to the vibronic coupling between the $\tilde{\text{A}}$ and $\tilde{\text{X}}$ states, $\text{CS}_2^+(\tilde{\text{X}}^*) \rightarrow \text{CS}_2^+(\tilde{\text{B}}^2\Sigma_u^+)$ through the second photon excitation by dissociation laser [1] or ionization laser [1'], and third photon excitation by ionization laser [1'] or dissociation laser [1] to reach the adiabatic appearance potential to produce CS^+ with the dissociation laser wavelengths longer than 423.89 nm, at which the [1 + 1] dissociation mechanism to get to CS^+ is unavailable.

Key words CS_2^+ , Photodissociation, Photofragment excitation

1 引 言

作为天体物理和大气物理中的重要分子^[1], CS_2^+ 的光谱和解离动力学已经被用各种实验技术进行了广泛的研究^[2-30]. 随着先进实验方法的发展,包括多台激光器的连用,使得精确研究 CS_2^+ 的解离机制成为可能,由此可以获得光激发机理、内部传能和断键的直接信息.

CS_2^+ 最低的两个解离通道为:产生 S^+ 的第一解离通道 $\text{S}^+(^4\text{S}) + \text{CS}(^1\Sigma^+)$ 和产生 CS^+ 的第二解离通道 $\text{CS}^+(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$. 我们研究了 CS_2^+ 的[1 + 1]共振增强双光子解离生成 S^+ 的机理(第一解离通道($\text{S}^+ + \text{CS}$))^[2]. 本工作将着重研究 CS_2^+ 解离生成 CS^+ 的第二解离通道 $\text{CS}^+(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$. 已经有若干文献涉及了 CS_2^+ 解离为 $\text{CS}^+(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$ 的问题. 例如, Aitchison 和 Eland 用光电子-光离子符合(PEPICO)光谱进行研究,结果表明产物离子 CS^+ 出现在 15.8 eV(从 $\text{CS}_2\tilde{\text{X}}(000)$ 态算起)^[29]; Maier 等人 and Hwang 等人采用双色光学-光学双共振方法^[21-23],详细地研究了位置在 16.188 eV^[30]从 $\text{CS}_2(\tilde{\text{X}}(000))$ 态算起的 $\tilde{\text{C}}^2\Sigma_g^+$ 电子态解离产生 CS^+ 和 S^+ 的动力学,确定了该预解离态的寿命、产生的 CS^+/S^+ 分支比以及激发到 $\tilde{\text{C}}^2\Sigma_g^+$ 态的若干振动能级时释放的平动能. Momigny 等人提出一模型计算了电子碰撞 CS_2 分子解离生成

$\text{S}^+(^4\text{S}) + \text{CS}(^1\Sigma^+)$ 和 $\text{CS}^+(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$ 的亚稳跃迁^[12]表明 $\tilde{\text{C}}^2\Sigma_g^+$ 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. 尽管如此, CS_2^+ 解离产生 CS^+ 多光子解离机理仍然有待进一步深入研究,例如: CS_2^+ 预解离产生 $\text{CS}^+(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$ 是否必须经由 $\tilde{\text{C}}^2\Sigma_g^+$ 态? CS_2^+ 的第二解离限 $\text{CS}^+(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$ 的绝热出现势的位置究竟在何处? 回答上述问题最佳的途径是研究 CS_2^+ 分子离子的直接光解离. 本工作利用一束 483.2 nm 的电离激光使中性 CS_2 通过(3 + 1)共振增强多光子电离(REMPI)制备出纯净的 CS_2^+ 分子离子,用另一束解离激光在 385 ~ 435 nm 激发 CS_2^+ 对它的共振增强多光子解离产生 CS^+ 过程进行研究,以对上述问题给以回答.

2 实验装置

实验装置已经有详细描述^[2]. 装置主要由产生射流冷却的 CS_2 分子的脉冲分子束源;两台脉宽约为 5 ns 的 Nd:YAG 激光泵浦的两套可调谐染料激光系统;自制的时间飞行(TOF)质谱计组成.

射流冷却的 CS_2 分子由总气压为 3.5×10^5 Pa 的 CS_2/Ar 气体混合物($\text{CS}_2:\text{Ar}$ 约为 5%)通过一个直径为 0.5 mm 脉冲喷嘴(General Valve)进入腔体. 脉冲喷嘴至激光—分子相互作用点的距离为 6 cm. 腔体由抽速分别为 500 L/s(F160/500)和 450 L/s

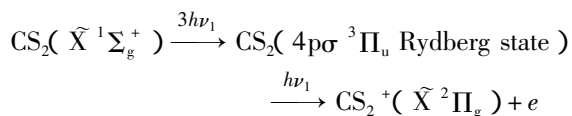
(F160/450)的两台涡轮分子泵(北京科学仪器中心)抽真空. 电离室和微通道板处的静态压强均为 0.03 mPa, 工作压强分别为 1 和 0.2 mPa.

电离光源是 FL3002(Lambda-Physics 公司)脉冲染料激光器, 它被一台 Nd:YAG 激光器(LABest Optronics 公司)的三倍频(THG)输出(354.7 nm)泵浦. 解离光源是带有 HD-1000 倍频装置的 HD-500(Lumonics 公司)染料激光器, 它由另一台 Nd:YAG 激光器(型号: GCR-170, Spectra-Physics 公司)的三倍频(THG)输出(354.7 nm)泵浦. 波长固定在 483.2 nm 的电离激光(约 1.5 mJ/脉冲)经 $f=15$ cm 的透镜聚焦后垂直交叉于分子束, 使 CS_2 分子经由 $[3+1]$ REMPI^[12,13]产生纯净的基电子态 CS_2^+ . 解离激光(385~485 nm 约 0.1 mJ/脉冲)从另一方向经由 $f=60$ cm 的透镜聚焦后垂直交叉于分子束, 使 CS_2^+ 经由多光子激发后解离. 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空间上的匹配. 激光基波波长用 Ne 空心阴极灯的光电流谱定标.

光电离产生的离子, 包括母体离子 CS_2^+ 和碎片离子, 被从电离区引出、加速后沿 70 cm 的 TOF 管自由飞行, 最后由微通道板(MCP)接收. 从 MCP 输出的信号被前置放大器(NF, BX-31)放大后, 进入 boxcar 平均器(Stanford SR250), 再送入 PC 计算机进行数据的采集, 由此获得质谱数据. 通过扫描解离激光波长就得到 CS_2^+ 的光碎片激发(PHOFEX)谱. 实验时, 电离激光和解离激光的强度被同步探测.

3 结果与分析

将电离激光波长固定在 $\lambda_1=483.2$ nm, 经一中等焦距的透镜($f=15$ cm)聚焦, 并使其单脉冲能量优化(约 1.5 mJ) 就可以制备出“纯净”的 $\text{CS}_2^+(\tilde{X}^2\Pi_g)$ 离子, 而几乎没有 S^+ 和 CS^+ 碎片离子. 这种利用 CS_2 的 $[3+1]$ REMPI 电离机制^[25]获得 CS_2^+ 的方法可表示为:



再引入解离激光就能够研究 CS_2^+ 的光激发和解离机理.

3.1 分子离子 CS_2^+ 的 PHOFEX 谱

由于激光的脉宽约为 5 ns, 当解离激光和电离激光在时间上有约 60 ns 的延迟时, 可以认为两束

激光在时间上被完全分开. 为了达到时间和空间上的匹配, 解离激光和电离激光的焦点在离子飞行方向上相应微小的位移(mm 量级). 在 385~435 nm, 仔细调整解离激光的强度, 使得只有该束激光时观察不到任何离子信号. 在此光强下, 当电离激光和解离激光共同作用时, TOF 质谱上则可以看到有明显的 S^+ 信号(385~435 nm) 和 CS^+ 信号(385~424 nm). 通过改变两束激光的时间延时和空间重叠, 可以确认产生的 S^+ 和 CS^+ 来自于解离激光对母体离子 CS_2^+ 的作用. 图 1 给出了电离波长在 483.2 nm、解离激光波长分别在 418.98、423.74 和 425.98 nm 时的时间飞行质谱, 可以看到, 三个波长都有强的 S^+ 碎片离子质谱峰, 但只在 $\lambda_2=418.98$ nm 时才有强的 CS^+ 碎片离子的质谱峰.

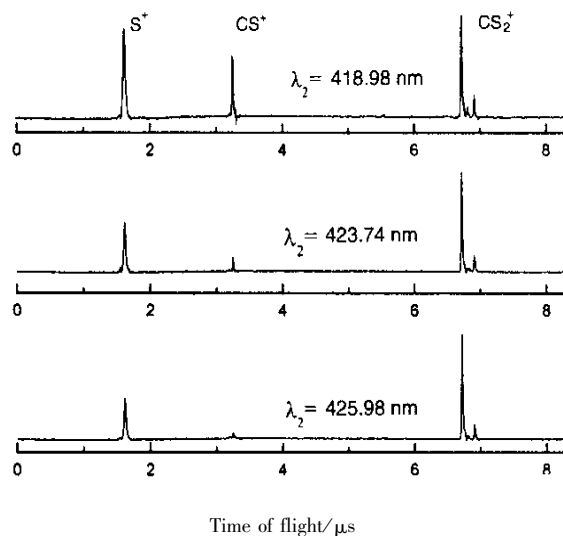


图1 电离波长在 483.2 nm, 不同解离波长获得的时间飞行质谱

Fig. 1 Time-of-flight mass spectra obtained with the ionization laser wavelength 483.2 nm and the different dissociation laser wavelengths.

因为, 从能量上看, 385~435 nm 的激光并不能使 CS_2^+ 从电子基态单光子激发到第一解离限生成 $\text{S}^+(^4\text{S}) + \text{CS}(X^1\Sigma^+)$, 亦无法激发到第二解离限生成 $\text{CS}^+(X^2\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$ ^[12]. 那么, 要得到产物 S^+ 和 CS^+ , 需要通过解离激光的多光子激发, 即母体离子 CS_2^+ 先吸收一个光子从其电子基态跃迁至一中间态, 而后再吸收一个或两个光子跃迁至解离态. 在扫描解离激光波长时监测 S^+ 和 CS^+ 离子信号便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, 中间态的光谱信息和解离机理可从碎片光谱中得到. 图 2 给出了在 385~

485 nm 监测 S^+ 得到的光碎片激发 (PHOFEX) 谱^[2]. 借助前人获得的 CS_2^+ 发射光谱数据^[1, 9, 10, 13, 24], 此 PHOFEX 谱可很好地归属为 $CS_2^+(\tilde{A}^2\Pi_u) \leftarrow CS_2^+(\tilde{X}^2\Pi_g)$ 的电子跃迁. 由于 CS_2^+ 产生 S^+ 的第一解离限 (4.77 eV)^[32] 位于 385 ~ 485 nm 激光的双光子能量 (6.44 ~ 5.11 eV) 之下, 可以认为 S^+ 碎片离子产生于 CS_2^+ 的 [1+1] 双光子解离, 在 [1+1] 解离产生 S^+ 的过程中其中间态应是 CS_2^+ 的 $\tilde{A}^2\Pi_u$ 态^[2]. 如图 2 和表 1 所示, 该 PHOFEX 谱的共振峰可归属

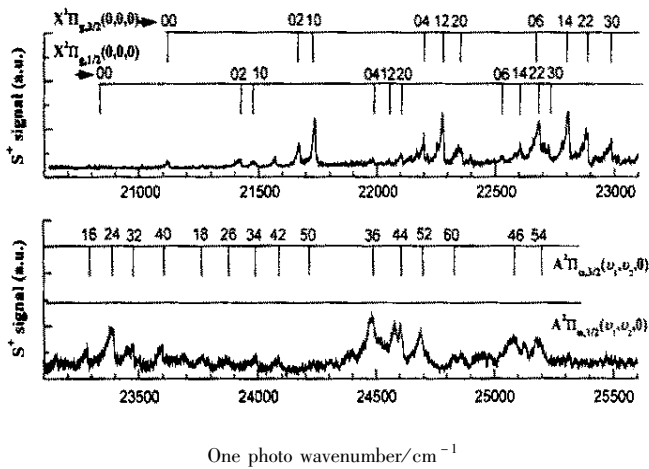


图 2 在 385 ~ 485 nm 检测 S^+ 信号得到的 PHOFEX 谱
光谱没有做激光能量校正.

Fig. 2 PHOFEX spectrum obtained by monitoring S^+
in the wavelength range of 385 ~ 485 nm
The spectrum was not corrected for the laser energy.

为 $CS_2^+(\tilde{A}^2\Pi_{u,3/2}(v=0\sim 7) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0\ 0\ 0))$ 和 $(\tilde{A}^2\Pi_{u,1/2}(v=0\sim 3) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}(0\ 0\ 0))$ 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, 定义为 $v = v_1 + (v_2/2)$, 这里 v_1 、 v_2 分别为 ν_1 (对称伸缩振动) 和 ν_2 (弯曲振动) 模的振动量子数. 在图 2 中可以看到, $\tilde{A}^2\Pi_{u,3/2}(0\ 0\ 0) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0\ 0\ 0)$ 谱带序列的强度比 $\tilde{A}^2\Pi_{u,1/2}(0\ 0\ 0) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}(0\ 0\ 0)$ 强得多, 原因是 483.2 nm 的电离激光的 REMPI^[27] 过程产生了强的 $CS_2^+(\tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(000))$ 和弱的 $CS_2^+(\tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}(000))$ 布居.

3.2 CS^+ 的绝热出现势

到目前为止, 只有几种“间接”方法得到了 CS^+ 的绝热出现势 (A. P.). 例如, Momigny 等人用电子碰撞电离方法给出 16.16 eV 的 CS^+ 出现势 (从 CS_2 基态算起)^[12], Shukla 等人用 Ar 离子碰撞 CS_2 引

表 1 $CS_2^+(\tilde{A}^2\Pi_u(v_1\ v_2\ \rho)) \leftarrow CS_2^+(\tilde{X}^2\Pi_g(0\ \rho\ \rho))$
跃迁的波数位置及其振动标识

Table 1 Wavenumbers and vibrational assignments for the CS_2^+
 $(\tilde{A}^2\Pi_u(v_1\ v_2\ \rho)) \leftarrow CS_2^+(\tilde{X}^2\Pi_g(0\ \rho\ \rho))$ transitions

$\tilde{A}^2\Pi_u(v_1\ v_2\ \rho)$ $\leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0\ \rho\ \rho)$	$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	Spacing / cm^{-1}
000	21121.9	0.0
020	21671.4	549.5
100	21736.8	614.9
040	22199.8	1077.9
120	22280.3	1158.4
200	22348.7	1226.8
060	22684.2	1562.3
140	22806.2	1684.3
220	22879.2	1757.3
300	22987.2	1865.3
160	23283.9	2162.0
240	23383.2	2261.3
320	23475.6	2353.7
400	23598.1	2476.2
180	23767.1	2645.2
260	23869.0	2747.1
340	23990.8	2868.9
420	24085.3	2963.4
500	24234.1	3112.2
360	24483.3	3361.4
440	24603.4	3481.5
520	24690.3	3568.4
600	24865.9	3744.0
460	25080.3	3958.4
540	25190.9	4069.0
$\tilde{A}^2\Pi_{u,1/2}(v_1\ v_2\ \rho)$ $\leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}(0\ \rho\ \rho)$	$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	Spacing / cm^{-1}
000	20835.3	0
020	21420.8	585.5
100	21477.9	642.6
040	21984.8	1149.5
120	22054.0	1218.7
200	22106.1	1270.8
060	22535.7	1700.4
140	22606.7	1771.4
220	22684.2	1848.9
300	22724.1	1888.8

起能量转移的方法给出 15.8 eV 的 CS⁺ 出现势(从 CS₂ 基态算起)^[28], Aitchison 和 Eland 用 PEPICO 技术也给出约 15.8 eV 的 CS⁺ 出现势^[29]. 在本工作中,在双光子能量 47200 cm⁻¹ 处 CS⁺ 信号明显增大(图 3). 由于电离激光的 REMPI^[27] 过程产生了强的 CS₂⁺($\tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(000)$)和弱的 CS₂⁺($\tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}(000)$)布居,并且在 CS⁺ 的出现位置有一可归属为 $\tilde{A}^2\Pi_{u,3/2}(4\rho\rho) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0\rho\rho)$ 单光子跃迁的强共振带,如图 2 和表 1 所示. 由此,我们可以合理地推出 CS⁺ 的绝热出现势为 (47196 ± 40) cm⁻¹ (从 CS₂⁺ $\tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0\rho\rho)$ 算起)(图 3). 这种直接激发母体离子 CS₂⁺ 的方法可以给出更准确合理的 CS⁺ 绝热出现势 (5.852 ± 0.005) eV (从 CS₂⁺ $\tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0\rho\rho)$ 算起),或 (15.930 ± 0.005) eV (从 CS₂⁺ $\tilde{X}^2\Pi_{g,1/2}(000)$ 算起). 尽管解离激光的光谱分辨率小于 0.1 cm⁻¹,但由于在 PHOFEX 谱上确定 CS⁺ 的绝热出现势时受精确程度所限,因此,将出现势的误差值定为 ±40 cm⁻¹.

值得注意的是,CS⁺ 的出现势(47196 cm⁻¹)低于 CS₂⁺($\tilde{C}^2\Sigma_g^+(000)$)^[21] 能量的(49282 cm⁻¹)位置,如图 3 所示. 这就是说 CS⁺ 的出现并不需要经由 CS₂⁺($\tilde{C}^2\Sigma_g^+$)和 \tilde{C} 电子态与 ⁴Σ⁻ 排斥态或与 ²Σ⁻ 排斥态交叉.

能量. 可以看出在 47388 ~ 51000 cm⁻¹ (即双光子能量高于 CS⁺ 绝热出现势), S⁺ 和 CS⁺ 的 PHOFEX 谱有着相似的结构.

参考 CS₂⁺[1+1]光激发解离产生 S⁺ 碎片离子的机理分析^[21], CS₂⁺ 的[1+1]光激发解离产生 CS⁺ 碎片离子的机理可以描述如下:从文献[12]知道,产生 CS⁺ 碎片离子需要 2 个光子把 CS₂⁺ 激发到 ⁴Σ⁻ 和 ²Σ⁻ 排斥态. 虽然从 $\tilde{A}^2\Pi_u$ 到 ²Σ⁻ 电子态的跃迁是允许的,但从 $\tilde{A}^2\Pi_u$ 态到 ⁴Σ⁻ 态的直接激发在 Hund 规则(a)近似下是自旋禁阻的,除非 ⁴Σ⁻ 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. Balfour 和 Maier 等人已经证明^[13,21], $\tilde{B}^2\Sigma_u^+(0\rho\rho)$ 和 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+(0\rho\rho)$ 能级分别位于 CS₂⁺ 的 $\tilde{X}^2\Pi_{g,3/2}(0,0,0)$ 能级之上的 35460 cm⁻¹ (4.40 eV) 和 49282 cm⁻¹ (6.11 eV) 处. 然而,在解离激光双光子能量低于 6.11 eV 的范围内,双光子激发从能量上不能到达 $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ 态^[24],但可以到达自旋允许的 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 态的高振动能级区. 在这个能量区 ⁴Σ⁻ 态可以与自旋允许的 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 态耦合,并因此获得一些双重态的特性. 然而,按照电偶极选择定则从 CS₂⁺ 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 近似失效的情况下强度借用. 电子态中的振动能级只能与相同对称性的电子态能级混合,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 $\tilde{X}^2\Pi_g$ 态的高振动能级^[12]. 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 $\tilde{A}^2\Pi_u$ 和 ($\tilde{X}^2\Pi_g$)^{*} 的电子-振动耦合,这里“*”表示相应电子态的高振动能级. 注意,在 CS₂⁺ 的第一步激发中,不需要从 $\tilde{A}^2\Pi_u$ 态完全弛豫到 ($\tilde{X}^2\Pi_g$)^{*} 态后再激发到 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 态,原因是 $\tilde{X}^2\Pi_g \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_u \rightarrow \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 跃迁只需要电子态的反演对称性顺序为 g → u → u,即只要保留表征 $\tilde{A}^2\Pi_u$ 和 ($\tilde{X}^2\Pi_g$)^{*} 耦合的振动反演对称性 u,而不管第二步激发起源于具体哪个态. 由于对非 0 的跃迁矩阵元,终态必须是电子振动对称性 g,如果从初始的 $\tilde{X}^2\Pi_g$ 态到终态的总跃迁伴随着一个弯曲或反对称伸缩振

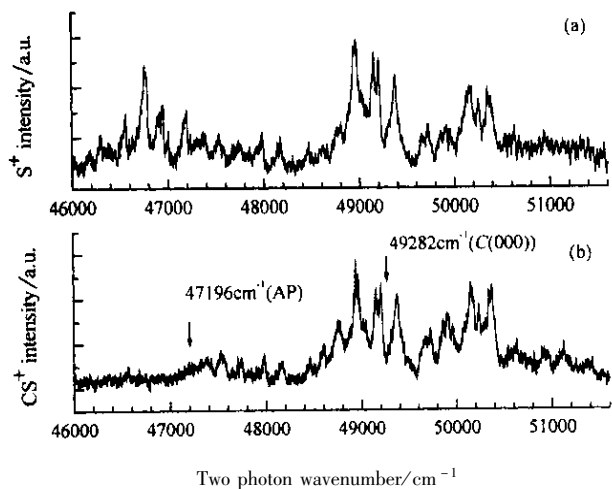


图3 在 46000 ~ 51600 cm⁻¹ (双光子能量) 检测

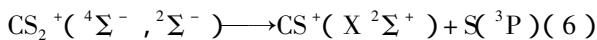
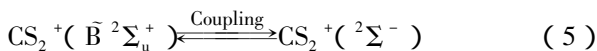
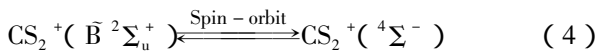
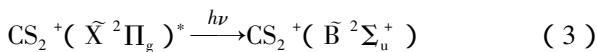
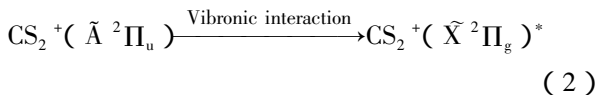
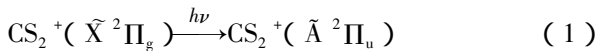
(a) S⁺ 和 (b) CS⁺ 获得的 PHOFEX 谱

Fig. 3 PHOFEX spectra obtained by monitoring (a) S⁺ and (b) CS⁺ in the range of 46000 ~ 51600 cm⁻¹ (two photon energy)

3.3 CS₂⁺[1+1]双光子解离机理

图3为同时监测 S⁺ 和 CS⁺ 离子信号获得的碎片 S⁺ 和 CS⁺ 的 PHOFEX 谱,横坐标代表了双光子

动奇数量子数的改变,则到 $\bar{B}^2\Sigma_u^+$ 终态的跃迁就能发生. CS_2^+ 为 $D_{\infty h}$ 对称性的线性三原子分子,具有 $\nu_1(\Sigma_g^+)$ 对称伸缩振动、 $\nu_2(\Pi_u)$ 弯曲振动和 $\nu_3(\Sigma_u^+)$ 反对称伸缩振动三个振动模. 按照这种分子的电子振动耦合理论^[31],从 $\bar{X}^2\Pi_g(0,0,0)$ 能级激发到 $\bar{A}^2\Pi_u(\nu_1, 2m, 2n)$ 能级后,后者可能共振耦合到 $(\bar{X}^2\Pi_g(\nu_1', 2m'+1, 2n'))^*$ 高振动能级,这里 $m, n, m', n' = 0, 1, 2, \dots$. 这些态都有 u 电子振动对称性(最可能为 Renner Π_u 态),并能被简化看成一个混合态. 对于激发到 $\bar{B}^2\Sigma_u^+$ 态来说,只有终结在一个奇数的弯曲振动能级上的跃迁是允许的,即在垂直跃迁的意义上耦合的 \bar{X}^* 态振动能级分量有偶数改变,或 \bar{A} 态振动能级分量有奇数改变,事实上这种区分由于电子振动耦合而显得不必要. 相似的论证也适用于反对称伸缩振动引起的耦合和跃迁,即 $\bar{A}^2\Pi_u(\nu_1, 2m, 2n)$ 共振耦合到 $\bar{X}^2\Pi_g(\nu_1', 2m', 2n'+1)$ 高振动能级,这里 $m, n, m', n' = 0, 1, 2, \dots$. 这些态也有 u 电子振动对称性并能被简化看成一个混合态. 此外,也应考虑 $\bar{B}^2\Sigma_u^+$ 态和 $^2\Sigma^-$ 排斥态(稍高于 $^4\Sigma^-$ 排斥态)的耦合对 CS_2^+ 解离成 CS^+ 的贡献,尤其在短波长区. 概括起来,在产生 CS^+ 碎片离子的 $[1+1]$ 光解过程中,第一步是 $CS_2^+(\bar{A}^2\Pi_u) \leftarrow CS_2^+(\bar{X}^2\Pi_g)$ 跃迁,紧跟着的 $CS_2^+(\bar{B}^2\Sigma_u^+) \leftarrow CS_2^+(\bar{A}^2\Pi_u)$ 跃迁必须借助于 $CS_2^+(\bar{A}^2\Pi_u)$ 和 $CS_2^+(\bar{X}^2\Pi_g)^*$ 经由 $\nu_2(\Pi_u)$ 弯曲振动或 $\nu_3(\Sigma_u^+)$ 反对称伸缩振动的电子振动耦合;最后再经由 $\bar{B}^2\Sigma_u^+$ 态和 $^4\Sigma^-$ 或 $(^2\Sigma^-)$ 排斥态的耦合使 CS_2^+ 解离为 $CS^+(X^2\Sigma^+) + S(^3P)$. 这个解离过程可表示为:



尽管上面已给出了 $CS_2^+[1+1]$ 解离过程的合理解释,但仍可能存在着对 CS_2^+ 解离的其它解释. 由文献 [24] 的图 5 可以知道,有一弱卫星谱带位于 \bar{B} 态蓝端,它有可能和 \bar{B} 态蓝端的 Franck-Condon 跃迁区重叠. 由于这条卫星带处于产生 CS^+ 的阈值能

量处,若能由 \bar{A} 态自身允许的光跃迁到达,那么至少这也是一条产生 CS^+ 和 S 的途径.

研究光解离动力学另一个重要参数是分支比. Brehm 及合作者用光电子-光离子符合(PEPICO)方法给出了 CS^+/S^+ 分支比为 $(55 \pm 15)\%$ ^[20], Aitchison 和 Eland 用(PEPICO)光谱给出了在 CS_2^+ 的 C 电子态解离时 S^+/CS^+ 的分支比为 $57/43$ ^[29]. 从文献 [20] 的图 3 可以看到,从大约 15.8 eV 能量处 CS^+ 出现开始,分支比 CS^+/S^+ 从 0 逐渐增加到 1 (~ 16.3 eV). Hwang 等人在研究 $CS_2^+(\bar{C}^2\Sigma_g^+)$ 电子态的预解离动力学时给出了分支比 CS^+/S^+ 随振动能级的变化^[23],发现在 $\bar{C}(000)$ 振动能级分支比为 0.79 ± 0.01 ,而在其它振动激发态分支比为 $1.00 \sim 1.09$,并且弯曲振动能级的分支比略大于有对称伸缩振动的振动能级的分支比. 本工作中,我们给出了 $47000 \sim 50600 \text{ cm}^{-1}$ (双光子能量)碎片离子的分支比 CS^+/S^+ (图 4). 由图可见,由 47200 cm^{-1} 处开始, CS^+/S^+ 分支比从零逐渐增大,在约 50400 cm^{-1} 处略大于 1,其中在 $47500 \sim 48200 \text{ cm}^{-1}$ CS^+/S^+ 分支比约为 33%, 形成一个“小平台”. 从能量上来说,这个结果不但与 Hwang 等人在 \bar{C} 态处测得的结果^[23] 相似,与 Aitchison 和 Eland 的 PEPICO 实验给出的数据^[29] 也相吻合. 那么解离生成 $CS^+ + S$ 和 \bar{C} 态的激发到底有何关系呢? 在我们的实验中,解离激光采用了低强度和弱聚焦,因而 $\bar{C} \leftarrow \bar{X}$ 的双光子跃迁不大可能产生,而解离激光波长能同时满足 $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ 和 $\bar{C} \leftarrow \bar{A}$ 振动能级间的 $[1+1]$ 跃迁的可能性也非常小. 因此,解离生成 $CS^+ + S$ 和 \bar{C} 态的激发并无多大的关系. 这就是说,解离生成 $CS^+ + S$ 只依赖

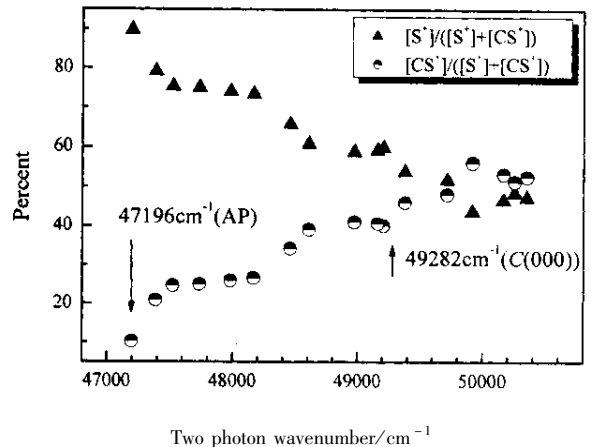


图 4 在 $47000 \sim 50600 \text{ cm}^{-1}$ (双光子能量)产物离子的百分比
Fig. 4 Percentage branching to each product ion in the range of $47000 \sim 50600 \text{ cm}^{-1}$.

于 CS₂⁺($\tilde{X}^2\Pi_g$)^{*} → CS₂⁺($\tilde{B}^2\Sigma_u^+$) 跃迁的 Franck—Condon 因子, 以及 \tilde{B} 态与排斥态⁴Σ⁻ 或与排斥态²Σ⁻ 重叠的程度. 由图 4 所示的 CS⁺/S⁺ 分支比, 解释 CS⁺ + S 的解离概率随解离激光双光子能量增加而增加的现象, 还需要关于 CS₂⁺ 电子态更详尽的数据.

3.4 CS₂⁺ 混合三光子解离机理

当解离激光和电离激光在时间上重合时, 使两束光在激光-分子相互作用区达到时间和空间上的匹配, 同样可以获得母体离子 CS₂⁺ 解离产生的 S⁺ 和 CS⁺ 碎片离子信号. 与前面(解离激光和电离激光有约 60 ns 的延迟)不同的是, 此时电离激光有可能对激发态的 CS₂⁺ 产生作用而使得 CS₂⁺ 的多光子解离过程变得复杂.

图 5 给出了解离激光在 385 ~ 435 nm 扫描时, 同时监测 S⁺ 和 CS⁺ 离子信号获得的碎片 S⁺ 和 CS⁺ 的 PHOFEX 谱. 与前面解离激光和电离激光在时间上有约 60 ns 的延迟时获得的 PHOFEX 谱不同的是, 在整个 385 ~ 435 nm 波段 CS⁺ 和 S⁺ 有相似的谱峰结构, 而不再能分辨出 CS⁺ 碎片离子阈值波长. 这表明, 除了存在着上述(波长短于 CS⁺ 的阈值波长 423.8 nm 时)CS⁺ 的 [1 + 1] 共振增强多光子解离机理外, 在波长长于 423.8 nm 时还存在着 [1 + 1 + 1']、[1 + 1' + 1'] 或 [1 + 1' + 1] 的混合三光子解离机理, 主要依据为 (i) CS⁺ 的 PHOFEX 谱可以标识为 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 跃迁, 说明产生 CS⁺ 经由了 CS₂⁺ 的 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 的单光子跃迁;

(ii) CS₂⁺ 的 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 的单光子跃迁后, 经由 \tilde{A} 和 \tilde{X} 高振动能级耦合可以再吸收一个电离激光光子 [1'] 或解离激光光子 [1] 到达 CS₂⁺ ($\tilde{B}^2\Sigma_u^+$), 但由于此时还不能到达 CS⁺ 的出现势, 需要再吸收一个光子 ([1] 或 [1']) 才能产生 CS⁺. (iii) [1 + 2'] 不是主要过程的理由是, 纯的双光子跃迁几率远小于有中间能级的 [1 + 1] 跃迁几率, 这也正是用 483.2 nm 的电离激光难以直接获得明显的 S⁺ 离子信号的原因. 尽管这个波长的双光子能量在 S⁺ 的出现势之上, (iv) 排除解离激光单独产生的 [1 + 1 + 1] 过程的理由是解离激光的弱聚焦和非常低的光强使得逐级的 [1 + 1 + 1] 过程也很困难, 这可以由上面电离激光和解离激光存在 60 ns 时间延迟时必须在 [1 + 1] 光子能量达到解离阈值时才能产生 CS⁺ 碎片离子的事实证明.

这种混合三光子解离机理可以概括为: 解离激光单光子 [1] 激发产生 CS₂⁺($\tilde{X}^2\Pi_g$) ← CS₂⁺($\tilde{A}^2\Pi_u$) 跃迁, \tilde{A} 和 \tilde{X} 高振动能级产生耦合, 再由解离激光单光子 [1] 或电离激光单光子 [1'] 激发到 CS₂⁺($\tilde{B}^2\Sigma_u^+$) 后, 还达不到 CS⁺ 的绝热出现势, 需要再从电离激光吸收一个光子 [1'] 或从解离激光吸收一个光子 [1] 才能跃迁到 ⁴Σ⁻ 和 ²Σ⁻ 排斥态产生 CS⁺($X^2\Sigma^+$) 和 S(³P).

4 结 论

本工作在 385 ~ 435 nm 由测得的光碎片 CS⁺ 激发 (PHOFEX) 谱, 研究了光解 CS₂⁺ 分子离子产生 CS⁺ 的两种动力学途径.

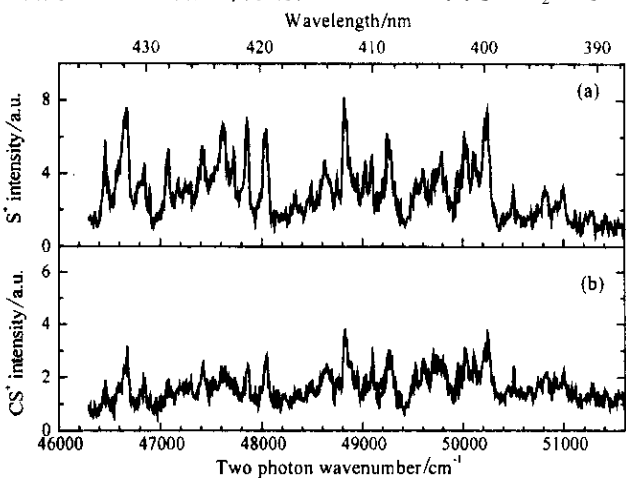


图 5 当解离激光和电离激光在时间上重合时, 在 385 ~ 435 nm 检测 (a) S⁺ 和 (b) CS⁺ 获得的 PHOFEX 谱
Fig. 5 PHOFEX spectra obtained by monitoring (a) S⁺ and (b) CS⁺ in the range of 385 ~ 435 nm, with the time overlap between dissociation laser and ionization laser

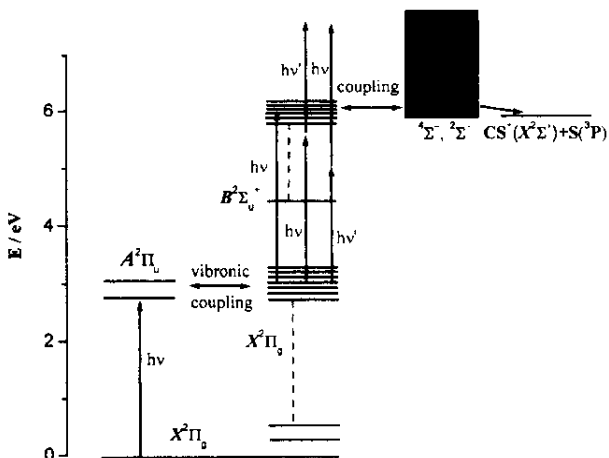


图 6 根据文献 [12, 13, 21] 画出的 CS₂⁺ 能级示意图
Fig. 6 Schematic energy level diagram of the CS₂⁺ modified from Refs [12, 13, 21]

当第一束电离激光和第二束解离激光解离激光有约 60 ns 的延迟(远大于激光脉宽 ~5 ns)时,光解 CS₂⁺ 母体离子产生 CS⁺ 碎片离子有明显的阈值效应,由 CS⁺ 的 PHOFEX 谱给出了 CS⁺ 的绝热出现势 (5.852 ± 0.005) eV(从 CS₂⁺ 的 $\tilde{X}^2\Pi_{g,6/2}(0,0,0)$ 能级位置算起). 在 47200 ~ 50400 cm⁻¹ 双光子能量范围内,碎片离子的分支比 CS⁺/S⁺ 从 0 逐渐增加到略大于 1. 这种情况下,CS₂⁺ 解离为 CS⁺ + S 的机理经讨论被认定是 [1 + 1] 共振增强多光子解离: 在产生 CS⁺ 碎片离子的 [1 + 1] 光解过程中,第一步是 CS₂⁺($\tilde{A}^2\Pi_u$) ← CS₂⁺($\tilde{X}^2\Pi_g$) 跃迁,紧接着的 CS₂⁺($\tilde{B}^2\Sigma_u^+$) ← CS₂⁺($\tilde{A}^2\Pi_u$) 跃迁必须借助于 CS₂⁺($\tilde{A}^2\Pi_u$) 和 CS₂⁺($\tilde{X}^2\Pi_g$)^{*} 经由 $\nu_2(\Pi_u)$ 弯曲振动或 $\nu_3(\Sigma_u^+)$ 反对称伸缩振动的电子振动耦合;最后再经由 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ 态和 $^4\Sigma^-$ 或 ($^2\Sigma^-$) 排斥态的耦合使 CS₂⁺ 解离为 CS⁺($X^2\Sigma^+$) + S(3P).

当第一束光和第二束解离激光时间重合时,除了波长短于 423.8 nm 时存在着上述产生 CS⁺ 的 [1 + 1] 共振增强多光子解离机理外,在波长长于 423.8 nm 时还存在着混合三光子解离机理,即单光子 [1] 激发产生 CS₂⁺($\tilde{X}^2\Pi_g$) → CS₂⁺($\tilde{A}^2\Pi_u$) 跃迁, \tilde{A} 和 \tilde{X} 高振动能级产生耦合,再单光子 ([1] 或 [1']) 跃迁到 CS₂⁺($\tilde{B}^2\Sigma_u^+$) 后,还达不到 CS⁺ 的绝热出现势,需要再吸收一个光子 ([1'] 或 [1]) 才能跃迁到 $^4\Sigma^-$ 和 $^2\Sigma^-$ 排斥态势产生 CS⁺($X^2\Sigma^+$) 和 S(3P).

参 考 文 献

- [1] Hudson R D. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 1970, **9**: 305
- [2] Zhang L, Chen J, Dai J, Liu S, Ma X. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**: 10768
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), 2003, **16**: 89
- [3] Laird R K, Barrow R F. *Proc. Phys. Soc., London, Sect.*, 1950, **A63**: 412
- [4] Callomon J H. *Proc. R. Soc. London, Ser.*, 1958, **A244**: 220
- [5] Leach S. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, 1964, **61**: 1493; 1970, **67**: 74
- [6] Eland J H D, Danby C J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1968, **1**: 111
- [7] Brundle C R, Turner D W. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1969, **2**: 195
- [8] Frost D C, Lee S T, McDowell C A. *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**: 5484
- [9] Lee L C, Judge D L, Ogawa M. *Can. J. Phys.*, 1975, **53**: 1861
- [10] Frey R, Gotchev B, Peatman W B, *et al. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1978, **26**: 137
- [11] Wang L S, Reutt J E, Lee Y T, Shirley D A. *J. Electron Spectrosc. Rekat. Phenom.*, 1988, **47**: 167
- [12] Momigny J, Mathieu G, Wankenne H. *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **21**: 606
- [13] Balfour W J. *Can. J. Phys.*, 1976, **54**: 1969
- [14] Ajello J M, Srivastava S K. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**: 4454
- [15] Tokue I, Shimada H, Masuda A, Ito Y. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**: 4812
- [16] Coxon J A, Marcoux P J, Seteser D W. *Chem. Phys.*, 1976, **17**: 403
- [17] Yench A J, Wu K T. *Chem. Phys.*, 1980, **49**: 127
- [18] Tsuji M, Mizukami K, Sekiya H, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 1984, **107**: 389
- [19] Endoh M, Tsuji M, NiShimura Y. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **109**: 35
- [20] Brehm B, Eland J H D, Frey R, Kustker A. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1973, **12**: 213
- [21] Danis P O, Wyttenbach T, Maier J P. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 3451
- [22] Evard D D, Wyttenbach T, Maier J P. *J. Chem. Phys.*, 1989, **93**: 3522
- [23] Hwang W G, Kim H L, Kim M S. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**: 4153
- [24] Baltzer P, Wannberg B, Lundqvist M, *et al. Chem. Phys.*, 1996, **202**: 185
- [25] Baker J, Konstantaki M, Couris S. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**: 2436
- [26] Huang J C, Cheung Y S, Evans M, *et al. J. Chem. Phys.*, 1997, **106**: 864
- [27] Morgon R A, Baldwin M A, Orr-Ewing A J, *et al. J. Chem. Phys.*, 1996, **104**: 6117
- [28] Shukla A K, Tosh R E, Chen Y B, Futrell J H. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process*, 1995, **146**: 323
- [29] Aitchison D, Eland J H D. *Chem. Phys.*, 2001, **263**: 449
- [30] Liu J, Hochlaf M, Ng C Y. *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**: 4487
- [31] McHale J L. *Molecular Spectroscopy*, Pearson Education North Asia Limited and Science Press, 2002. 341
- [32] Patsilinakou E, Proch D, Fotakis C. *Chem. Phys.*, 1991, **153**: 503