

CS₂⁺ 的共振增强多光子解离(REMPD)研究*

张立敏 刘世林 戴静华 裴林森 陈从香 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230025)

摘 要

在 465-485nm 波长范围通过分质量激发谱研究了 CS₂⁺ 的共振多光子解离。结果表明:在光子能量接近 2.6eV 及以上时,CS₂⁺ 的 $\tilde{A}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ 跃迁导致的 1-1 或 1+2 共振多光子解离分别产生碎片离子 CS⁻ 和 S⁻,而在更低的光子能量下 CS₂⁺ 经由直接的 2 或 3 光子解离产生碎片离子 CS⁻S⁻。

1 引言

多年来已经有不少 CS₂ 分子在外紫外波段和紫外波段的吸谱和荧光激发谱研究^[1,2]。近年来人们又用共振增强多光子电离(REMPI)的方法对 CS₂ 进行了研究^[3,4]。相对于 CS₂ 分子而言,有关 CS₂⁺ 离子的研究仍较少。1970 年 Turner 等人^[5]给出了由光电子谱给出 CS₂⁺ 离子的能级图及其相应的解离阈值。但就我们所知,CS₂⁺ 离子的多光子解离研究还很少报道。我们在 465-485nm 波长范围通过分质量激发谱在获得 CS₂⁺ 的同时研究了 CS₂⁺ 的共振多光子解离对激发波长和激光强度的相关性,对碎片离子 CS⁻, S⁻ 的产生机理进行了分析。以期对 CS₂⁺ 的光解离动力学有进一步的了解。也就是说,在我们的实验中,CS₂⁺ 的产生和 CS₂⁺ 的多光子解离研究均使用同一激光束。这样安排的依据将在文中仔细讨论。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示。使用的时间飞行(TOF)质谱仪包括 70cm 长的自由飞行管和电离室。电离室由推斥极(900V)、引出极(800V)和防护极(OV,地电极)组成。所用的光源是准分子激光泵浦的染料激光(Lambda Physycs FL2002),脉宽 30ns,单脉冲量能在 1-4mJ 之间。所使用的染料是 Coumarin 102。激光束通过石英透镜聚焦进入电离室,CS₂ 蒸汽通过一个 0.5mm 直径的小孔溢流进入电离室。光电离产生的离子受 TOF 的推斥极和引出极的作用离开电离室后,经过 70cm 的自由飞行,由微通道板(MCP)接收。由微通道板引出的离子信号经放大后送入带宽 100M 的瞬态记录仪,最终送入计算机进行处理。当采集分质量谱信号时,同时将 TOF 信号的各个质谱峰的强度(在合适的门宽下)送入计算机进行平均,通过扫描激发波长得到分质量光谱。

整套 TOF 系统由带冷阱的油扩散泵和分子泵抽真空至 $1\sim 2\times 10^{-6}$ torr。在进样时电离室的背景压强约为 10^{-4} torr。实验使用光谱纯的 CS₂,未作进一步纯化。

1995 年 10 月 10 日收到

* 国家基金委资助项目

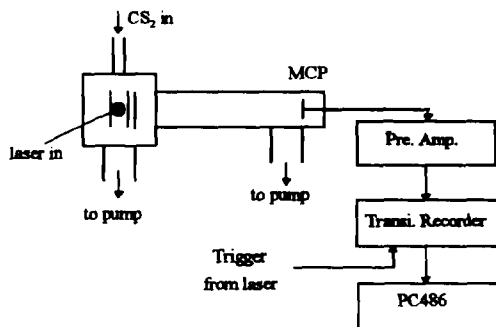


Fig. 1 Schematic of the experimental setup for the multiphoton ionization of CS_2

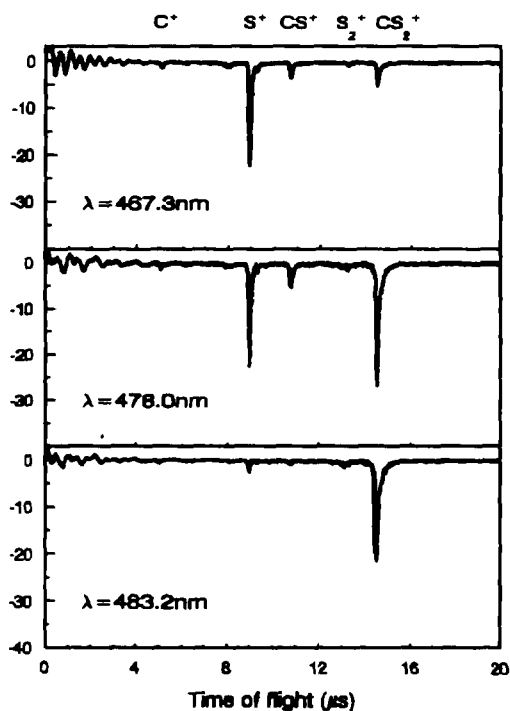


Fig. 2 TOF (time of flight) mass-spectra obtained from multiphoton ionization of CS_2 at laser wavelength 467.3, 478.0 and 483.2 nm

3 结果及讨论

图 2 给出了在 467.3、478.0 和 483.2 nm 测得的 CS_2 多光子电离的时间飞行质谱。主要是离子产物是 CS_2^+ 、 CS^+ 、 S^+ 和 C^+ ，但也可看到小的 S_2^+ 信号(本文不做分析)。可以看到在不同的波长 CS_2^+ 、 CS^+ 、 S^+ 和 C^+ 的丰度有着显著的差别，尤其是在 483.2 nm 有强的母体离子 CS_2^+ 信号，而只有

很小的碎片离子信号。

图 3 给出了 465-485nm 波段 CS_2^+ 、 CS^- 、 S^+ 和 C^+ 的分质量激发谱。图 3(a) 和 (b) 分别对应于较低的较高的激光强度(参见图 3 的说明)。

在图 3(尤其在图 3(b)中,可以看到有 4 个主要的共振峰分别位于 467.3、471.3、478.0 和 483.2nm。这 4 个峰的 3 光子能量与文献[1]中给出的在 155.4、157.8、159.6 和 161.2nm 单光子吸收谱正好对应。由此我们把这个 4 个峰归属于 CS_2 分子的基态到它的 *Rydberg* 态的 3 光子跃迁,如表 1 所示。由 CS_2 的电离势(10.08eV)可知[3], CS_2^+ 的产生来自于 CS_2 分子的 3 光子共振增强 4 光子电离。

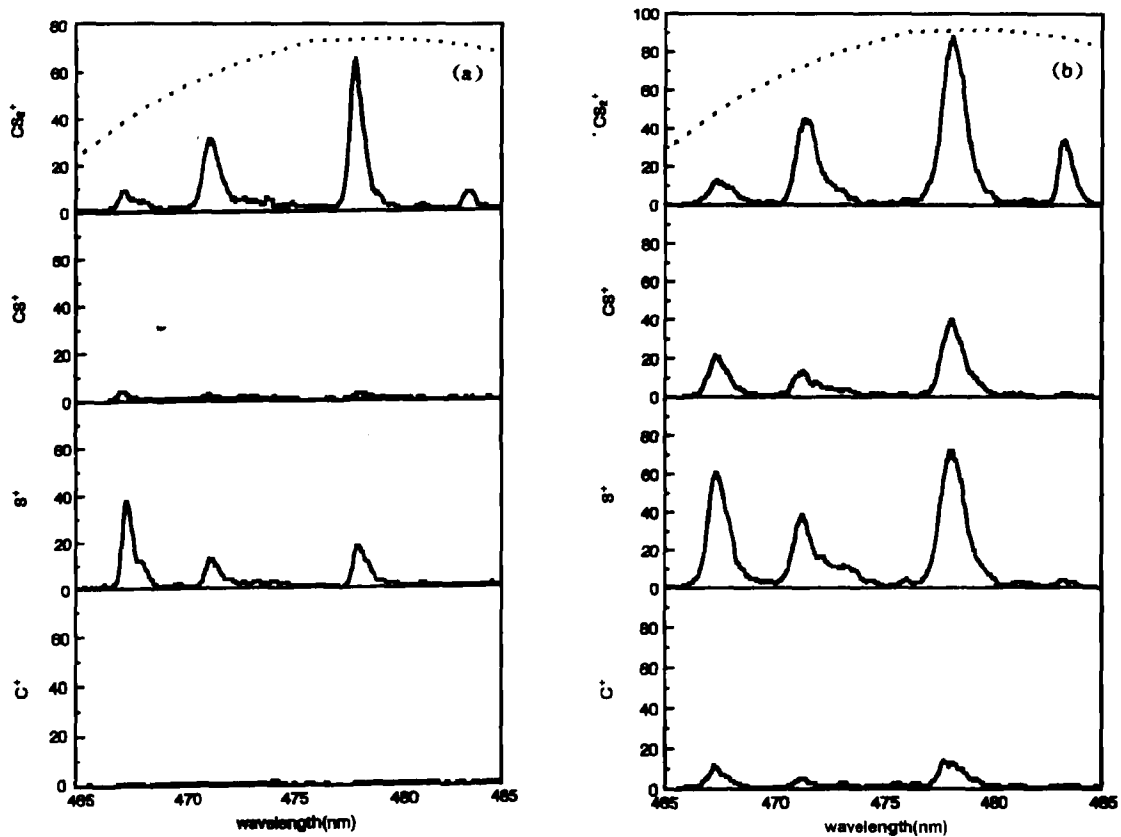


Fig. 3 Excitation spectra of CS_2^+ , CS^- , S^+ and C^+ produced in CS_2 MPI in the range of 465-485nm (a) lower laser intensity (focal length: 18cm, laser energy per pulse at 485nm: 2.9mJ) and (b) higher laser intensity (focal length: 7cm, laser energy per pulse at 485nm: 2.3mJ). The ordinate is not corrected for the variation of laser intensity with wavelength. The efficiency curve (dashed line) of the dye used is superimposed on the spectrum for reference.

尽管各个谱峰高度随激光强度的变化不同,但 CS^+ 、 S^+ 和 C^+ 谱峰的位置基本相同并且也和 CS_2^+ 的谱峰位置基本相同。这意味着 CS_2^+ 和碎片离子 CS^+ 、 S^+ 和 C^+ 来自共同的通道。

为研究碎片离子 CS^+ 、 S^+ 和 C^+ 的解离通道,我们对图 3(a) 和 (b) 中各种离子的谱峰丰度(面积)进行了比较。令 A_{λ}^A 表示离子 A 在波长 λ 的谱峰丰度,例如, $^{CS_2^+} S_{478.0}$ 就表示离子 CS_2^+ 在波长 478.0nm 的谱峰丰度。然后定义相对谱峰丰度 A_{λ}^A 为

$${}^A R_\lambda = {}^A S_\lambda / S_\lambda \quad (1)$$

Table 1 The resonance enhancement peaks for the MPI of CS₂ and their assignments

The wavelength of resonance peaks for CS ₂ ⁺	*Rydberg series in CS ₂ (Ref. 1) (3 photon transitions from $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$)
467.3nm	$p \rightarrow 3d(\sigma_g^+, \pi_g, \delta_g)$ (converge to 81,735cm ⁻¹)
471.3nm	$p \rightarrow 3d(\sigma_g^-, \pi_g, \delta_g)$ (converge to 81,299cm ⁻¹)
478.0nm	$p \rightarrow 4p(\sigma_g^+, \pi)$ (converge to 81,400cm ⁻¹)
483.2nm	$p \rightarrow 3d(\sigma_g^-, \pi_g, \delta_g)$ (converge to 81,270cm ⁻¹)

a: The listed formulae in this column indicate the excitation from a molecular orbital to a Rydberg state, say, $p \rightarrow 3d$.

$$S_\lambda = \sum_A {}^A S_\lambda, \quad (A = \text{CS}_2^+, \text{CS}^+, \text{S}^+ \text{ and } \text{C}^+), \quad (2)$$

其中 S_λ 表示对应于谱峰 λ 的所有离子的总丰度。表 2 给出了对应于图 3 的相对谱峰丰度 ${}^A R_\lambda$ 。从表 2 可以看到,在每个谱峰 CS₂⁺ 的相对丰度随激光强度的增加从(a)减少到(b),碎片离子的相对谱峰丰度却随激光强度的增加而增加。换句话说,相比之下碎片离子越多,母体离子就越少。这意味着碎片离子主要来自于母体离子 CS₂⁺ 的光解。从表 2 和图 3 还可以看到,在 467.3、471.3 和 478.0nm 的谱峰处有大量的碎片离子,而在 483.2nm 的谱峰处却只有很少的碎片离子。在 483.2nm 谱峰处只有很少的碎片离子产生是令人感兴趣的,因为这种特点可以被用来从 CS₂ 分子经由 MPI 方法产生“较纯净”的 CS₂⁺ 离子(即碎片离子的丰度远小于母体离子 CS₂⁺ 离子的丰度)。

Table 2 Relative abundance ${}^A R_\lambda$ of ion A in percent

Peak(λ)	467.3nm		471.3nm		478.0nm		483.2nm	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
CS ₂ ⁺	21%	13%	71%	47%	71%	41%	100%	84%
CS ⁺	9%	20%	3%	13%	5%	17%	0%	5%
S ⁺	70%	58%	26%	36%	24%	35%	0%	7%
C ⁺	0%	9%	0%	4%	0%	7%	0%	4%

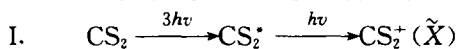
a: Here (a) and (b) correspond to Fig. 3(a) and 3(b) respectively.

上面已经提到,在产生 CS₂⁺ 的过程中存在着一个 3 光子共振激发步骤,而且 CS⁺, S⁺ 和 C⁺ 来自于 CS₂⁺ 的光解。其中,碎片离子均来源于 CS₂⁺ 的光解这件事正是我们得以用激光束由 CS₂ 的多光子电离产生 CS₂⁺, 同时又用此激光束进行 CS₂⁺ 多光子解离研究的依据。

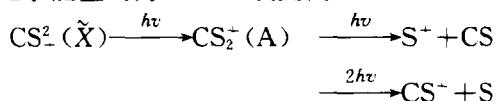
从能量上看,需要 10.08eV^[5] 才能使分子 CS₂ 电离形成 CS₂⁺ 离子。因此,在 465-485nm 波长范围,可以合理地认为从基态的 CS₂ 产生 CS₂⁺ 是一个(3+1)过程。而且,由 CS₂⁺ 解离产生 S⁺ 和 CS⁺ 分别需要另外的 2 个和 3 个光子^[5]。由于大约 2.6eV 或更高些的能量正好对应于 CS₂⁺ ($\tilde{A}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{X}$

$^2\pi_g$) 单光子共振跃迁, 对波长 467.3, 471.3 and 478.0nm 而言, 有理由假定从 $CS_2^- (\tilde{X})$ 产生 S^- 和 CS^+ 分别是 (1+1) 和 (1+2) 过程, 正如在我们的实验所示。至于在谱峰 483.2nm, 其对应于一个 2.57eV 的光子能量, 产生 S^+ 和 CS^+ 极以分别经由直接的 2 光子和 3 光子过程。其它的共振通道, 例如 $CS_2^- (\tilde{B}^2\Sigma_u^- \leftarrow \tilde{X}^2\pi_g, \tilde{C}^2\Sigma^+ g \leftarrow A^2\pi_u)$, 都可以被排除的理由要么是单光子能量不够, 要么是双光子跃迁禁戒。

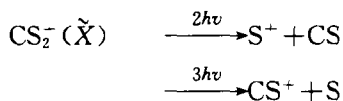
上面分析的机理能被综合如下:



II. 对于光子能量约为 2.6eV 或更高,



对于光子能量小于 2.6eV,



无论如何, 我们还应当考虑 CS^+ 进一步解离成 S^+ 和 C^+ 离子的可能性。由量子化学的估算可知, 在 465-485nm 波长范围, CS^+ 解离成 S^+ 和 C^+ 离子分别需要一个光子和 3-4 个光子。在较高的光强下, 部分 S^+ 离子可以来自于 CS^+ 的解离。在较高的光强下可以观察到 C^+ 离子的三个谱峰, 正如图 3 (b) 所示。

参 考 文 献

- [1] Rabalais, J. W., McDonald, J. M., Scherr, V. and McGlynn, S. P., *Chem. Rev.*, **71**, 73 (1971)
- [2] Kleman, B., *Can. J. Phys.*, **41**, (1963) 2034, Vasudev R., and D. Brand J. C., *Can. J. Chem.*, **58**, 454 (1980), Mikami, N., Kasahara, H. and Ito, M., *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 488 (1991), Wu, C. Y. R. and Judge, D. L., *J. Chem. Phys.* **78**, 2180 (1983) and the references therein, Kasahara, H., Mikami, N., Ito, M., Iwata, S. and Suzuki, I., *Chem. Phys.*, **86**, 173 (1984).
- [3] Rianda, R., Moll, D. J. and Kuppermann, A., *Chem. Phys. Lett.*, **73** 469 (1980).
- [4] Couris, S., Patsilina, E., Lotz, M., Grant, E. R., Fotakis, C., Cossart-Magos, C. and Horani, M., *J. Chem. Phys.* **100**, 3514 (1994).
- [5] Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy (A Handbook of He 584A Spectra)* (John Wiley & Sons Ltd., London, 1970); Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1967), vol. **1**.

Study for Resonance Enhancement Multiphoton Dissociation (REMPD) of CS_2^+

Zhang limin, Liu Shilin, Dai Jinghua, Pei linsen, Chen Congxiang and Ma Xingxiao

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

Abstract

By using mass distinguished excitation spectra the resonance enhancement multiphoton dissociation (REMPD) of CS_2^+ in range 465-485nm has been studied. It is shown that the production of the fragment ions, CS^+ , S^+ and C^+ is mainly attributed to the photolysis of the parent ion CS_2^+ by comparing the excitation spectra of various ions. For the photon which energy is about 2.6eV or more, the fragment ions CS^+ and S^+ are produced via 1+1 and 1+2 photon dissociation, respectively, enhanced by the $\tilde{\text{A}}^2 \pi_u \leftarrow \tilde{\text{X}}^2 \pi_g$ transition of CS_2^+ . At the lower photon energy which is below 2.6 eV obviously, the fragment ions CS^+ and S^+ are produced via direct 2 and 3 photon dissociation respectively.