

# 紫外波段 $\text{CH}_2\text{I}_2$ 分子的光解离动力学研究\*

徐海峰 刘世林 马兴孝<sup>†</sup>

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

戴东旭 解金春 沙国河

(分子反应动力学国家重点实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

(2001 年 5 月 5 日收到; 2001 年 8 月 9 日收到修改稿)

利用离子速度成像方法, 研究  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子在 277—305nm 范围内若干波长处的光解离动力学. 通过同一束激光经 (2+1) 共振多光子电离 (REMPI) 过程探测光解碎片  $\text{I}^*(^2\text{P}_{3/2})$  和  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ , 得到了不同激发波长处的离子速度分布图像, 从而获得  $\text{CH}_2\text{I}_2$  光解产物的能量分配和角分布. 实验发现, 碎片  $\text{CH}_2\text{I}$  自由基有很高的内能激发, 约占总可用能的 80%, 该能量分配可以较好地用冲击模型来解释. 实验还发现, 产物  $\text{I}^*(^2\text{P}_{3/2})$  和  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  具有很不相同的平动能分布, 结合所得到的碎片能量分配和角分布, 我们对碎片  $\text{I}^*(^2\text{P}_{3/2})$  和  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  生成机理进行了分析, 指出  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子电子激发态的绝热和非绝热解离决定了碎片的平动能分布.

关键词:  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , 离子速度成像, 绝热和非绝热解离

PACC: 3380G, 3350H

## 1 引 言

卤代烷烃是分子反应动力学的一个重要研究对象<sup>[1-10]</sup>,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子作为其中的典型代表之一, 其光解反应动力学已引起广泛兴趣. 前人研究表明<sup>[1-3]</sup>,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子在紫外区快速解离生成产物  $\text{CH}_2\text{I}$  自由基和  $\text{I}^*(^2\text{P}_{3/2})$  及  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  原子. 尽管在能量上, 当光解波长小于 333nm 时可以有  $\text{I}_2 + \text{CH}_2$  生成, 但由于这一过程为跃迁对称性禁阻的<sup>[4,5]</sup>, 因而产率极低. Schmitt 和 Comes<sup>[2]</sup> 利用闪光光解方法亦证实这是一个非常次要的反应通道. Kroger 等人<sup>[3]</sup> 研究了  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子在 266nm 光解波长处的碎片平动能谱, 指出光解碎片  $\text{CH}_2\text{I}$  自由基具有很高的内能激发, 同时碎片  $\text{CH}_2\text{I}$  自由基会进一步吸收一个光子解离生成  $\text{CH}_2$  自由基和碘原子, 即所谓两步解离机理. Baughcum 等人<sup>[4,6]</sup> 研究了在 248nm 和 308nm 光解波长处碎片  $\text{CH}_2\text{I}$  的红外荧光发射谱, 指出碎片  $\text{CH}_2\text{I}$  具有很高的振动布居. 此外, 在 247nm 至 366nm 光解波长范围内的碎片分支比研究表明<sup>[5,7]</sup>,

$\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})/\text{I}^*(^2\text{P}_{3/2})$  小于 0.5, 且随着波长的增加而减小, 当波长大于 340nm 时将没有激发态  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  的生成. 最近, Elsayed 等人<sup>[8]</sup> 研究了 304nm 处光解碎片的平动能谱, 给出了该波长下产物的能量分配和角分布.

由于  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子在紫外波段的能级结构非常复杂, 图 1 给出了该分子在紫外波段的吸收光谱<sup>[4]</sup>, 其光解机理还不是很清楚, 对于它的研究远没有  $\text{CH}_3\text{I}$  分子充分<sup>[9]</sup>. 为此, 本工作在 277—305nm 波长范围内光解  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , 并通过同一束激光产生的 (2+1) REMPI 过程检测光解碎片  $\text{I}^*(^2\text{P}_{3/2})$  和  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ , 利用离子速度成像方法, 得到它们在不同波长下的速度分布图像, 从而获得光解碎片的能量分配和角分布, 以期对  $\text{CH}_2\text{I}_2$  在紫外波段的光解动力学有进一步的认识.

## 2 实 验

实验装置详见文献[11]. 简言之, 迟滞压力为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Ar}$  约为 1/10 的混合气通过脉

\*国家自然科学基金(批准号:29873047)及国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G1999075304)资助的课题.

<sup>†</sup>通信联系人.

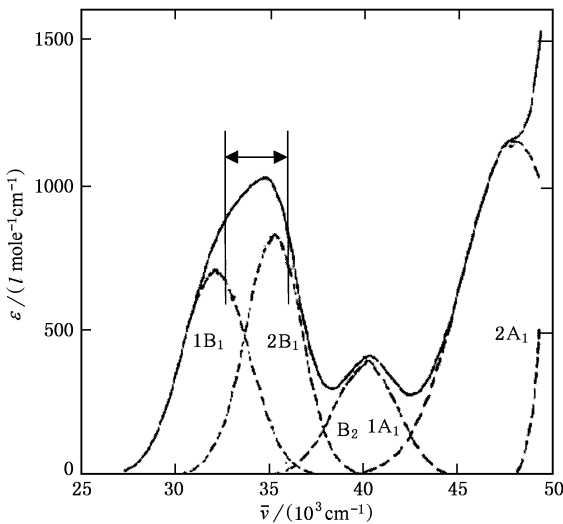


图1  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子在紫外波段的吸收谱(引自文献[4],其中箭头为本文研究的波长范围,1B<sub>1</sub>,2B<sub>1</sub>,B<sub>2</sub>,1A<sub>1</sub>和2A<sub>1</sub>为文献[1]标识的 $\text{CH}_2\text{I}_2$ 分子电子激发态)

冲阀和 Skimmer 进入腔体,冷却的  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子被一束线性偏振的紫外激光光解,光解碎片碘原子被同一束激光经 (2 + 1) REMPI 过程电离,产生的离子经轴线与激光偏振方向平行的时间飞行质谱仪后,由微通道板 (MCP) 接收,其速度分布图像由放置在 MCP 后的 CCD 相机 (768 × 576 像素) 记录。

离子速度成像技术是 Parker 等<sup>[12]</sup>提出的,它的引出场和加速场采用简单的中间带有圆孔的电极,形成静电透镜,代替一般的栅网电极,调整引出场和加速场的电压比值可以达到对相同初始速度离子的聚焦效果,从而大大提高分辨率。实验中引出场和加速场的电压根据需要而有所不同,但比值基本保持在 0.69 附近。MCP 的电压采用脉冲方式,起到质量门的作用,以便通过调节脉冲电压的时间延迟选择被检测的离子。整个实验的时序调节由两台多通道时间延迟脉冲发生器 (stanford research system, DG535) 控制。

XeCl 准分子激光 (lambda physik, LPX200) 抽运的染料激光输出 (lambda physik, LPD3002, 染料为 Coumarine540A 和 Rodamine590) 经倍频晶体倍频后产生 277—305nm 范围的紫外 (UV) 光,作为激发和探测光源。277.86nm, 298.23nm, 303.69nm 的 UV 光分别对应碎片  $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{3/2})$  至  $(\text{}^3\text{P}_0)6\text{p}[1]_{3/2}$ ,  $(\text{}^3\text{P}_2)6\text{p}[1]_{3/2}$  和  $(\text{}^3\text{P}_2)6\text{p}[1]_{1/2}$  的双光子跃迁,而 277.40nm, 281.73nm, 304.03nm 则分别对应碎片  $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{1/2})$  至  $(\text{}^1\text{D}_2)6\text{p}[1]_{1/2}$ ,  $(\text{}^1\text{D}_2)6\text{p}[3]_{3/2}$  和  $(\text{}^3\text{P}_1)6\text{p}[1]_{1/2}$  的双光

子跃迁<sup>[13]</sup>。实验过程中,为消除 Doppler 效应的影响,激光在共振波长附近很小的范围内往复扫描,累加后得到碎片碘原子的速度分布图像。

实验中,样品  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (分析纯,99.9%) 中加入少量  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  以消除  $\text{I}_2$  杂质的影响。电离室和束源室在静态条件下的真空度优于  $3 \times 10^{-5}$  Pa 和  $2 \times 10^{-4}$  Pa,而动态真空度分别约为  $2 \times 10^{-4}$  Pa 和  $1 \times 10^{-3}$  Pa。

### 3 结果和讨论

图 2 和图 3 分别给出碎片  $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{3/2})$  和  $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{1/2})$  在不同解离波长下的三维速度分布图像,它们是由实验记录的二维分布图像经反 Abel 变换<sup>[11]</sup>得到的。对三维分布图像进行角度积分得到碎片碘原子的平动能分布。图 4 给出了在 304nm 附近一对典型的平动能分布以及相应的拟合结果。在低平动能处两种碘原子碎片都有一个很弱的分布,中心位置分别约为  $250\text{cm}^{-1}$  ( $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{1/2})$ ) 和  $450\text{cm}^{-1}$  ( $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{3/2})$ ),对应于三维速度分布图像的中心位置。从分布图像(图 2 和图 3)中可以看出,此分布只有较弱的各向异性。由于它们具有低平动能和弱各向异性的特征,因此可能是通过非绝热耦合过程经由  $\text{CH}_2\text{I}_2$  基电子态的高振动能级解离产生的。此外,基态碘原子在高平动能处有一个很宽的弱分布,其中心位于  $3000\text{cm}^{-1}$  处。激发态碘原子  $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{1/2})$  也有类似的平动能分布,只是由于强度太弱拟合时未作考虑,因此在高平动能处拟合结果与实验值略有差异(图 4(a))。此分布较其他分布更宽,后面我们将看到此分布具有接近平行解离的特性,即各向异性参数  $\beta + 2$  (图 5(c))。一种可能的解释是 Kroger 等人<sup>[3]</sup>提出的两步解离机理,即此分布来自碎片  $\text{CH}_2\text{I}$  的进一步解离。由于  $\text{CH}_2\text{I}$  自由基由母体分子  $\text{CH}_2\text{I}_2$  解离生成,具有一定的初始能量分布,因此造成由此解离的碘原子的平动能分布加宽,同时  $\text{CH}_2\text{I}$  可以被看作准双原子分子,因而其解离碎片具有接近平行解离的各向异性参数,即  $\beta + 2$ 。

下面我们着重讨论构成解离碎片碘原子平动能分布的主要部分。从图 4 中可以看出,激发态碘原子  $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{1/2})$  主要由中心约为  $1000\text{cm}^{-1}$  的平动能分布构成,称之为分布  $a^*$ ;而基态碘原子  $\text{I}(\text{}^2\text{P}_{3/2})$  则主要由两个分布组成,中心平动能约为  $1000\text{cm}^{-1}$  和  $1900\text{cm}^{-1}$ ,分别称之为分布  $a$  和  $b$ 。这表明,在此光

解波长范围内  $\text{CH}_2\text{I}_2$  的解离产物  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  和  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  的生成机理不同, 激发态碘原子主要由一个通道产

生, 而基态碘原子则主要来源于两个不同的通道. 为进一步讨论碎片碘原子的产生机理, 我们分

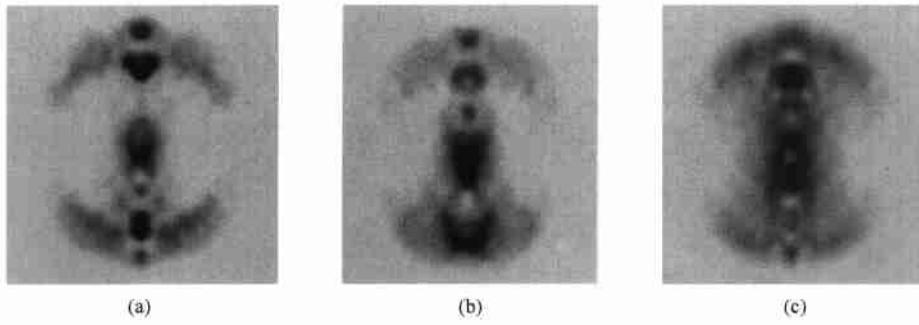


图 2 碎片  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  在不同解离波长下的三维速度分布图像 (a) 303.69nm; (b) 298.23nm; (c) 277.86nm

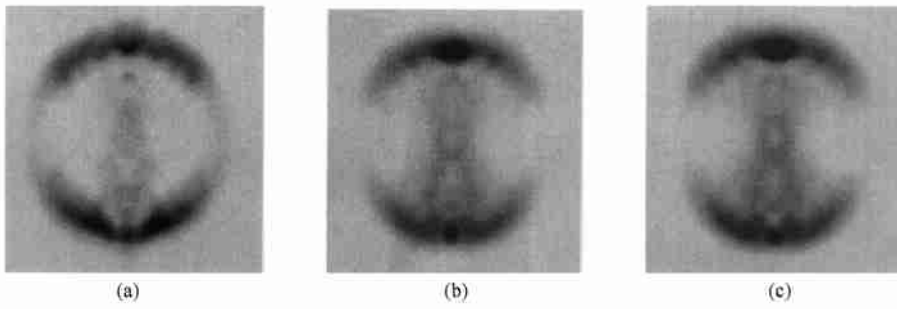


图 3 碎片  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  在不同解离波长下的三维速度分布图像 (a) 304.03nm; (b) 281.73nm; (c) 277.40nm

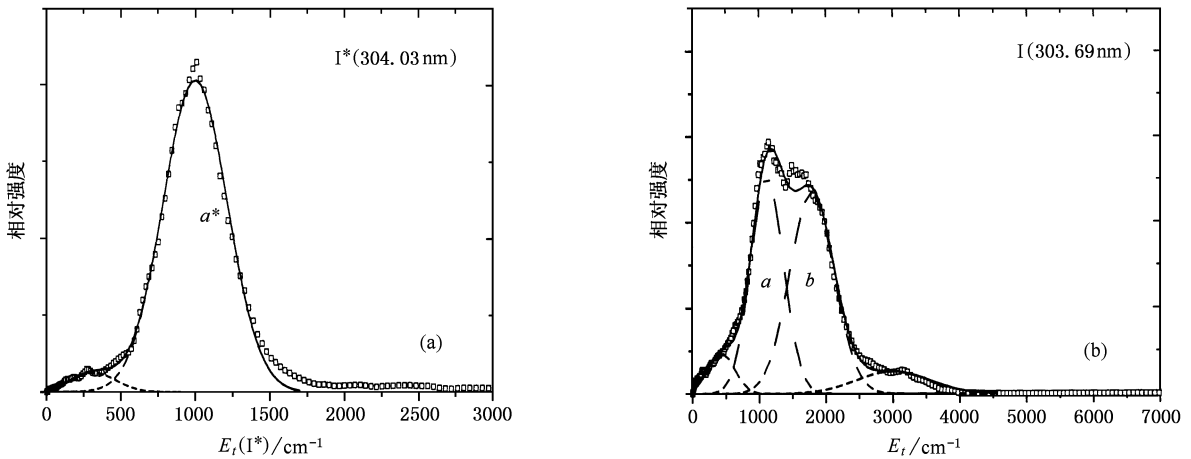


图 4 光解波长为 304nm 附近, (a) 碎片  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  和 (b) 碎片  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  的平动能分布 (其中方形点为实验直接所得, 直线为拟合结果, 虚线为各分布所含的子分布,  $a^*$ ,  $a$  和  $b$  分别构成碎片  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  和  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  平动能分布的主要部分)

析了相应于各平动能分布的产物碎片的角分布和能量分配情况. 图 5 给出了相应于图 4 中不同平动能分布的碘原子的角分布, 它们是由三维速度分布图像对速度积分获得的, 其中 (a), (b) 和 ( $a^*$ ) 分别对应上述的平动能分布  $a$ ,  $b$  和  $a^*$ , 而 (c) 对应图 4 中基态碘原子平动能中心位于  $3000\text{cm}^{-1}$  的分布. 对于

基态和激发态碘原子最低平动能处的分布, 由于它们的弱各向异性特征, 拟合误差较大, 因而未作考虑.

光解碎片的角分布一般用下面的表达式描述<sup>[14]</sup>:

$$I(\theta) = 4^{-1} (1 + P_2(\cos \theta)), \quad (1)$$

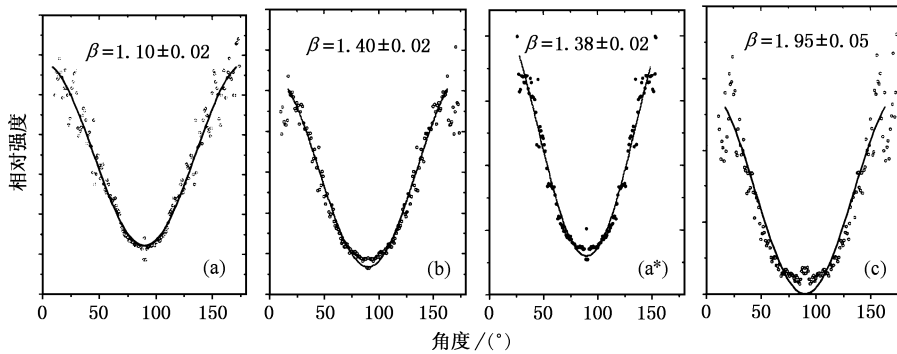


图5 光解波长为 304nm 附近碎片 I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) 和 I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) 不同平动能分布对应的角分布及相应的各向异性参数值(其中(a),(b)和(a\*) 分别对应文中所述的平动能分布 a, b 和 a\*, 而(c)对应图4 中基态碘原子平动能中心位于 3000cm<sup>-1</sup> 的分布)

其中  $\theta$  为跃迁偶极矩和光场矢量的夹角,  $P_2(x)$  为二阶勒让德多项式,  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ ,  $\beta$  为各向异性参数.  $\beta$  值与解离历程、能级寿命以及跃迁形式等有关. 对于两种极端快速解离情况,即  $\beta = 2$  和  $\beta = -1$ ,当  $\beta = -1$  时为垂直解离,即跃迁偶极矩垂直于碎片的运动方向;而当  $\beta = 2$  时为平行解离,即跃迁偶极矩平行于碎片的运动方向. 根据(1)式,通过拟合角度分布就可得到各向异性参数  $\beta$  值,图5中给出相应的拟合情况以及由此所得到的  $\beta$  值,其中(c)中的  $\beta$  值接近极限值 +2,如前所述,这是因为相应于此分布的碘原子来自准双原子分子 CH<sub>2</sub>I 解离的结果.

拟合结果表明,光解碎片碘原子的角分布有较大的各向异性,说明 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 在此波段的解离是一个快速过程. 前人的研究表明<sup>[1,3]</sup>,在我们的激光激发波长范围内,CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 属于 B<sub>1</sub> 对称性,跃迁偶极矩方向平行于 FI 连线方向,与碎片反冲方向夹角  $\theta$  约为 34°<sup>[3]</sup>,解离介于平行和垂直之间. 如不考虑激发态能级寿命,  $2P_2(\cos(\theta))$ <sup>[11]</sup>,即约为 1.06,与拟合实验结果所得到的  $\beta$  值大致吻合. 比较各分布的  $\beta$  值发现,分布 a\* 和 b 有相近的  $\beta$  值(1.39),而与 a 分布的  $\beta$  值(1.10)不同. 激发波长在 277.5nm 附近的一对光解碎片亦有类似的结果.

根据碎片碘原子的平动能分布,我们可以得到 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 光解产物能量分配. 根据能量守恒,对应于生成 I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) 的解离通道应存在如下的能量关系,

$$h\nu - D_1 = E_{avl} = E_{int}(CH_2I) + E_T, \quad (2)$$

其中,  $h\nu$  为光子能量,  $D_1 = 17732.3\text{cm}^{-1}$  为 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 的解离能<sup>[4]</sup>,  $E_{avl}$  表示光解过程的全部可资用能,它分

配在碎片 CH<sub>2</sub>I 的内能  $E_{int}$  和总平动能  $E_T$  上. 结合动量守恒,我们可以根据碎片碘原子的平动能  $E_T(I)$  得到总平动能  $E_T$ ,从而得到碎片 CH<sub>2</sub>I 的内能  $E_{int}(CH_2I)$ . 对应于生成的激发态 I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) 解离通道,(2)式的左边还要减去碘原子的自旋-轨道分裂能  $E_s = 7589.6\text{cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>. 据此,我们计算了不同解离波长下对应于碘原子碎片平动能分布 a\*, a 及 b 的中心位置处的  $E_T$  和  $E_{int}$ ,所得结果以及  $E_{int}/E_{avl}$  比值列于表1. 可以看出碎片 CH<sub>2</sub>I 有很高的内能激发,大约 80%左右的全部可资用能转化为 CH<sub>2</sub>I 的内能. 这与 Kroger 等人<sup>[3]</sup>在光解光波长为 266nm 情况下的结果相类似.

表1 不同光解波长下碎片 I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) 的 a 和 b 分布及 I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) 的 a\* 分布的能量分配和各向异性参数值(所有能量单位为 cm<sup>-1</sup>)

波长/nm	$E_{avl}$	$E_T$	$E_{int}$	$E_{int}/E_{avl}$	$\beta$
304.03(I*)	7570				
a*		1900	5670	75%	1.38
303.69(I)	15200				
a		2000	13200	87%	1.10
b		3610	11590	76%	1.40
277.40(I*)	10730				
a*		1900	8830	82%	1.65
277.86(I)	18260				
a		2000	16260	89%	1.14
b		3420	14600	81%	1.56
281.73(I*)	10170				
a*		2000	8170	80%	1.65
298.23(I)	15800				
a		2000	13800	87%	0.90
b		3900	11900	75%	1.04

光解 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 产生的碎片能量分配可以用冲击模型<sup>[15]</sup>来解释. 按照这种模型,CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 光解产生的碎

片  $\text{CH}_2\text{I}$  的内能有以下关系:

$$E_{\text{int}}(\text{CH}_2\text{I}) = (1 - \mu_{\text{I-CH}_2} / \mu_{\text{I-CH}_2\text{I}}) E_{\text{avl}}, \quad (3)$$

其中  $\mu_{\text{I-CH}_2}$  是 I 和  $\text{CH}_2$  的约化质量,  $\mu_{\text{I-CH}_2\text{I}}$  是 I 和  $\text{CH}_2\text{I}$  的约化质量. 这样得到的  $E_{\text{int}}(\text{CH}_2\text{I}) / E_{\text{avl}}$  约为 82%, 和我们实验结果吻合较好. 尽管从我们的实验中无法直接测量到产物  $\text{CH}_2\text{I}$  的内能在振动转动上的分配, 但 Baughcum 等人<sup>[4,6]</sup> 研究了光解光波长为 248nm 和 308nm 处的产物碎片  $\text{CH}_2\text{I}$  的红外荧光发射谱, 结果表明, 碎片  $\text{CH}_2\text{I}$  有很高的振动布居. 他们在  $590-4100\text{cm}^{-1}$  整个范围内都观测到  $\text{CH}_2\text{I}$  的荧光发射, 其中 C-H 的伸缩振动 (约  $3100\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2$  的弯曲振动 (约  $1332\text{cm}^{-1}$ ) 以及这两种振动的合频的荧光发射强度最强. 这表明,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  在解离过程中, 波包在势能面上不仅沿着解离方向快速运动, 而且会在  $\text{CH}_2\text{I}$  的内坐标方向振动, 从而导致了碎片的振动激发.

表 1 同时给出了其他光解波长下各分布对应的各向异性参数值. 比较两组光解波长 (304nm 和 277.5nm) 的结果, 可以看出, 碎片  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  的  $a^*$  通道和碎片  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  的  $b$  通道不仅具有相近的值, 而且具有相近的能量分配  $E_{\text{int}} / E_{\text{avl}}$ , 说明这两个解离通道起始于相同的  $\text{CH}_2\text{I}_2$  的电子激发态, 而碎片  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  的  $a$  通道有较小的值和较大的  $E_{\text{int}} / E_{\text{avl}}$ , 说明它起始于另一个不同的电子态激发态.

$\text{CH}_2\text{I}_2$  属于  $\text{C}_{2v}$  群. 它在紫外波段的吸收光谱由四个谱带组成<sup>[1,4,9,16]</sup>, 如图 1 所示, 中心波长分别为 312nm, 288nm, 249nm 和 212nm. 至今人们对于它们的标识仍存在很大的差异, 但普遍认为, 这四个带至少对应五个电子态跃迁, 其中 312nm 和 288nm 两个谱带分别对应于基电子态至两个  $\text{B}_1$  电子态的跃迁, 而其余谱带的标识仍不是很确切<sup>[4,16]</sup>. 碎片  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  的量子产率研究<sup>[5,7]</sup> 表明, 产率比  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2}) / \text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  随着波长的增加而减小, 当波长大于 340nm 时没有激发态  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  的生成. Hunter 和 Kristjansson 指出<sup>[7]</sup>, 312nm 处的第一个  $\text{B}_1$  态 (记为  $1\text{B}_1$ ) 和 212nm 处的电子态绝热解离生成基态  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ , 而 288nm 处的第二个  $\text{B}_1$  态 (记为  $2\text{B}_1$ ) 和 249nm 处的电子态绝热解离生成激发态  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ . 我们研究的波长范围为 277nm 至 305nm, 此波长范围内  $1\text{B}_1$  和  $2\text{B}_1$  电子态被同时激发, 而其余的电子态几乎不被激发. 据此我们认为,  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  的  $a^*$  分布是通过  $2\text{B}_1$  态直

接解离形成的, 而  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  的  $a$  分布则是通过  $1\text{B}_1$  态解离形成的. 至于  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  的  $b$  分布, 如前所述, 它应与  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  的  $a^*$  分布起始于同一电子激发态, 即  $2\text{B}_1$  电子态的解离, 该解离应为  $2\text{B}_1$  电子态与另一个电子态通过能级交叉作用而形成的非绝热解离.

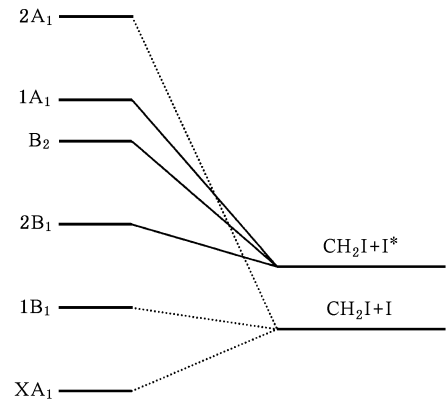


图 6  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子在紫外波段的电子态及相应解离路径示意图

图 6 给出了  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子在紫外波段的电子态及相应解离路径示意图. 由于  $\text{CH}_2\text{I}_2$  紫外的能级结构还不确切, 对于能量较高的三个态的标识还有分歧, 我们暂且采用 Kawasaki 等人<sup>[1]</sup> 的标识结果, 其中基电子态  $\text{XA}_1$  至  $\text{B}_2$  和  $1\text{A}_1$  电子态的跃迁属于 249nm 谱带, 而至  $2\text{A}_1$  电子态的跃迁属于 212nm 谱带. 根据 Hunter 和 Kristjansson<sup>[7]</sup> 的推论,  $\text{B}_2$  和  $1\text{A}_1$  电子态通过绝热解离生成激发态  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ , 而  $2\text{A}_1$  电子态通过绝热解离生成基态  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ . 因此对应于形成  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$   $b$  分布的  $2\text{B}_1$  电子态的非绝热解离可能是通过与  $2\text{A}_1$  电子态的相互作用形成的. 由于这两个电子态在能量上相距甚远, 它们之间的相互作用应在偏离 Frank-Condon 激发区的区域, 即绝热解离路径的末端, 因此发生在此处的波包分裂所生成的  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$   $b$  分布, 在碎片能量分配和角度分布方面应与  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$   $a^*$  分布相同, 这也正是我们实验所观察到的.

## 4 结 论

综上所述, 我们利用离子速度成像方法在 277—305nm 范围内, 测定了不同激发波长处的碎片碘原子的离子速度分布图像, 从而获得  $\text{CH}_2\text{I}_2$  光解产物的平动能分布和角分布. 实验表明  $\text{CH}_2\text{I}_2$  在此

波长范围内快速解离产生的  $\text{CH}_2\text{I}$  自由基有很高的内能激发,约占总可用能的 80%,该光解产物的能量分配可以较好地用冲击模型来解释. 实验发现  $\text{I}({}^2\text{P}_{3/2})$  和  $\text{I}^*({}^2\text{P}_{1/2})$  具有很不相同的平动能分布,基态  $\text{I}({}^2\text{P}_{3/2})$  的平动能分布,主要由两个分布构成,  $a$  和  $b$ ; 而激发态  $\text{I}^*({}^2\text{P}_{1/2})$  平动能分布则主要由一个分布  $a^*$  构成. 结合各分布对应的角分布和能量分配情况,认为  $\text{I}^*({}^2\text{P}_{1/2})$  的  $a^*$  分布和  $\text{I}({}^2\text{P}_{3/2})$  的  $b$  分

布来源于同一个电子态的解离,而  $\text{I}({}^2\text{P}_{3/2})$  的  $a$  分布则来源于另一个电子态的解离. 结合前人关于吸收谱和碘原子量子产率的研究,我们认为,  $\text{I}({}^2\text{P}_{3/2})$  的  $a$  分布和  $\text{I}^*({}^2\text{P}_{1/2})$  的  $a^*$  分布分别是  $\text{CH}_2\text{I}_2$  分子  $1\text{B}_1$  和  $2\text{B}_1$  电子态绝热解离的结果,而  $\text{I}({}^2\text{P}_{3/2})$  的  $b$  分布则是  $2\text{B}_1$  电子态和另一个电子态  $2\text{A}_1$  的能级交叉形成的非绝热解离的结果.

- 
- [1] Kawasaki M, Lee S J, Bersohn R 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 809
- [2] Schmitt G, Comes F J 1980 *J. Photochem.* **14** 107
- [3] Kroger P M, Demon P C, Rilley S J 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 1823
- [4] Baughcum S L, Leone S R 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 6531
- [5] Koffend J B, Leone S R 1981 *Chem. Phys. Lett.* **81** 136
- [6] Baughcum S L, Hoffman H, Leone S R, Nesbitt D J 1979 *Faraday Discuss Chem. Soc.* **67** 306
- [7] Hunter T F, Kristjansson K S 1982 *Chem. Phys. Lett.* **90** 35
- [8] Jybg K W, Ahmadi T S and Elsayed M A 1997 *Korea Bull. Chem. Soc.* **18** 1274
- [9] Kwok W M, Phillips D L 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 2529
- [10] Ran Q *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1473 (in Chinese) [冉琴等 1997 物理学报 **46** 1473]
- [11] Dai D X 1999 *Ph. D. Thesis* (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, China) [戴东旭 1999 博士学位论文(中国科学院大连化学物理研究所)]
- [12] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [13] Jung Y J, Kim Y S, Kang W K, Jung K H 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 7181
- [14] Zare R N 1972 *Mol. Photochem.* **4** 1
- [15] Burch G E, Wilson K R 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 3627
- [16] Zhang J, Imre D G 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 309

## UV photodissociation dynamics of $\text{CH}_2\text{I}_2$ molecule<sup>\*</sup>

Xu Hai-Feng Liu Shi-Lin Ma Xing-Xiao<sup>†</sup>

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

Dai Dong-Xu Xie Jin-Chun Sha Guo-He

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

(Received 5 May 2001; revised manuscript received 9 August 2001)

### Abstract

Photodissociation dynamics of  $\text{CH}_2\text{I}_2$  molecules was investigated at different wavelengths of 277 to 305 nm by an ion imaging spectrometer operated under optimal conditions for velocity mapping, where the ions were generated from (2 + 1) resonance-enhanced ionization (REMPI) of the photofragments  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  and  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  at the same wavelength as that of the photolysis UV laser. The released kinetic energies and the angular distributions of both fragments at different photolysis wavelengths were derived from the three-dimensional velocity images. It was found that the photofragment of  $\text{CH}_2\text{I}$  radical was highly excited. About 80% of the total released energy deposits into internal freedom. This fact can be explained by the impulse model. A remarkable difference between the kinetic energy distributions of  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  and  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  was found. The dissociation mechanism of the formation of both  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  and  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  fragments is discussed in terms of anisotropy parameter and energy partition. The kinetic energy distributions of the  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$  and  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  fragments are determined by the adiabatic and nonadiabatic dissociation processes in the electronically excited states of  $\text{CH}_2\text{I}_2$ .

**Keywords:**  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , ion-velocity-imaging, adiabatic and nonadiabatic dissociation

**PACC:** 3380G, 3350H

<sup>\*</sup>Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29873047) and by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1999075304).

<sup>†</sup>Author to whom correspondence should be addressed.