

1003-7713/2005/02-145-7

CS₂ 分子 ¹B₂ (¹_u⁺) 态预解离动力学研究^{*}

郭颖, 徐海峰, 李奇峰, 石勇, 戴静华, 刘世林^{**}, 马兴孝

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

摘要: 研究了 CS₂ 分子 ¹B₂ (¹_u⁺) 预解离态线形势垒下的 g 振动能级光解动力学, 包括预解离寿命、产物振转布居、平动-转动能量分配和解离通道分支比。在实验过程中, 一束可调谐激光激发超声射流冷却的 CS₂ 分子到 ¹B₂ (¹_u⁺) 电子态, 光解产物 CS 用另一束可调谐激光通过激光诱导荧光 (LIF) 方法检测。通过拟合光解碎片激发谱的谱峰轮廓, 获得了源于不同跃迁初始态的 ¹B₂ (¹_u⁺) 态 g 振动能级的预解离寿命。通过分析 CS 的 LIF 光谱, 则获得了不同光解波长下 CS 碎片的 v=0~8 振动态布居、v=1, 4~8 振动态的转动布居、能量分配以及两个预解离通道 CS(X¹_g⁺) + S(³P₁) 和 CS(X¹_g⁺) + S(¹D₂) 的分支比。实验还考察了初始态弯曲振动量子数 v₂、振动角动量量子数 l 对解离动力学的影响。发现 v₂ 的影响不大, 而 l 的影响却是明显的。较大的 l (=K) 对应于较短的寿命和较小的通道分支比 S(³P₁)/S(¹D₂), 即大的 l (=K) 有利于预解离的发生, 同时更有利于产生 S(¹D₂)。

关键词: CS₂ 分子 ¹B₂ (¹_u⁺) 态; 预解离寿命; 通道分支比; 振转能量分配; 光解动力学

中图分类号: O643, O644 **文献标识码:** A

Photodissociation Dynamics of CS₂ at the ¹B₂ (¹_u⁺) State^{*}

Guo Ying, Xu Haifeng, Li Qifeng, Shi Yong, Dai Jinhua, Liu Shilin^{**}, Ma Xingxiao

(Laboratory of Bond Selective Chemistry, Department of Chemical Physics,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The predissociation dynamics of CS₂ at the g vibrational level of the ¹B₂ (¹_u⁺) state has been studied, by measuring the predissociation lifetimes from the photofragment CS excitation (PHOFEX) spectrum and the ro-vibrational populations of CS fragment from the laser-induced fluorescence (LIF) spectrum. It is found that the angular momentum quantum number K of the g level accelerates the dissociation speed of CS₂ at the ¹B₂ (¹_u⁺) state, and increases the branching ratio of S(¹D₂)/S(³P₁) for the two dissociation channels, CS(X¹_g⁺) + S(¹D₂) and CS(X¹_g⁺) + S(³P₁). The dissociation mechanism was discussed based upon the observations.

Keywords Lifetime, Dissociation branching ratio, Ro-vibrational population, Energy partition ration, Predissociation dynamics

1 引言

CS₂ 分子在 185 ~ 230 nm 存在较强的吸收, 对应于 ¹B₂ (¹_u⁺) ← X (¹_g⁺) 的电子态跃迁。前人通

过 ¹B₂ (¹_u⁺) 电子态光谱的分析^[1-8], 获得了带原 (origin)、键长、键角和振动频率等分子常数, 并指出 ¹B₂ (¹_u⁺) 态存在由低能区的弯曲构型到高能区的线形构型间的转变势垒, 该势垒位于 200 ~ 204 nm

* 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, Email: slliu@ustc.edu.cn

Received 6 November 2003; in final form 19 March 2004.

吸收区^[2,7,8]. 光解离动力学的研究表明^[9-23], CS_2 分子在 185 ~ 230 nm 存在两个解离通道, 分别为 $\text{CS}(X^1 +) + \text{S}(^3\text{P}_1)$ 和 $\text{CS}(X^1 +) + \text{S}(^1\text{D}_2)$. 这些工作还获得了诸如解离的通道分支比^[9-15]、产物的能量分配^[9,10,13,16,17]以及预解离寿命^[5,6,15,17-21,23]等动力学数据.

对于 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$ 态线形势垒以下的解离动力学研究, 以 Hepburn 小组的工作较为深入. 他们通过检测 CS_2 分子 (1+1) REMPI 光谱^[5] 及光解碎片 S 的 VUV 激光诱导荧光光谱^[13-15], 获得了 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$ $X(^1\text{g})$ 部分跃迁谱带对应的解离寿命及通道分支比 $\text{S}(^3\text{P}_1)/\text{S}(^1\text{D}_2)$. 发现 CS_2 分子 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$ 态的解离过程与基电子态弯曲振动 (量子数 ν_2) 及振动角动量 (量子数 l) 有关, 对于 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$ 态的同一振动能级而言, 通过 ($K=1$) ($\nu_2=1, l=1$) 激发的寿命比 ($K=0$) ($\nu_2=0, l=0$) 激发更短, 且有利于 $\text{S}(^1\text{D}_2)$ 通道的生成 (K 为围绕转动轴平行于 S—S 连线的转动角动量量子数, 平行电子态跃迁的选择定则要求 $K=l$). 他们认为量子数 K 对于 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$ 态的解离有更大的影响, 但从逻辑上, 还需要排除 ν_2 的影响, 因为在上述事例中, 不但 K 不同, ν_2 也不同. 为此, 我们在本工作中通过加热喷嘴来增加 CS_2 分子 ν_2 泛频能级的布居, 从而提高 ν_2 和 l 热激发对应的谱峰强度, 以便获得更多热激发对应的预解离寿命及通道分支比, 使我们可以分别探讨 ν_2 和 $l (=K)$ 变化对解离动力学的影响. 此外, 由于 Hepburn 小组只监测了解离产物 S 原子的 LF 谱^[13-15], 这虽然可以直接获得解离的通道分支比, 但却无法了解另一产物 CS 的信息. 作为补充, 本工作通过对碎片 CS 的 LF 激发谱检测来获得 CS 的振转布居, 从而进一步研究解离产物的能量分配和通道分支比.

本文着重报道关于 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$ 态 g 振动能级的研究结果. 这有两方面的原因. 一是由于光解碎片激发谱 (PHOFEX) 中 g 能级相应的 K 子谱带轮廓较为清晰, 与其它谱带的重叠不甚严重. 另一方面是由于 g 能级位于 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$ 态线形势垒以下, 而关于线形势垒以下的工作报道较少.

2 实 验

实验装置主要由脉冲射流分子束、脉冲激光光源、信号采集系统三部分组成, 三者的时序由脉冲发

生器控制.

总压为 100 kPa, CS_2/He 比例为 5% 的混合气先加热到 130 °C, 然后通过喉道直径为 0.5 mm 的脉冲喷嘴 (General Valve) 喷入真空腔体, 气束方向与光路垂直. 真空系统由两台直联机械泵 (2XZ-15D 型, 成都国投南光, 抽速 15 L/s) 和两台涡轮分子泵 (F-400 型, 成都国投南光, 抽速 1500 L/s) 组成. 不进气时的静态真空度为 20 μPa , 进气时的动态真空度为 0.3 mPa.

激光光源由一台 Nd: YAG 激光器 (Lab-190-10, Spectra Physics) 输出的线偏振三倍频激光 (355 nm, 90 mJ/pulse) 同时泵浦的两台染料激光器组成. 其中一台染料激光器 (PRSC-LG-18, Sirah) 的输出经 BBO 晶体倍频后作为光解光进入反应腔体, 将 CS_2 分子由基电子态激发至预解离态 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$. 另一台染料激光器 (PRSC-LG-24, Sirah) 的输出经 BBO 或 $\text{KD}^* \text{P}$ 晶体倍频后作为探测光, 与光解光相向进入腔体. 两束光在空间严格重合, 时间上约有 40 ns 的延迟. 测量 CS_2 分子的 PHOFEX 谱时, 光解光在 209.5 ~ 216 nm 扫描, 脉冲能量为 50 ~ 100 μJ , 探测光波长固定在 CS 碎片 $\text{A}^1(\nu=0) \rightarrow \text{X}^1 + (\nu=0)$ 跃迁带 Q 支带头处 (257.6 nm), 脉冲能量约 100 μJ . 测量光解碎片 CS 的 LF 谱时, 光解光波长分别固定在 210.27 nm ($\frac{5}{0}$), 213.85 nm ($\frac{5}{2}$), 211.95 nm ($\frac{5}{1}$) 和 213.57 nm ($\frac{5}{2}$) 处, 探测光在 247 ~ 287.5 nm 扫描, 脉冲能量约 60 ~ 100 μJ . 为避免因光强空间分布不均匀而导致的饱和, 探测光在进入腔体前由焦距分别为 60 和 220 mm 的凸透镜组成的扩束系统扩束. 实验过程中, 光解光和探测光的强度分别由两个光电二极管实时监测.

光解产物 CS 发射的荧光由日盲管 (R2460, Hamamatsu) 接收后, 经前置放大器 (SR240, Stanford Research System) 放大, 再由 Boxcar (SR250, Stanford Research System) 平均后送入计算机记录储存.

3 结果与分析

3.1 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$ 态 g 振动能级的预解离寿命

实验获得的 PHOFEX 谱如我们在 CS_2 预解离寿命研究一文中的图 1 所示^[23]. 通过拟合 K_2 各子谱带的轮廓^[15,15,17,23], 得到相应的预解离寿命, 数据详见文献 [23]. 对于 $^1\text{B}_2(^1\text{g})$ 电子态 g 振动能级, 不同初始态跃迁对应的解离寿命见表 1. 从表 1 中发现, 虽然同是 g 振动能级的解离, 对于不同的初始

态,其寿命可有明显的差别.首先,这种差别不会是能量不同引起的.跃迁上态 $K=0, 1, 2$ 间的能级间隔较小 (小于 57 cm^{-1}), 单从能量的角度看,不足以引起任何明显的寿命变化.因此,这种变化应是由于 v_2 和 $l(K)$ 量子数不同所引起的.剩下的问题是考察 v_2 和 $l(=K)$ 分别对寿命的影响.由表 1 看出, $\frac{g}{0}$ 和 $\frac{g}{2}$ 、 $\frac{g}{1}$ 和 $\frac{g}{3}$ 这类初始振动角动量 $l(=K)$ 相同但 v_2 不同的跃迁有着相近的解离寿命,说明弯曲振动量子数 v_2 对解离的影响较小.而 v_2 相同但 $l(=K)$ 不同的跃迁对应的预解离寿命区别却很显著,如 $\frac{g}{2}$ 和 $\frac{g}{1}$, 说明 l 量子数 (或 K) 对 ¹B₂ (¹_u⁺) 态振转能级的寿命影响较大.对其它振动能级 (如 f, h 能级) 寿命的研究也发现了同样的规律^[23].

3.2 解离产物 CS 的振动布居和通道分支比

以往关于 CS₂ 分子光解产物 CS 振转布居的研究主要集中在光解波长 193 nm 处,迄今为止,还没有关于 ¹B₂ (¹_u⁺) 态线形势垒以下光解产物 CS 振动布居的报道.为此,我们以位于线形势垒以下的 g 振动能级为研究对象,通过 LIF 激发谱,分别测量了 $\frac{g}{0}$ 、 $\frac{g}{2}$ 、 $\frac{g}{1}$ 和 $\frac{g}{2}$ 跃迁激发处所产生的 CS 光解碎片的振动布居.图 1 给出通过 $\frac{g}{1}$ 激发产生的 CS 碎片的振动分辨 LIF 光谱.从光强归一化后的振

表 1 g 振动能级对应的预解离寿命及通道分支比 $S(^3P_1) / S(^1D_2)$

Table 1 The predissociation lifetimes and $S(^3P_1) / S(^1D_2)$ branching ratios of the g vibrational state

Transition	Position/ cm^{-1}	$S(^3P_1) / S(^1D_2)$	Lifetime/ps
$\frac{g}{0}$	47557.1	5.6 ± 1.2	2.1 ± 0.2
$\frac{g}{2}$	46762.0	5.5 ± 1.2	2.2 ± 0.2
$\frac{g}{1}$	47181.3	3.4 ± 0.8	1.8 ± 0.2
$\frac{g}{3}$	46374.5	—	1.6 ± 0.2
$\frac{g}{2}$	46822.0	2.7 ± 0.6	1.2 ± 0.2

动谱峰面积中扣除 Franck-Condon 因子^[24]的影响,即得到产物 CS (X^1+) 的振动布居^[9,16,22],其结果示于图 2.由于本实验采用加热喷嘴的办法,增加了基电子态振动的热布居,所以可对 $\frac{g}{2}$ 和 $\frac{g}{2}$ 等热带动跃迁的解离产物进行研究.

从图 2 可以看出,CS 的振动布居不满足热平衡分布.在本研究的光解能量范围内 ($46296.3 \sim 47732.7 \text{ cm}^{-1}$), CS₂ 分子 ¹B₂ (¹_u⁺) 态存在两个解离通道:

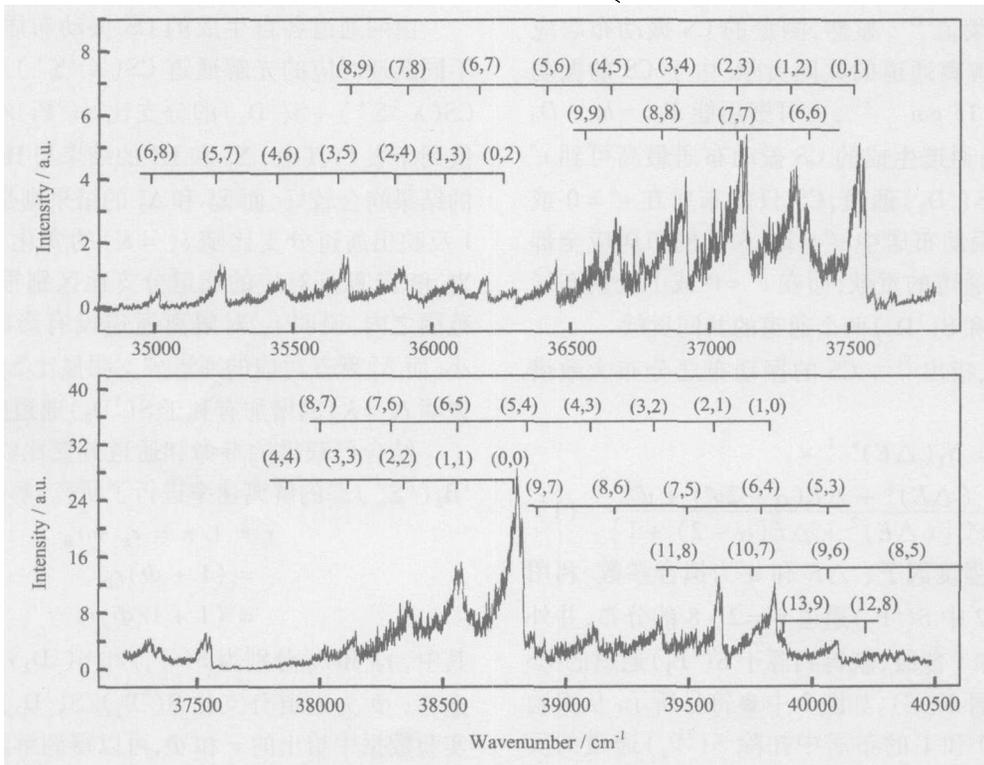
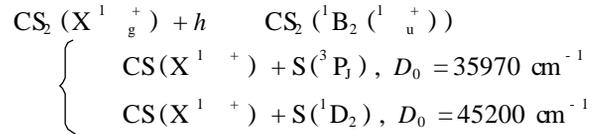


图 1 通过 $\frac{g}{1}$ 激发产生的 CS 光解碎片的振动分辨 LIF 光谱及标识结果

Fig 1 The vibrationally resolved LIF excitation spectrum of CS fragment via $\frac{g}{1}$ excitation of CS₂ molecule

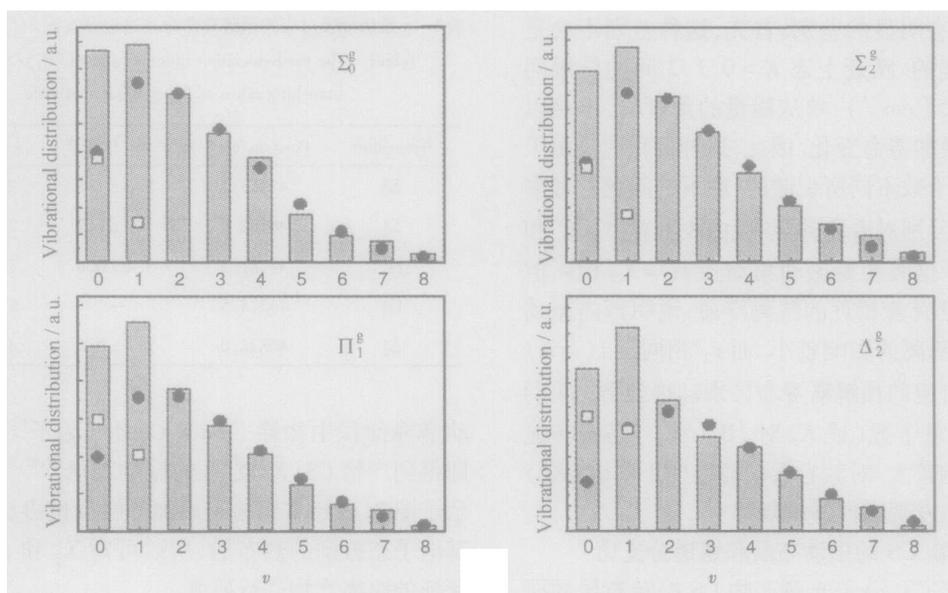


图 2 CS₂ 分子分别在 Σ_2^+ 、 Σ_2^- 、 Π_1^- 和 Δ_2^- 跃迁激发处所产生的 CS 碎片的振动布居
 条状图为测量到的布居， \bullet 为通过 (1) 式拟合得到的对应于 $S(^3P_1)$ 通道的振动布居，
 \square 为从测量的布居中扣除 $S(^3P_1)$ 通道的贡献得到对应于 $S(^1D_2)$ 通道的布居。

Fig 2 The relative vibrational populations of CS fragment from dissociation of CS₂ molecule via Σ_2^+ , Σ_2^- , Π_1^- and Δ_2^- excitations
 The column bars in the figure represent the experimental results, \bullet represents the simulated vibrational distribution associated to the $S(^3P_1)$ dissociation channel following Eq (1), and \square represents the distribution associated to the $S(^1D_2)$ channel obtained by subtracting the contribution of the $S(^3P_1)$ channel to the measured total vibrational distributions

D_0 为解离的阈值^[25]。显然,测量的 CS 振动布居应该是这两个解离通道的共同贡献。由于 CS 的振动频率为 1285.15 cm^{-1} ^[24],由可用能 $E_{\text{avl}} = h\nu - D_0$ 可知, $S(^3P_1)$ 通道生成的 CS 振动布居最高可到 $v = 9$,而对于 $S(^1D_2)$ 通道,CS 只能布居在 $v = 0$ 或 1。因此,CS 振动布居中 $v = 2 \sim 8$ 处的布居应全部源于 $S(^3P_1)$ 通道的贡献,而在 $v = 0$ 或 1 处的布居则是 $S(^3P_1)$ 和 $S(^1D_2)$ 两个通道的共同贡献。

Lee 等人指出^[26], CS 的振动布居分布大致满足表达式:

$$N(v) = N_1 (E - E_0)^{v-1} \times \frac{(E - E_0)^2 + E(-2v) + v^2}{v! [(E - E_0)^2 + E(-2) + 1]} \quad (1)$$

其中, N_1 为强度因子; E_0 和 E 为拟合参数。利用该式拟合图 2 中 $S(^3P_1)$ 通道 $v = 2 \sim 8$ 的分布,并外推至 $v = 0$ 和 1 能级,就得到源于 $S(^3P_1)$ 通道的 CS 碎片振动布居 $N(v)$,如图 2 中 \bullet 符号所示。从实验测量的 $v = 0$ 和 1 的布居中扣除 $S(^3P_1)$ 通道的贡献,得到对应于 $S(^1D_2)$ 通道的 CS 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,得到不同跃迁对应的光解通道 $\text{CS}(X^1 +) + S(^3P_1)$ 和 $\text{CS}(X^1 +) + S(^1D_2)$ 的分支比 $S(^3P_1)/S(^1D_2)$,其值列于表 1。其中, Σ_2^+ 和 Σ_2^- 的结果与 Hepburn 等人的结果吻合较好,而 Π_1^- 和 Δ_2^- 的结果则是新数据。表 1 反映出通道分支比随 $l (=K)$ 的变化。可以看出, Σ_2^+ 和 Σ_2^- 跃迁对应的通道分支比区别很小,在误差范围之内,说明 v_2 对解离通道没有影响或影响很小。而 Π_1^- 跃迁对应的通道分支比明显比 Σ_2^- 跃迁的小,说明 $l (=K)$ 的增加有利于 $S(^1D_2)$ 通道的解离。

结合已获得的寿命和通道分支比数据,我们对 $^1B_2(^1 +)$ 态的解离速率进行了研究。解离速率为:

$$\begin{aligned} r &= 1/\tau = r_p + r_b \\ &= (1 + \alpha) r_b \\ &= (1 + 1/\alpha) r_p \end{aligned} \quad (2)$$

其中, r_p 和 r_b 分别为 $S(^3P_1)$ 和 $S(^1D_2)$ 通道的解离速率; α 为通道分支比 $S(^3P_1)/S(^1D_2) = r_p/r_b$ 。从实验数据中给出的 τ 和 α ,可以得到解离速率 r_p 和 r_b 均随 l 增大而增大,且 r_b 的增加程度大于 r_p 增加程度的结论。即,大的 $l (=K)$ 有利于解离的发生,同

时更有利于 S(¹D₂)通道的解离.

3.3 解离产物 CS 的转动布居

迄今为止,关于解离产物 CS 转动布居的研究还很少^[9, 22]. 由于 CS 的 A¹ 态与四个三重态 a³、a³⁺、d³ 和 e³⁻ 存在自旋-轨道耦合,再加上转动能级的双重分裂,以及不同振动谱带间的重叠,使得 CS (A¹ → X¹⁺) 光谱的转动结构非常复杂. 根据 Bergeman 和 Cossart 关于 CS 电子激发态的研究结果^[24],我们对其中振动谱带 (ν, ν) 重叠不太严重的 (6, 8)、(5, 7)、(4, 6)、(3, 5)、(2, 4) 和 (0, 1) 带的转动结构进行了标识. 从光强归一化后的转动光谱中扣除 Hönl-London 因子的影响,再

考虑到混合态中明态 A¹ 的贡献,得到 CS 碎片 ν = 1, 4~8 能级的转动布居 N(J; ν), 而 ν = 0, 2~3 能级的转动布居则由于谱带间的严重重叠而无法给出. 图 3 给出了 ³P₁ 跃迁对应的 CS 转动布居 ln[N(J; ν)/(2J+1)] 随 J(J+1) 的变化. 从图 3 中可以看出,转动布居大致呈双模结构, J 约在 13 (对 ν = 1 振动能级, J ~ 30) 分属温度不同的两个 Boltzmann 分布,低 J 能级对应的 Boltzmann 温度为 100~300 K, 而高 J 能级对应的转动温度较高,为 1000~6600 K 转动分布的双模结构与 Butler 等人 在 193 nm 光解波长处的结果类似^[22]. 有关转动布居分布的机理我们目前尚不清楚.

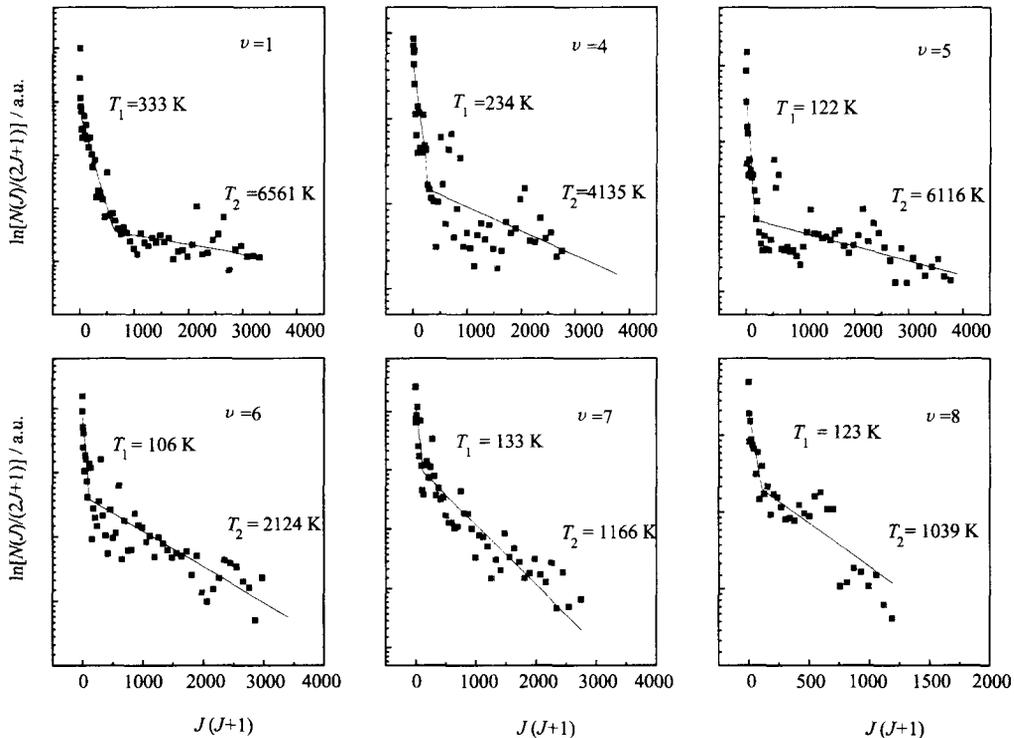


图 3 通过 ³P₁ 激发的 CS 光解碎片 ν = 1, 4~8 振动能级的转动布居
圆点为实验数据, 直线为按 Boltzmann 分布拟合的结果.

Fig 3 The rotational populations of CS fragment at ν = 1, 4~8 vibrational levels via the ³P₁ excitation
The dots represent experimental results and the lines the fitting results by Boltzmann distribution.

3.4 产物能量分配

在获得解离产物振动布居 N(ν) 和转动布居 N(ν, J) 的基础上, 可以进一步获得两个解离通道的能量分配情况. 先分析 S(³P₁) 通道的能量分配情况. 由于 CS 碎片 ν = 4~8 的振动和转动布居完全来源于 S(³P₁) 通道的贡献, 因此, 由振转布居便直接得到了 ν = 4~8 时 S(³P₁) 通道的振动能和转动能. 至于 ν = 0~3, 只有振动能而缺乏转动能的数

据. 为此, 通过研究 ν = 4~8 的振动能 E_v 和转动能 E_r 的变化规律, 发现对于 ν = 4~8, 比值 E_r/E_{rT} ≈ 0.21 (E_{rT} = E_{av1} - E_v). 这并不难理解, 因为对于同一个解离通道, 产物能量分配的比例应该大致相同. 将此比值外推至 ν = 0~3, 便可由 E_{av1} 和 E_v 得出 E_r, 从而获得 ν = 0~3 的能量分配. 于是便得到 S(³P₁) 通道 ν = 0~8 的平-振-转能量分配; 对于 S(¹D₂) 通道, 由于产物的布居总是在 ν = 0~1, 无法区分

表 2 光解碎片 CS 的振动能、转动能和平动能在全部可资用能中的分配
Table 2 The energy partitionings of CS fragments from the dissociation of CS₂

Channel	Transition	$E_{\text{avl}}/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{vib}}/E_{\text{avl}}$	$E_{\text{rot}}/E_{\text{avl}}$	$E_{\text{trans}}/E_{\text{avl}}$
CS(X^1+) + S(3P_1)	g_0	11567	0.264	0.153	0.583
	g_2	11567	0.280	0.151	0.569
	f_1	11589	0.279	0.156	0.565
	g_2	11625	0.311	0.150	0.539
CS(X^1+) + S(1D_2)	g_0	2332	0.152		
	g_2	2332	0.184		
	f_1	2355	0.203		
	g_2	2390	0.249		

S(3P_1)通道的贡献,只得到了相应的振动能量分配,其结果均列于表 2

通过比较本研究所得到的 $^1B_2(1_u^+)$ 态线形势垒下 S(3P_1)通道的能量分配与已有的 193 nm 光解结果,发现有两个明显的差别.第一,本研究中碎片的转动能占可资用能之比比 193 nm 处大,前者大致为 15%,而后者约为 7%;第二,本研究中碎片的振动能占可资用能之比比 193 nm 处小,前者约为 28%,而后者约为 50%^[13,16].这说明,对于 S(3P_1)通道的解离而言,本研究中 CS₂ 分子确实以较弯曲的解离构型,而在 193 nm 处确实以近乎线形构型解离^[27].此外, S(1D_2)通道生成 CS 的振动能也与 193 nm 的结果有显著的区别,振动能占可资用能的比由 193 nm 处的 50%降为约 20%,意味着 S(1D_2)通道的解离构型较 S(3P_1)通道更弯曲.

Hepburn 等人曾较为详细地讨论了 $^1B_2(1_u^+)$ 态的预解离机理^[15],他们在 $^1B_2(1_u^+)$ 态及相邻电子态从头算的基础上指出两个解离通道,一个通道是 $^1B_2(1_u^+)$ 态与线形排斥态 3 发生自旋-轨道耦合形成的,由此导致解离产生 CS(X^1+) + S(3P_1) (简称 S(3P_1)通道),另一个通道是通过 $^1B_2(1_u^+)$ 与 1 线形排斥态的耦合,生成 CS(X^1+) + S(1D_2) (简称 S(1D_2)通道).根据本研究的实验结果及前人的研究工作,我们认为 $^1B_2(1_u^+)$ 态的预解离是通过与两个弯曲排斥态而不是线形排斥态发生耦合造成的.其中单重排斥态能量应高于三重排斥态,前者键角小于后者.如此假定,则可以较好地解释现有的实验事实. $l(K)$ 对应的绕分子轴的转动有利分子构型的弯曲,所以有利于解离. S(1D_2)通道的解离需要更弯曲的分子构型,所以 $l(K)$ 增大有

利于该通道的解离.此外,解离寿命和通道分支比的数据均表明, v_2 对 $^1B_2(1_u^+)$ 态预解离过程的几乎无影响,我们认为这是由于在解离时间范围(约 10^{-12} s量级) v_2 模已经经过多个振动周期($10^{-13} \sim 10^{-14}$ s)而过渡到准定态模式,初始波包位置便不重要了.

4 结 论

1. 寿命和分支比数据均提示,基电子态 v_2 弯曲振动模($v_2 = 0 \sim 3$)对预解离行为影响不明显,即在线形势垒以下,预解离事件与 Franck-Condon 激发关系不大.

2. 上能级转动角量子数 K (或基电子态振动角动量量子数 l)对预解离寿命和通道分支比有明显的影响.较大的 $K(=l)$ 对应于较短的预解离寿命和较小的通道分支比 S(3P_1)/S(1D_2).即大的 $K(=l)$ 加速 S(1D_2)通道的解离.

3. 线形势垒以下的预解离与势垒以上(如 193 nm 光解)相比,其解离时的临界构型更加偏离直线构型,从而导致较大转动能和较小振动能的分配比重.

参 考 文 献

- [1] Douglas A E, Zanon I. *Can J. Phys.*, 1964, **42**: 627
- [2] Henley 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] Donaldson D J. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**: 7455
- [5] Beatty A S, Shiell R C, Chang D, Hepburn J W. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**: 8476
- [6] Hara K, Phillips D. *Trans Faraday Soc.*, 1978, **74**: 1441

- [7] Arendt M F, Butler L J. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 7835
- [8] Roebber J L, Vaida V. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**: 2748
- [9] Yang S C, Freedman A, Kawasaki M, Bersohn R. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**: 4058
- [10] McGivern W S, Sorkhabi O, Rizvi A H, Suits A G, North S W. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**: 5301
- [11] Addison M C, Donovan R J, Fotakis C. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **74**: 58
- [12] Black G, Jusinski L E. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**: 90
- [13] Waller I M, Hepburn J W. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**: 3261
- [14] Starrs C, Jago M N, Mank A, Hepburn J W. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 6526
- [15] Mank A, Starrs C, Jago M N, Hepburn J W. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**: 3609
- [16] McCrary V R, Lu R, Zakheim D, Russell J A, Halpern J B, Jackson W M. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**: 3481
- [17] Liou H T, Dan P, Hsu T Y, Yang H, Lin H M. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **192**: 560
- [18] Li B, Myers A B. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**: 2458
- [19] Li B, Myers A B. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**: 6658
- [20] Baronavski A P, Owrutsky J C. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **221**: 419
- [21] Famanara P, Stert V, Rodloff W. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**: 5338
- [22] Butler J E, Druzdoski W S, McDonald J R. *Chem. Phys.*, 1980, **50**: 413
- [23] Guo Y (郭颖), Xu H F (徐海峰), *et al* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2005, **18**: 9
- [24] Bergeman T, Cossart D. *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, **87**: 119
- [25] Kawasaki M, Sato H, Kobayashi S, Arikawa T. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **146**: 101
- [26] Lee L C, Judge D L. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**: 2782
- [27] Frey J G, Felder P. *Chem. Phys.*, 1996, **202**: 397