

微波激励 ArS₂ 体系机理的探讨*

刘晓亚¹⁾²⁾ 李 权¹⁾ 蒋 刚¹⁾ 朱正和¹⁾ 陈涵德²⁾ 金行星²⁾ 唐永建²⁾

¹⁾ 四川大学原子与分子物理研究所 成都 610065)

²⁾ 西南核物理与化学研究所 绵阳 621900)

(2000 年 3 月 14 日收到 2000 年 7 月 5 日收到修改稿)

采用 *ab initio* MP2/6-31+G 方法计算了 ArS₂ 体系分析势能函数. 并在此基础上, 对 Ar+S₂ 的非反应动力学过程进行了研究. 结果表明, Ar 与 S₂ 的结合为很弱的物理吸附, 其间没有化学键生成. 在所计算的能量范围, Ar 与 S₂ 的动力学过程主要是非弹性碰撞. 通过对非弹性碰撞产物的分析, 结果显示 Ar 原子对 S₂ 基态 ($X^3\Sigma_g^-$) 有碰撞激发作用.

关键词: ArS₂, 分析势能函数, 反应动力学, 碰撞激发

PACC: 3120D, 3430, 3450E

1 引 言

1977 年 Leone 和 Kosmic^[1]证实了硫分子(S₂)经过光抽运的 $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ 跃迁, 发射可见光和近紫外波段的激光. 特别是 1980 年 Peterson 和 Schlie^[2]用电激励的方法观察到了强烈的 S₂(B-X) 辐射. S₂ 作为一个高效的放电辐射体和可能的激光应用引起了人们的极大兴趣, 开发出了用微波激励 S₂-Ar 体系的无电极微波硫灯^[3]. 利用微波激发的无极硫灯是 90 年代初新发明的高效节能光源. 微波无极硫灯是在发光体内充填硫元素和低压氩气, 在频率为 2.45 GHz 微波能量的驱动下, 制成高光效、光色好、节能、无汞害、光衰小、低紫外和红外光输出的优异性能的新型照明光源系统. 它具有不同于传统气体放电光源的发光机理, 集诸多优点于一身, 已成为照明领域中各国竞相研究的热点. 美国融合(Fusion)照明公司开展这一项目较早, 率先于 1996 年研制出具有实用价值的硫灯产品 Solar-1000 型^[4].

迄今, 美国、俄罗斯等在微波激励硫灯的研究中取得很大进展. 美国能源部还建立了高功率硫灯实验室. 我国的硫灯应用研究也已起步. 复旦大学、中国工程物理研究院相继研制成功微波激励硫灯, 目前的硫灯须在高电功率(1000 W 左右)条件下运作, 小功率硫灯还未见报道. 从理论或实验上对其发光机理和激发阈值的研究对小功率硫灯(完全可以替代白炽灯)的开发应用具有重大意义. 由于作为缓冲

气体的 Ar 原子在硫灯中的作用不可忽视^[5], 它在硫灯的启动和激发中占有非常重要的地位. 因此, 从原子分子动力学的角度出发探讨硫灯的激发机理是很有意义的. 本文通过对 ArS₂ 体系的分析势能函数和 Ar 与 S₂($X^3\Sigma_g^-$) 分子的动力学过程的研究, 初步得到在 S₂Ar 体系中, Ar 对硫灯的碰撞激发的作用使得 S₂ 分子从 $X^3\Sigma_g^-$ 态激发到 $B^3\Sigma_u^-$ 态, 从而实现硫灯的发光.

2 ArS₂ 体系分析势能函数

2.1 ArS₂ 结构和性质的 *ab initio* 计算

采用 MP2/6-31+G 方法优化出 ArS₂ 的平衡几何构型, 其结构参量和二阶谐性力常数列入表 1 中.

表 1 ArS₂ 结构和性质参量

ArS ₂	
平衡结构	$R_{S,S} = 0.21282 \text{ nm}$
	$R_{S,Ar} = 0.44183 \text{ nm}$
	$\angle SSAr = 180^\circ$
能量 ^{a)}	-4.42285 eV
力常数 ^{b)}	$f_{rr}(SS) = 1.4997 \times 10^{-1}$
	$f_{RR}(SAr) = 1.5744 \times 10^{-4}$
	$f_{rR} = 3.04021 \times 10^{-5}$
	$f_{aa} = 5.03687 \times 10^{-4}$

^{a)} 基态原子能量为能量零点; ^{b)} 力常数为内坐标力常数, 其单位为原子单位制.

从计算结果可知,基态 ArS₂ 为线性结构,电子态为 X³Σ.

2.2 基态 ArS₂ 体系的多体项展式分析势能函数

基态 ArS₂(X³Σ)属于 C_{∞v}构型,由原子分子静力学^[6]确定其离解极限为

$$\text{ArS}_2(X^3\Sigma) \rightarrow \begin{cases} A(\ ^1S_g) + 2\mathfrak{S}(\ ^3P_g), & \text{(I)} \\ A(\ ^1S_g)^* + S_2(X^3\Sigma_g^-), & \text{(II)} \\ \text{SAr}(X^3\Sigma^-) + \mathfrak{S}(\ ^3P_g). & \text{(III)} \end{cases}$$

为了方便地研究势能函数,根据势能面上稳定结构的结构特征,本文采用优化内坐标.对于三体项,取 ArS₂(X³Σ)的两个平衡结构键长的平均值为参考结构, R₁[°] = R_{SS}[°] = 0.21282 nm, R₂[°] = R₃[°] = R_{SAr}[°] = 0.54824 nm,故内坐标 ρ_{*i*} 经下列变换而成为优化内坐标 S_{*i*}:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (1)$$

式中 ρ_{*i*} = R_{*i*} - R_{*i*}[°] (i = 1, 2, 3).

若基态原子能量设为能量零点,满足离解极限(I),(II),(III)的多体项展式分析势能函数为^[7-9]

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{SS}^{(2)}(R_1) + V_{SAr}^{(2)}(R_2) + V_{SAr}^{(2)}(R_3) + V_{ArSS}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (2)$$

式中 V_{SAr}⁽²⁾(R₂)和 V_{SAr}⁽²⁾(R₃)为 SAr 双原子分子在基态时的双体项势能函数.由于 SAr(X³Σ)属于 van der Waals 分子,其相互作用势较弱,长程势较为明显.因此,对于这个双原子分子的势能函数,本文采用既有长程式又有短程式的双体势能函数,其形式为^[10]:

$$V = A(1 + a_1R + a_2R^2 + a_3R^3) \cdot \exp(-a_4R) - \text{tanh}(R - R_m/2) \cdot (C_6R^{-6} + C_8R^{-8} + C_{10}R^{-10}), \quad (3)$$

式中 R_m 为双原子分子的平衡距离;A, a_{*i*} 和 C_{*i*} 均为势能参量,其参量见表 2.

对(2)式中 S₂(X³Σ_g⁻)双原子分子的双体势能函数,本文采用 Murrell-Sobie(MS)函数,其形式为^[11]:

$$V^{(2)}(R) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (4)$$

式中 ρ = R - R_e, R_e 为双原子分子的平衡核间距, D_e 为离解能, a_{*i*} 为势能参量,表 3 给出了 S₂ 双原子分子的势能参量.

表 2 SAr(X³Σ⁻)双体项参量*

	SAr(X ³ Σ ⁻)
R _m /nm	0.40498
A/eV	7.0020 × 10 ³
a ₁ /nm ⁻¹	73.207
a ₂ /nm ⁻²	-667.03
a ₃ /nm ⁻³	1982.4
a ₄ /nm ⁻⁴	45451.0
C ₆ /eV·nm ⁶	1.5104 × 10 ⁻⁴
C ₈ /eV·nm ⁸	-1.4697 × 10 ⁻⁵
C ₁₀ /eV·nm ¹⁰	1.0904 × 10 ⁻⁷

* SAr 二体项参数由 *ab initio* 计算获得

表 3 S₂(X³Σ_g⁻)双体项参量*

	D _e /eV	R _e /nm	a ₁ /nm ⁻¹	a ₂ /nm ⁻²	a ₃ /nm ⁻³
S ₂ (X ³ Σ _g ⁻)	4.414	0.18892	39.54	431.2	2332.0

* S₂ 二体项参量由实验数据拟合获得^[12].

(2)式中 V_{ArSS}⁽³⁾(R₁, R₂, R₃)为三体项,采用形式为^[7]

$$V_{ArSS}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (5)$$

式中 P 为优化内坐标 S 的多项式, T 为量程函数,本文所采用的形式为

$$P = C_0 + C_1S_1 + C_2S_2 + C_3S_2^2 + C_4S_3^2 + C_5S_1S_2 + C_6S_3^4, \quad (6)$$

$$T = [1 - \text{tanh}(\gamma_1S_1/2)][1 - \text{tanh}(\gamma_2S_2/2)] \cdot [1 - \text{tanh}(\gamma_3S_3/2)]. \quad (7)$$

在(2)式中有 7 个线性系数 C_{*i*} 和 3 个非线性系数 γ_{*i*}.对全势能表面进行非线性优化,确定出 3 个非线性系数,而 7 个线性系数 C_{*i*} 由 7 个已知条件确定,所确定的分析势能函数(2)式的参量见表 4.

表 4 分析势能函数的三体项参量

C ₀ - 6.195807 × 10 ⁻¹	C ₁ - 2.794965 × 10 ⁰	C ₂ - 8.531314 × 10 ⁻²
C ₃ - 1.760645 × 10 ⁻²	C ₄ - 2.879053 × 10 ⁻¹	C ₅ - 6.220108 × 10 ⁻¹
C ₆ 6.798081 × 10 ⁻²		
γ ₁ = 1.70	γ ₂ = 0.45	γ ₃ = 1.0

根据分析势能函数绘制的等值势能图如图 1、图 2、图 3 和图 4.图 1 是固定 ∠SSAr = 180° 时,把 S—Ar 键固定在 X 轴上,表现 S—Ar 键和

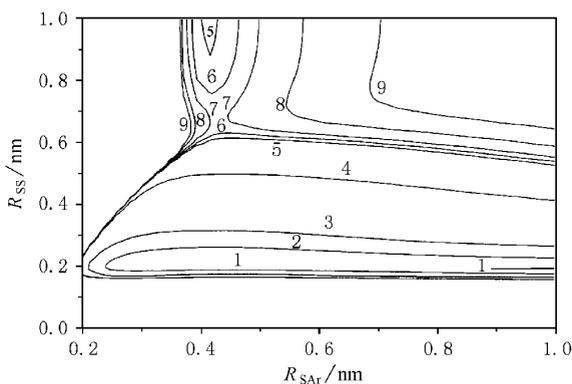


图1 ArS_2 伸缩振动图 1—9 等值线为: $-4.42275, -3.5, -2.0, -0.1, -0.01, -0.008, -0.006, -0.003, -0.001$ eV

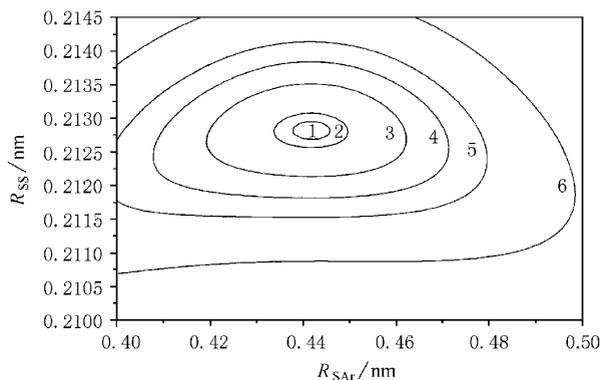


图2 ArS_2 伸缩振动放大图 1—6 等值线为: $-4.422836, -4.4228, -4.4225, -4.4221, -4.42216, -4.42$ eV

S-S 键伸缩振动的等值势能图,由于势能面表面浅平,该图很难看出线性 ArS_2 的平衡结构.为此做了局部放大,如图2.在放大图中可以准确地分析出平衡结构($R_{\text{SS}}=0.21282$ nm, $R_{\text{SAr}}=0.44183$ nm),在该平衡结构下准确地再现了离解能 $D_e=4.42285$ eV.而且从图1和图3可知,通道 $\text{Ar} + \text{S}_2 \rightarrow \text{ArS}_2$ 通道上有一个鞍点($R_{\text{SAr}}=0.641$ nm, $R_{\text{SS}}=0.205$ nm, $E=-4.4055$ eV),而在 $\text{S} + \text{SAr} \rightarrow \text{ArS}_2$ 通道上也存在一个鞍点($R_{\text{SAr}}=0.432$ nm, $R_{\text{SS}}=0.670$ nm, $E=-0.007$ eV).这表明当 Ar 原子向 SS 接近时大约要克服 0.0085 eV 的能垒,由于 S-Ar 键很弱,其键能为 0.0107 eV(由 *ab initio* 计算获得),基本上可以看作是物理吸附,所以 SAr 之间没有生成化学键,虽然在通道 $\text{Ar} + \text{S}_2 \rightarrow \text{ArS}_2$ 上有鞍点存在,但非常小;当 S 原子向 S-Ar 接近时大约要克服 0.0037 eV 的能垒,由于 S-Ar 之间基本上可认为

是物理吸附,当 S 原子向 S-Ar 接近时,可以看作是 S 原子向 S 原子相接近, S 原子与 S 原子反应是强烈的放热反应没有活化能,也无鞍点存在,而我们所得出的势能函数存在一个非常小的鞍点,这是由于当 S 原子向 S-Ar 接近时需要克服 S 原子对 Ar 原子物理吸附的影响.

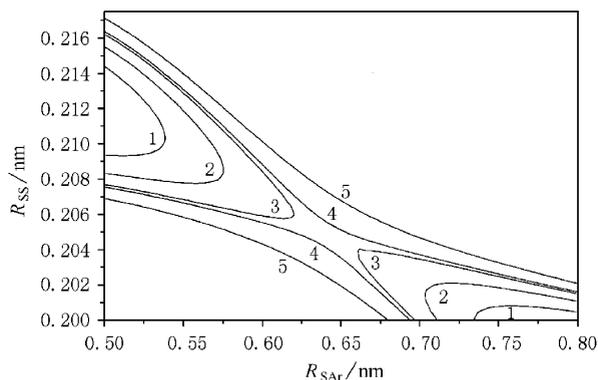


图3 ArS_2 伸缩振动放大图 1—5 等值线为: $-4.415, -4.41, -4.406, -4.405, -4.4$ eV

图4是固定 $R_{\text{SS}}=0.21282$ nm,把 S-S 键固定在 X 轴上,让 Ar 原子绕 S-S 分子旋转时的等值势能图.图4中已清楚地表示出了平衡态 ArS_2 的结构特征,有两个等价的线性极小($X=\pm 0.54824$ nm),在线性结构的极小点之间的平分线上存在一个角形的鞍点,分析鞍点附近的等值势能线,其结构为 $X=0.0$ nm, $Y=0.770$ nm,鞍点的能量为 -4.402 eV,即 Ar 绕 S-S 旋转时 Ar 要发生内迁移需翻越能垒为 0.0208 eV,这说明在 S-S 键的平分线上 S 原子对 Ar 原子的排斥比其他位置强.

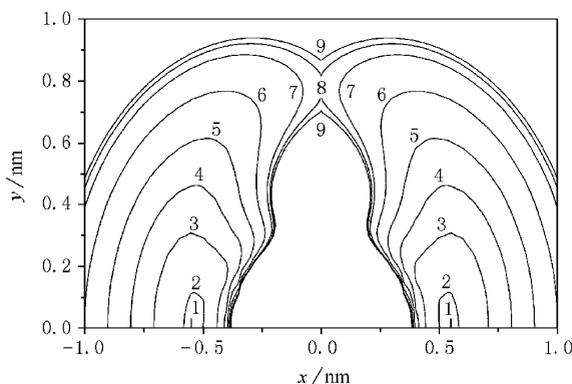


图4 ArS_2 旋转图 1—9 等值线为: $-4.4228, -4.421, -4.38, -4.3, -4.2, -4.1, -4.03, -4.01, -4.0$ eV

3 Ar 和 S₂ 分子的碰撞动力学

3.1 计算方法

分子动力学研究的基石就是分析势能函数,为此采用上面所计算的能全面反映 ArS₂(X³Σ)结构和性质的分析势能函数和数据.势能函数形式为(2)式,其中 R₁, R₂ 和 R₃ 分别表示 ArS₂ 体系中 Ar—S, S—S 和 Ar—S 的核间距离.

势能函数(2)式确定之后,用 Monte-Carlo 准经典轨线方法^[13-15]求解 Hamilton 运动方程.设 A + BC 三原子碰撞体系中各个原子的质量分别为 m_A, m_B 和 m_C,在直角坐标系中,坐标分别为 A(q₁, q₂, q₃), B(q₁, q₂, q₃) 和 C(q₁, q₂, q₃) 相应的共轭动量为 A(p₁, p₂, p₃), B(p₁, p₂, p₃) 和 C(p₁, p₂, p₃).因此,描述三粒子状态的 Hamilton 运动方程必须建立 18 个,在质心坐标系这 18 个运动方程经坐标变换,获得相对 Hamilton 运动方程 12 个,采用内坐标经过坐标再变换,可以建立起内坐标(R₁, R₂, R₃)表示的势能函数的 Hamilton 运动方程 12 个.对此方程组进行 Runge-Kutta-Gill(RKG)法和 Adams-Moulton(AM)法联合数值求解,最后得出在一系列初始相对平动能 E_t 下产物 S₂ 分子的振动量子数 (ν) 分布.即

$$\begin{cases} \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} = \dot{p}_i \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, 9), \quad (8)$$

反应截面 σ_r 按

$$\sigma_r = (E_t, \nu, J) = \pi b_{\max}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_t, \nu, J)}{N(E_t, \nu, J)} \quad (9)$$

计算,式中 N 与 N_r 分别是计算的总的轨线数与指定生成物的轨线数; b_{max} 为最大碰撞参数; E_t 为初始相对平动能; ν, J 分别为振动和转动量子数.在计算中 N 取为 5000,通过试算的方法选取 b_{max}.即对每一个初始平动能 E_t 选一系列的碰撞参数值,并且对这些碰撞参数不做随机取样,这样得到一系列的碰撞结果,从中选取刚好处于非弹性碰撞和弹性碰撞临界状态的结果所对应的值作为最大碰撞参数 b_{max}.

3.2 结果与讨论

用 Monte-Carlo 方法选取初始变量,采用 general trajectory program 计算程序,初始平动能分别为 0.3474 × 10⁻¹⁹, 0.6948 × 10⁻¹⁹, 1.3896 × 10⁻¹⁹, 3.4739 × 10⁻¹⁹, 6.9478 × 10⁻¹⁹, 10.4217 × 10⁻¹⁹, 13.8956 × 10⁻¹⁹, 20.8434 × 10⁻¹⁹ J, S₂ 基态 (X³Σ_g⁻) 的初始振动量子数分别设为 0, 10, 20, 30, 40 对 Ar + S₂(X³Σ_g⁻) 体系进行了一系列轨线计算. Ar 到 S₂(X³Σ_g⁻) 质心之间的初始距离为 ρ. 当初始振动量子数为 V'' = 0, 10, 20, 30, 40 时,绝大部分反应产物为非弹性碰撞产物.

当初始振动量子数为 V'' = 0, 10, 20, 30, 40 时,非弹性碰撞的产物分布见表 5 和表 6.

表 5 Ar + S₂(X³Σ_g⁻) 碰撞产物各振动能级上的粒子数相对分布率 (V'' = 0, ρ = 2.0 nm)

V	E _t							
	0.4174	0.6948	1.3896	3.4739	6.9478	10.4217	13.8956	20.8434
0	100	99.7	92.7	74.2	58.6	56.9	50.0	38.1
1—49		0.3	7.3	25.8	41.4	43.04	49.94	61.89

注: E_t 的单位是 10⁻¹⁹ J, V 是产物的振动量子数.

表 6 Ar + S₂(X³Σ_g⁻) 碰撞产物各振动能级上的粒子数相对分布率 (ρ = 2.0 nm)

V''	V	E _t					
		1.3896	3.4739	6.9478	10.4217	13.8956	20.8434
10	10	13.86	11.92	7.20	3.20	9.62	2.48
	0—9	48.07	42.86	46.42	28.76	41.60	32.56
	11—49	38.07	45.22	46.32	67.47	48.76	64.51
20	20	6.42	4.801	4.828	4.30	3.341	3.140
	0—19	59.03	55.71	56.42	56.28	51.49	55.12
	21—49	34.55	39.48	38.75	39.42	45.16	41.712
30	30	3.980	3.158	2.465	2.97	3.520	2.992
	0—29	74.61	73.26	68.15	67.47	71.24	55.36
	31—49	21.39	23.58	29.38	29.56	25.24	41.65
40	40	2.936	2.591	2.126	2.208	2.133	2.514
	0—39	87.69	86.66	85.94	85.37	84.217	83.29
	41—49	9.385	10.75	11.89	11.88	13.35	14.18

注: E_t 的单位是 10⁻¹⁹ J, V 是产物的振动量子数, V'' 是初始振动量子数.

从表 5 可知,当初始 V'' = 0 时,产物分布在 V = 0 振动能级上的布居率随能量的增加而减少,而分布在 V = 1—49 振动能级上的布居率随能量的增

加而增加,在 $E_t = 13.8956 \times 10^{-19}$ J 时, $V = 1-49$ 振动能级上的粒子数大于 $V = 0$ 振动能级上的粒子数,如图 5. 当 $V'' = 10$ 时,产物分布在 $V > 10$ 能级上的比率随 Ar 原子的初始平动能的增加呈上升趋势,最高达到 67.47,之后在能量为 13.8956×10^{-19} J 时降为 48.76,当能量为 20.8434×10^{-19} J 时回升到 64.51. 相反,分布在 $V = 10$ 及之下振动能级上的粒子数,随能量的增加而大致呈下降趋势. 当 $V'' = 20, 30, 40$ 时,碰撞产物分布在高于初始 V'' 的振动能级上的布居率也随 Ar 原子的初始平动能的增加而基本上呈上升趋势,如表 6. 另一方面,当 $S_2(X^3\Sigma_g^-, V'' = 0)$ 分子在具有较高初始平动能的 Ar 原子碰撞作用下,一定数目的 S_2 分子能逐步达到较高的基态振动能级上.

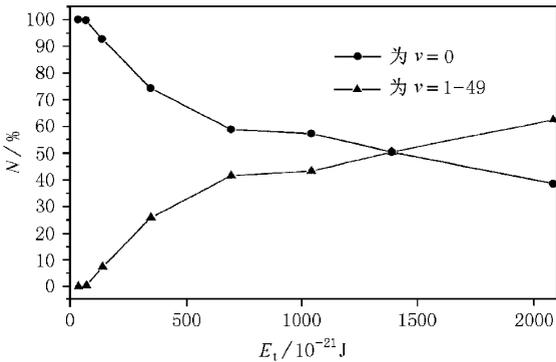


图 5 Ar + $S_2(X^3\Sigma_g^-)$ 碰撞产物在各振动能级上的相对分布 ($V'' = 0$)

按照谐振子模型,振动能级之间为等间距, S_2 分子基电子态上的振动能级数目为 49,所以,计算程序及统计结果都以 49 为最高的基态上的振动能级,超过该值就认为是离解了或被激发到更高的电子态上. S_2 分子基电子态 $X^3\Sigma_g^-$ 和激发态 $B^3\Sigma_u^-$ 的能级相对位置互相嵌套^[2,12,16],使得 $B^3\Sigma_u^-$ 态的最低振动能级低于基态 $X^3\Sigma_g^-$ 的离解极限. 通过计算, $B^3\Sigma_u^-$ 激发态的能量最低点对应基态 $X^3\Sigma_g^-$ 的 $V = 43$ 的振动能级,这就意味着处在高于 43 振动能级的基态 S_2 分子,通过碰撞转移,可直接激发到 $B^3\Sigma_u^-$ 态的较低振动能级. 而被碰散的结果中(既振动量子数大于 49),也可认为大部分被激发到 $B^3\Sigma_u^-$ 电子态上. 为此统计了振动量子数大于 43 的非弹性碰撞产物,包括碰散的产物,这些结果可认为是能被激发到 $B^3\Sigma_u^-$ 能级上的,见表 7 和图 6.

表 7 产物振动量子数高于 43 的相对分布率

$E_t / 10^{-19}$ J	$V = 0-10$	$V = 20$	$V = 30$	$V = 40$
1.3896	0.0	0.161	17.594	30.564
3.4739	0.0	1.262	20.746	34.064
6.9478	0.4	4.879	26.605	40.097
10.4217	2.13	7.686	33.018	43.542
13.8956	8.488	15.012	32.795	48.730
20.8434	17.44	24.973	46.349	56.530

注: V 是产物的振动量子数.

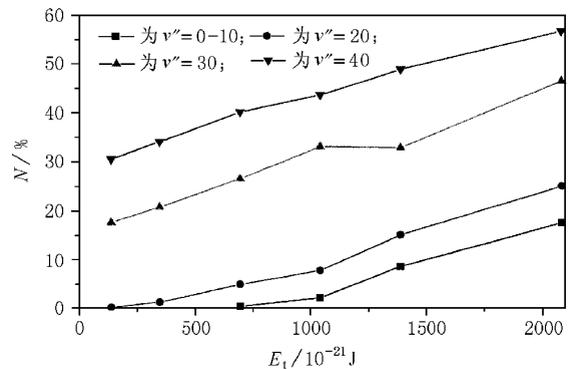


图 6 Ar + $S_2(X^3\Sigma_g^-)$ 碰撞产物在各振动能级上的相对分布 ($V > 43$)

从表 7 和图 6 知,随着 Ar 原子初始平动能的增加,产物被激发到高于 43 振动能级的粒子数也随之增加;另一方面,随着 $S_2(X^3\Sigma_g^-)$ 分子所处的初始振动量子数的增大,产物被激发到高于 43 振动能级的粒子数也随之增加.

综上所述,在 Ar 与 S_2 基态($X^3\Sigma_g^-$)的碰撞过程中,绝大部分是弹性碰撞,随着 Ar 原子的初始平动能和 $S_2(X^3\Sigma_g^-)$ 分子基态初始振动量子数的增加, S_2 分子基态被激发到激发态($B^3\Sigma_u^-$)的可能性大大增加. 在 Ar 原子动能较低(小于 1.3896×10^{-19} J)的时候,有少量的弱结合分子 ArS_2 生成,如果有大量的 ArS_2 分子存在于硫灯中,将不利于硫灯中 $S_2(X^3\Sigma_g^-)$ 分子的激发甚至不会产生光辐射,但在硫灯的微波场中,Ar 原子的平动能不会小于 1.3896×10^{-19} J,这对硫灯的激发没有影响.

4 结 论

从原子分子动力学角度出发研究微波硫灯的激发机理,在于探究 Ar 与 S_2 分子基态($X^3\Sigma_g^-$)在微波场中相互作用关系. 微波等离子体激发是一种激

发途径,从文献[2,12,16]可知,S₂分子基电子态 X³Σ_g⁻和激发态 B³Σ_u⁻的能级相对位置互相嵌套,不依靠三体复合过程电子很容易使 S₂分子基态 X³Σ_g⁻激发到 B³Σ_u⁻激发态,但 Ar 的电离能很高,不容易电离,产生的电子非常少,因此,等离子体激发不一定是主要的激发途径.为此,通过对 Ar 与 S₂(X³Σ_g⁻)动力学过程的研究表明,Ar 在硫灯中有碰撞激发的作用.在 Ar 的碰撞下,S₂(X³Σ_g⁻)被逐步激发到较高振动能级,当基态 S₂分子处在大于 43 的振动能级上时通过与 Ar 原子的碰撞能量转移激发到 B³Σ_u⁻激发态.即在 Ar 原子的碰撞作用下:

$$\text{Ar} + \text{S}_2(X^3\Sigma_g^-, V''=0) \rightarrow \text{Ar} + \text{S}_2(V''>0) \rightarrow \text{Ar} + \text{S}_2(V''>10) \rightarrow \text{Ar} + \text{S}_2(V''>20) \dots \rightarrow \text{Ar} + \text{S}_2(V''>43) \rightarrow \text{Ar} + \text{S}_2(B^3\Sigma_u^-)$$

从而完成 S₂分子基态 X³Σ_g⁻到激发态 B³Σ_u⁻的激发.与此类似 S 与 S₂分子等对 S₂(X³Σ_g⁻)的碰撞应有同样的结果,它们也能通过碰撞把 S₂的 X³Σ_g⁻激发到 B³Σ_u⁻激发态,具体是否如此,有待于进一步探讨.总之,在硫灯中原子分子碰撞激发的机理占有重要地位.这些研究对硫灯的激发机理提供理论指导,对硫灯的开发应有重要的理论指导意义.

- [1] S. R. Leone, K. G. Kosmic, *Appl. Phys. Lett.*, **30** (1977), 346.
- [2] D. A. Peterson, L. A. Schlie, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 1551.
- [3] E. Z. Wang, *Vacuum Electronics*, **3**(1988), 11(in Chinese) [王尔镇, 真空电子技术, **3**(1988), 11].
- [4] W. X. Cai, J. Yang, D. H. Chen *et. al.*, *Zhaoming Gongcheng Xuebao*, **10**(1999), 6(in Chinese) [蔡伟新、杨捷、陈大华等, 照明工程学报, **10**(1999), 6].
- [5] C. L. Yang, Z. H. Zhu, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 1852(in Chinese) [杨传路、朱正和, 物理学报, **48**(1999), 1852].
- [6] Z. H. Zhu, H. G. Yu, *Molecular Structure and Molecular Reaction Statics*(Science Press, Beijing, 1996) [in Chinese] [朱正和、俞华根, 原子分子反应静力学(科学出版社, 北京, 1996)].
- [7] Z. H. Zhu, H. G. Yu, *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function*(Science Press, Beijing, 1997) [in Chinese] [朱正和、俞华根, 分子结构与分子势能函数(科学出版社, 北京, 1997)].
- [8] H. Y. Wang, T. Gao, Y. G. Yi, M. L. Tan, Z. H. Zhu, Y. B. Fu, X. L. Wang, Y. Sun, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 2215(in Chinese) [王红艳、高涛、易有根、谭明亮、朱正和、傅依备、汪小琳、孙颖, 物理学报, **48**(1999), 2215].
- [9] H. Y. Wang, T. Gao, Y. G. Yi, M. L. Tan, Z. H. Zhu, Y. Sun, X. L. Wang, Y. B. Fu, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 2222(in Chinese) [王红艳、高涛、易有根、谭明亮、朱正和、孙颖、汪小琳、傅依备, 物理学报, **48**(1999), 2222].
- [10] P. Huxley, D. B. Knowles, J. N. Murrell, J. D. Watts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2**(1984), 1349.
- [11] P. Huxley, J. N. Murrell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2**(1983), 323.
- [12] Y. J. Tang, T. Gao, H. Y. Wang, X. Y. Liu, Y. G. Yi, Z. H. Zhu, Y. K. Zhao, *Chinese J. Atomic and Mol. Phys.*, **15**(1998), 159(in Chinese) [唐永建、高涛、王红艳、刘晓亚、易有根、朱正和、赵永宽, 原子与分子物理学报, **15**(1998), 159].
- [13] S. Q. Yu, *Microchemistry Reaction* (Anhui Scientific Press, Hefei, 1983) [in Chinese] [俞书勤, 微观化学反应(安徽科学技术出版社, 合肥, 1983)].
- [14] J. J. Jin, *Molecular Chemistry Reaction Dynamics* (Shanghai Communication University Press, Shanghai, 1988) [in Chinese] [金家骏, 分子化学反应动力学(上海交通大学出版社, 上海, 1988)].
- [15] J. M. Fu, Z. H. Zhu, *Chinese J. Atomic and Mol. Phys.*, **3**(1991), 190(in Chinese) [傅金明、朱正和, 原子与分子物理学报, **3**(1991), 190].
- [16] Y. J. Tang, Y. K. Zhao, Z. H. Zhu, Y. B. Fu, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 1600(in Chinese) [唐永建、赵永宽、朱正和、傅依备, 物理学报, **47**(1998), 1600].

THE MECHANISM OF MICROWAVE EXCITATION IN ArS₂ SYSTEM^{*}

LIU XIAO-YA^{a)b)} LI QUAN^{a)} JIANG GANG^{a)} ZHU ZHENG-HE^{a)} CHEN HAN-DE^{b)} JIN XING-XING^{b)} TANG YONG-JIAN^{b)}

^{a)}(Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 ,China)

^{b)}(Southwestern Institute of Nuclear Physics and Chemistry , Mianyang 621900 ,China)

(Received 14 March 2000 ; revised manuscript received 5 July 2000)

ABSTRACT

Based on ArS₂ analysis potential function , which was calculated using *ab initio* MP2/6-31 + G method and multi-body expansion theory , the dynamic process has been studied. The results indicated that the restraint of Ar and S₂ due to physical adsorption , and the reaction of Ar and S₂ is primarily non-elasticity collision at a serial set of energies. Through analysis of inelastic collision products , it is shown that Ar atom can excite S₂(X³Σ_g⁻) to S₂(B³Σ_u⁻) gradually.

Keywords : ArS₂ , analysis potential energy function , reaction dynamics , collision excitation

PACC : 3120D , 3430 , 3450E

^{*} Project supported by the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 980447).