

281—332 nm SO₂⁺ 的光碎片激发谱研究*

王 仲 张立敏† 王 峰 李 江 俞书勤

(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)

(2003 年 2 月 19 日收到, 2003 年 6 月 9 日收到修改稿)

在超声分子束条件下, 利用 380.85 nm 的电离激光使 SO₂ 分子经由 [3+1] 共振增强多光子电离 (REMPI) 制备纯净的分子离子 SO₂⁺ ($\bar{X}^2A_1(000)$), 用另一束解离激光在 281—332 nm 扫描获得了光解碎片激发 (PHOFEX) 谱. 获得的光碎片 SO⁺ 激发谱基本可以归属为 SO₂⁺ (\bar{E}, \bar{D}) ← SO₂⁺ (\bar{X}^2A_1) 序列跃迁. 尝试性地标识了 $\bar{X}^2A_1(000)$ 到 \bar{D} 电子态弯曲振动能级的跃迁, 给出 \bar{D} 电子态新的弯曲振动频率 $\nu_2 = 241.78 \pm 0.92 \text{ cm}^{-1}$ 和非谐常数 $X_{22} = -1.71 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$. 结合可见光波长区 (562—664 nm) 的 PHOFEX 连续谱讨论了 SO₂⁺ 的 $\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$ 电子态的对称性和它们的预解离动力学. 结果表明 SO₂⁺ 的 $\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$ 电子态附近可能存在着两个和解离限 SO⁺ ($X^2\Pi$) + α^3P_g) 相关, 对称性分别为 $^2A_2, ^2B_2$ 的排斥态 α^2A_2 和 β^2B_2 , 由此得到 SO₂⁺ 的 $\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$ 电子态的对称性分别为 $\bar{E}^2B_2, \bar{D}^2B_1, \bar{C}^2A_1, \bar{D}^2B_1$ 和 α^2A_2 排斥态的电子-振动耦合、 \bar{E}^2B_2 和 β^2B_2 排斥态的电子-电子、电子-振动耦合导致了到 SO⁺ ($X^2\Pi$) + α^3P_g) 的解离.

关键词: SO₂⁺, 光解离, 光碎片激发谱

PACC: 3320, 3450

1. 引 言

分子 (包括分子离子) 的光解动力学研究可以提供有关分子电子态间的相互作用以及分子键断裂形成碎片产物的通道等信息^[1,2]. 双色激光的使用、超声分子束和时间飞行 (TOF) 质谱技术的发展使得有可能在更高层次上 (质量分辨光谱) 研究不稳定分子 (自由基、分子离子) 的光解动力学^[3,4].

SO₂ 分子是普遍存在的稳定氧化物之一, 它的离子有可能在高空大气污染以及在物质的腐蚀和催化中起着重要作用, SO₂⁺ 及其碎片离子在干蚀刻的化学过程中也可能起了重要作用^[5,6]. 最近, 分子束条件下 SO₂ 的高分辨光电子谱^[7,8]、SO₂ 的电子碰撞电离^[9] 以及光电离^[10,11] 等实验手段被用于获得 SO₂⁺ 电子态的光谱数据和解离动力学. 上述方法的共同点是激发中性分子 SO₂ 来获得分子离子 SO₂⁺ 的能级数据和解离动力学信息. 据我们所知, 对气相 SO₂⁺ 直接进行光激发谱研究的只有 Thomas 等^[12] 的工作, 他们用电子碰撞方法产生气相 SO₂⁺, 然后结合四极

质谱进行了 SO₂⁺ ($\bar{C} \leftarrow \bar{A}, \bar{X}$) 跃迁共振增强的光激发谱研究. 但光解离谱数据的信噪比和分辨率均不理想.

本工作的目的在于研究分子离子 SO₂⁺ 的 $\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$ 3 个电子态的预解离机理和对称性. 这 3 个电子态互相重叠, 位于 SO₂ 光电子谱的第三个带系^[7,8], 它们的对称性还有待进一步确定, 预解离机理也需要进行深入研究. 因此, 用调谐激光直接对 SO₂⁺ 的 $\bar{E}, \bar{D}, \bar{C}$ 3 个电子态进行高分辨的光激发谱研究, 对这 3 个电子态对称性和预解离机理的确定无疑是有利的. 实验的难度在于必须获得足够密度的分子离子, 并在分子离子稳定存在期间对其进行光激发和探测. 前不久, 我们在超声分子束条件下利用同步的双色纳秒脉冲激光制备出高密度的分子离子 CS₂⁺ 并对其激发, 从获得的 CS₂⁺ 的光碎片激发 (PHOFEX) 谱研究了 CS₂⁺ 的光解离动力学^[3]. 本工作是上述方法的推广, 我们在超声分子束条件下, 首先用 [3+1] 共振增强多光子电离 (REMPI) 产生纯净的 SO₂⁺ 分子离子源, 然后用另一束可调谐激光在 281—332 nm 光波长区激发 SO₂⁺ 获得质量分辨的

* 国家自然科学基金 (批准号 20173053) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: zmzha@ustc.edu.cn

SO⁺和S⁺的PHOFEX谱.通过对谱的分析,以获得SO₂⁺的 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 3个电子态的对称性和预解离动力学信息.

2. 实验装置

实验装置已在以前我们对SO₂分子的REMPI研究^[13]和对分子离子CS₂⁺的双光束研究^[31]中作过介绍.装置主要由产生射流冷却的SO₂分子的脉冲分子束源、两台Nd:YAG激光抽运的两套可调谐染料激光系统和自制的TOF质谱仪组成.

射流冷却的SO₂分子由总气压为 3.5×10^5 Pa的SO₂/He气体混合物(SO₂/He $\approx 5\%$)通过一个脉冲喷嘴进入腔体.脉冲喷嘴的直径为0.5 mm.腔体中的电离区和飞行区由一个直径为5 mm的小孔隔离,并由抽速分别为500 L/s(F160/500型)和450 L/s(F160/450型)的两台涡轮分子泵(北京科仪中心产品)抽真空,两台分子泵各配备一台8 L/s前级机械泵(南光仪器厂产品).脉冲喷嘴至激光-分子相互作用点的距离为6 cm.电离室和微通道板(MCP)处的静态压强均为 3×10^{-5} Pa,工作压强分别为 1×10^{-3} 和 2×10^{-4} Pa.

电离光源是FL3002(Lambda-Physics公司产品)脉冲染料激光器,它被一台Nd:YAG激光器(LABest,Optronics公司产品)的三倍频(THG)输出(354.7 nm)抽运.解离光源是带有HD-1000倍频装置的HD-500(Lumonics公司产品)染料激光器,它由另一台Nd:YAG激光器(GCR-170型,Spectra-Physics公司产品)的二倍频(SHG)输出(532 nm)抽运.电离激光输出功率(约1.5 mJ/脉冲)用作制备分子离子SO₂⁺,它经 $f = 12$ cm的透镜聚焦后垂直交叉于分子束.电离激光波长被固定在380.85 nm,使SO₂分子经由[3+1]REMPI^[12,31]产生纯净的基电子态SO₂⁺(几乎没有碎片离子).解离激光工作在281—332 nm,其输出功率被衰减到约0.1 mJ/脉冲后,经由 $f = 60$ cm的透镜聚焦后从另一方向垂直交叉于分子束,用作SO₂⁺的光解离.这种低能量、长聚焦工作方式用于SO₂⁺的单光子跃迁激发.激发基波波长用Ne空心阴极灯的光电流谱定标,波长绝对误差小于0.01 nm.通过调整两台染料激光器,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.

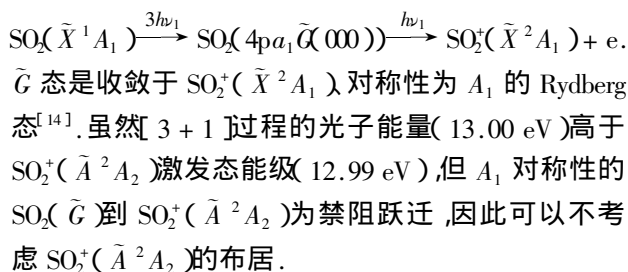
光电离产生的离子(包括母体离子和碎片离子)从电离区引出、加速后沿70 cm的TOF管自由飞行

到达MCP并被转换成电信号.从MCP输出的信号被前置放大器(日本产BX-31型)放大后送入瞬态数字存储板和微机中进行平均处理,由此得到质量分辨的质谱数据.通过扫描解离激光波长就得到SO₂⁺的PHOFEX谱.

3. 结果及分析

3.1. 分子离子SO₂⁺的PHOFEX谱

考虑第一束激光对SO₂分子的电离作用.已经有若干文献给出了365—405 nm波段SO₂分子的REMPI研究结果^[13,44].本研究工作利用了SO₂分子的REMPI谱中 $\lambda = 380.85$ nm处的共振峰,因为它几乎不产生碎片SO⁺和S⁺,利用这一特点可以制备较“纯净”的SO₂⁺.图1(a)给出了在射流条件下波长固定在380.85 nm、单脉冲能量约1.5 mJ的电离激光单独作用时获得的TOF质谱.从质谱上可以清楚看到SO₂⁺是在这一波长得到的主要产物,而几乎不产生碎片离子SO⁺和S⁺.380.85 nm波长相应于SO₂分子的[3+1]REMPI谱中的一个窄带,其过程为



优化电离激光的波长、能量制备SO₂⁺(\tilde{X}^2A_1)后,通过引入第二束解离激光激发和解离SO₂⁺.首先调整解离激光的强度使得在只有该束激光时观察不到母体离子信号,如图1(b)的TOF质谱所示($\lambda_2 = 296.1$ nm).同样的解离激光光强下,当电离激光和解离激光共同作用时则可以看出有强的SO⁺信号出现.如图1(c)所示.改变两束激光的时间延迟和空间重叠,可以进一步确认强SO⁺信号的出现来自于解离激光对母体离子SO₂⁺的作用.

电离激光波长固定在380.85 nm,光解激光在281—332 nm波长范围扫描所得的SO₂⁺的PHOFEX谱如图2所示.可以看到,SO₂⁺的光解离产物主要是SO⁺.SO⁺的分质量激发谱具有清晰的共振谱带结构.在若干谱峰测量了SO⁺质谱峰信号对解离激光强度的相关性.结果表明,光强指数接近1.图3为

电离激光波长 $\lambda_1 = 380.85$ nm、解离激光波长 $\lambda_2 = 296.16$ nm 时,用对数坐标给出的 SO⁺ 质谱峰信号对

解离激光强度的相关性,拟合出的光强指数为 0.88,表明 SO⁺ 质谱峰信号来自于 SO₂⁺ 的单光子跃迁.

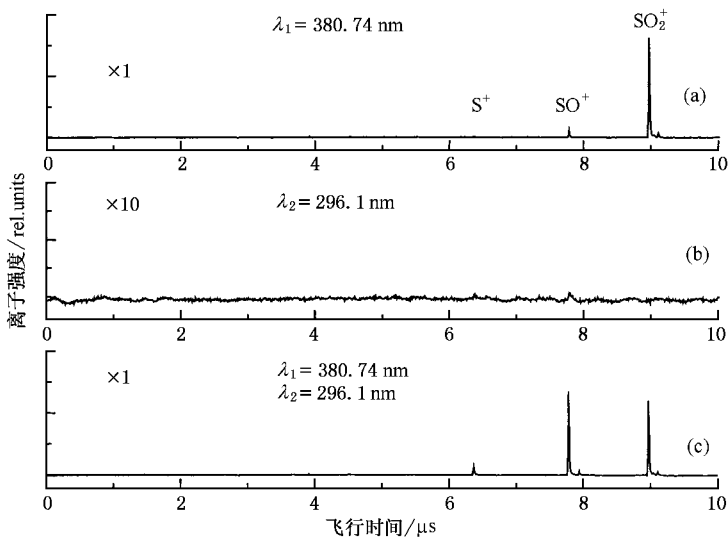


图 1 256 次平均后获得的 TOF 质谱 (a) 只有 380.85 nm 的电离激光作用 (b) 只有 296.1 nm 的解离激光作用 (c) 在时间和空间上重叠的电离和解离两束激光作用。(a) 和 (c) 中 SO₂⁺ 均是由 SO₂ 分子被电离激光作用通过 3 + 1 REMPI 过程产生 (c) 中的 SO⁺ 是由于 SO₂⁺ 被解离激光作用产生的. 电离和解离激光的单脉冲能量分别被优化在 1.5 和 0.1 mJ

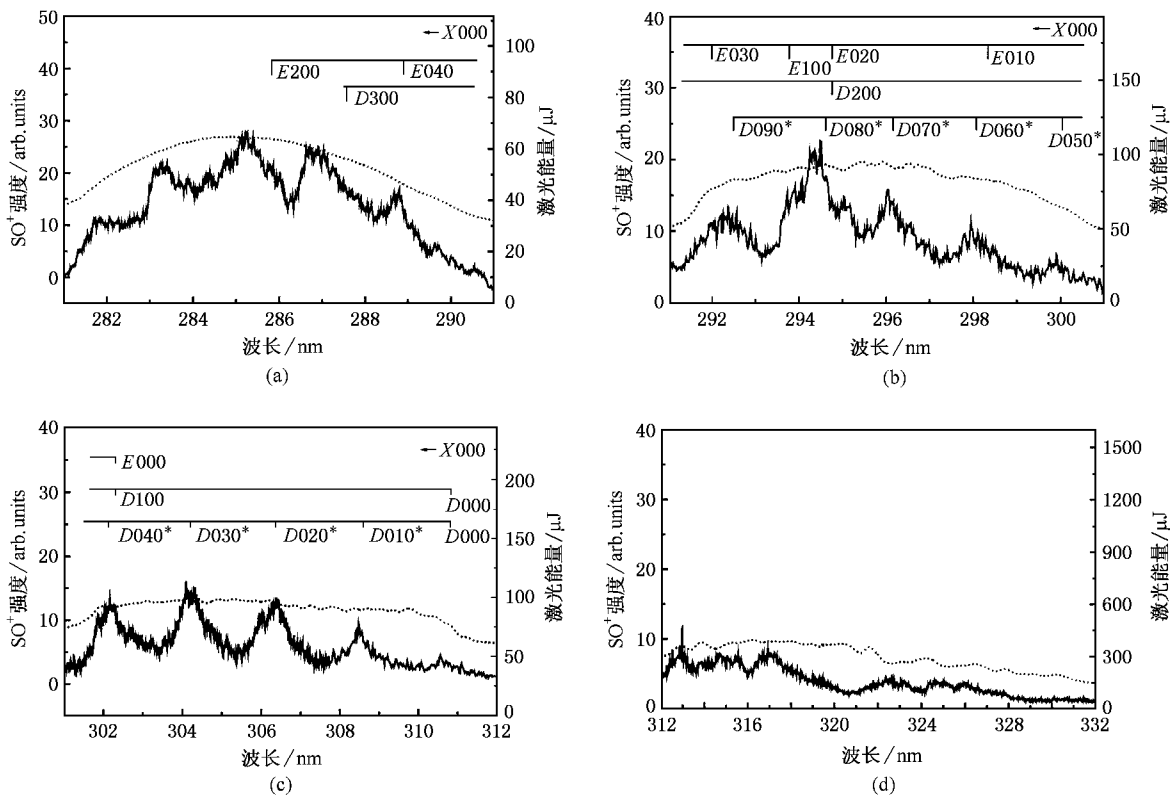


图 2 在 281—332 nm 范围内通过探测 SO⁺ 获得的 SO₂⁺ 的 PHOFEX 谱 谱图的标识参考了文献 8 的光电子谱。(a) — (d) 中谱的上方是激光的效率曲线,解离激光的平均强度从 (a) 到 (d) 逐渐增加

从光子能量上看 281—332 nm 波长的解离激光可以单光子激发 SO_2^+ 的 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1$ 电偶极允许跃迁^[7,8,15]. 这里依据能级位置将这 3 个能级从高到低记为 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$, 它们与 3 个对称性 $^2 B_1, ^2 A_1$ 和 $^2 B_2$ 相对应, 各态的具体对称性将在下面讨论. SO_2^+ 从 $\tilde{X}^2 A_1$ 基电子态跃迁到激发电子态 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 后相应的键长和键角都有明显的变化. 键长从 0.1432 nm 分别增加到 0.1561 nm ($^2 B_1$ 态) 0.1514 nm ($^2 A_1$ 态) 和 0.1560 nm ($^2 B_2$ 态, 计算值). 键角从 136.5° 分别减少到 119.5° ($^2 B_1$ 态, $^2 A_1$ 态) 和 110.3° ($^2 B_2$ 态, 计算值)^[16]. $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 的对称拉伸振动模 ν_1 和弯曲振动模 ν_2 的激发都是可能的. SO_2^+ 可以近似看作长陀螺分子, 分子轴为 a 轴, 则 $\tilde{X}^2 A_1$ 到 $^2 B_1, ^2 A_1$ 电子态的跃迁产生垂直带, 而到 $^2 B_2$ 电子态的跃迁为平行带^[15].

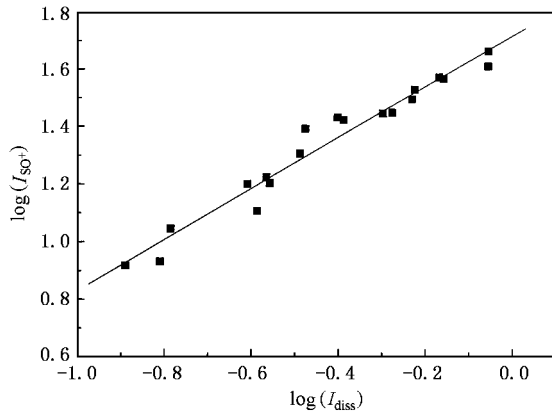


图 3 电离激光波长 $\lambda_1 = 380.85$ nm, 解离激光波长 $\lambda_2 = 296.16$ nm 时得到的 SO^+ 信号强度 I_{SO^+} 与解离激光强度 I_{diss} 的双对数关系. 图中拟合得到的直线斜率为 0.88.

我们参考了 SO_2 的光电子谱^[7,8] 给出的 SO_2^+ 能级数据, 对图 2(a)–(d) 的谱尝试了各种可能的标识, 发现只有将 PHOFEX 谱标识为来自 $\text{SO}_2^+(\tilde{X}^2 A_1)$ 基振动态(000)的跃迁才能得到完整的跃迁序列, 如图 2 和表 1 所示. 这表明在 SO_2 的 [3+1] REMPI 中, 激发的 $\text{SO}_2(4p a_1 \tilde{C}(000))$ Rydberg 态最终收敛于 $\text{SO}_2^+(\tilde{X}^2 A_1)$ 的(000)振动能级.

在我们的 PHOFEX 谱标识中, $\tilde{E}(v_1 = 0-2, v_2 = 0-4, v_3 = 0) \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁, $\tilde{D}(v_1 = 0-3, v_2 = 0, v_3 = 0) \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁能给出完整的谱带序列. 相应的激发态能级位置与 Holland 等^[8] 用光电子谱给出的能级位置几乎完全相同. 表 1 给出了相应的激发跃迁波长及标识的振动能级. 虽然 $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁也是允许的, 但是与光电子谱对照在 PHOFEX 谱上却找不到该跃迁的谱带序列, 原因将在下面结合 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 电子态的预解离机理加以讨论.

值得指出的是, 相邻间隔约为 230 cm^{-1} 、分别位于 304.20, 306.36 和 308.60 nm 的强共振谱带无法用已有的光电子谱能级数据^[7,8] 加以标识. 由于这些谱峰处在 $\tilde{D}(000) \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 和 $\tilde{E}(000) \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁之间, 将它们标识为 $\tilde{X}^2 A_1(000)$ 到 \tilde{D} 电子态弯曲振动模 ν_2 的跃迁是合理的. 理由如下: 以前的光电子谱没有给出 \tilde{D} 的弯曲能级数据可以归因于中性分子 $\text{SO}_2(\tilde{X}^1 A_1)$ 和分子离子 $\text{SO}_2^+(\tilde{D})$ 之间极为接近的键角(约为 119.5°) 不利于弯曲振动的激发, 而分子离子 $\text{SO}_2^+(\tilde{D}) \leftarrow \text{SO}_2^+(\tilde{X}^2 A_1)$ 跃迁时, 键角从 136.5° 变化到 118.4° (为计算值, 且假定 \tilde{D}

表 1 SO^+ 碎片激发谱带的位置及其标识

SO_2^+ 跃迁	$\lambda_{\text{exp}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{exp}} - \lambda_{\text{PES}}/\text{nm}^{-1}$	SO_2^+ 跃迁	$\lambda_{\text{exp}}/\text{nm}$	间隔/ cm^{-1}
$\tilde{E}^2 B_1(v_1 v_2 v_3) \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$			$\tilde{D}^2 B_2(0 v_2 0) \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)^2$		
000	302.12	-0.18	010	308.60	0
010	298.06	-0.26	020	306.36	231.4
020	294.60	-0.14	030	304.20	236.9
100	293.84	0.08	040	302.12	231.8
030	292.00	0.03	050	300.03	226.3
040	288.79	-0.10	060	298.06	230.6
200	285.35	-0.35	070	296.14	220.3
$\tilde{D}^2 B_2(v_1 00)$			080	294.60	217.5
000	310.68	-0.14	090	292.48	210.0
100	302.12	-0.18			
200	294.60	-0.14			
300	287.29	-0.26			

1) λ_{exp} 为本文工作实验测得的波长位置, λ_{PES} 取自文献 8 光电子谱的结果.

2) 无光电子谱数据.

为²B₁ 对称性),十分有利于弯曲振动的激发^[16].按照这种标识,得到 $v_2 = 0-9$ 的 $\tilde{D}(0v_20)$ 的弯曲振动能级(见图 2 和表 1).通过谱的光谱常数拟合得到 SO₂⁺(\tilde{D}) 的弯曲振动频率 $\nu_2 = 241.78 \pm 0.92 \text{ cm}^{-1}$ 和非谐常数 $X_{22} = -1.71 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$.这里给出较低的 \tilde{D} 电子态弯曲振动频率($\nu_2 \approx 240 \text{ cm}^{-1}$)预示着 \tilde{D} 电子态与其他电子态(如 \tilde{C} 电子态, $\nu_2 \approx 360 \text{ cm}^{-1}$)比较,沿弯曲振动坐标的势能面结构有较大差异.这些都需要在理论和实验上作进一步研究确认.需要指出的是,由于共振谱峰的交叠和弥散,在 PHOFEX 谱中难以精确标识 \tilde{D} 电子态 ν_1 和 ν_2 的和频激发,如 $\tilde{D}(110)$, $\tilde{D}(210)$,因此在图 2 和表 1 中没有标出这些激发.

3.2. 激发电子态 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 的对称性和预解离机理

SO₂ 分子是弯曲的三原子分子(键角为 119.5°),它的电子组态(C_{2v} 点群对称性, $C_2(z)$,分子平面中的 y 轴作为分子轴),所对应的分子轨道组态为^[10]

$$\dots 6a_1^2 2b_1^2 7a_1^2 4b_2^2 5b_2^2 1a_2^2 8a_1^2 \quad \tilde{X}^1 A_1.$$

SO₂⁺ 的电子基态和激发态是通过相继移去分子轨道上的一个电子形成的.移去最外面的 $8a_1$ 分子轨道形成 SO₂⁺ 的 $\tilde{X}^2 A_1$ 电子基态.同样,顺序移去 $2b_1$, $7a_1$ 和 $4b_2$ 电子将分别形成对称性为²B₁,²A₁ 和²B₂ 的电子态.如果上面给出的分子轨道组态正确, $2b_1$, $7a_1$ 和 $4b_2$ 分子轨道相应的电子态按照能级位置由高到底依次排列为 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} ,则可以记作 $\tilde{E}^2 B_1$, $\tilde{D}^2 A_1$, $\tilde{C}^2 B_2$,此即文献 [7,8,10] 中所采用的标识.然而, \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态的对称性以及 SO₂ 的分子轨道组态中的轨道顺序仍有待确认.如按照 Hillier 和 Saunderson^[16] 的 ab initio 自洽场分子轨道计算结果,分别位于 16.50,16.34 和 15.90 eV 的这 3 个电子态应顺序记作 $\tilde{E}^2 B_2$, $\tilde{D}^2 A_1$, $\tilde{C}^2 B_1$,Thomas 等^[12] 对 $\tilde{D}^2 A_1$ 的对称性标识提出质疑,给出了 $\tilde{D}^2 B_2$ 的对称性标识以及可能的 $\tilde{C}^2 B_1$ 对称性标识.这种对称性标识上的一致需要进一步深入研究才能解决.

我们知道,分别位于 16.50,16.34 和 15.90 eV 的 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态可以预解离产生碎片离子 SO⁺^[7-11,17].SO₂⁺ 的第一解离限 SO⁺($X^2 \Pi$) + O(³P_g) 位于 SO₂ 基态之上 15.953 eV,或者说位于 SO₂⁺($\tilde{X}^2 A_1$) 基振动态(000)之上 3.605 eV^[8].为方便与其他文献比较,以下均采用从分子 SO₂($\tilde{X}^1 A_1$) 基

态算起的能量值进行讨论(除非特别注明). \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态的预解离机理(如它们耦合到什么对称性的排斥态产生预解离等)尚不能确定. Dujardin 等^[10] 在讨论 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态的预解离机理时提出 SO⁺($X^2 \Pi$) + O(³P_g) 产物至少可以组合成一个对称性为²B₂ 的排斥态,称之为 $\beta^2 B_2$, $\tilde{C}^2 B_2$ 电子态可以和 $\beta^2 B_2$ 排斥态相互作用产生预解离.同样,SO⁺($X^2 \Pi$) + O(³P_g) 也可以结合成对称性为²B₁ 的排斥态, $\tilde{E}^2 B_1$ 通过和该²B₁ 排斥态耦合产生到 SO⁺($X^2 \Pi$) + O(³P_g) 的均匀预解离.遗憾的是,这些猜测的排斥态尚未获得理论计算和实验上的支持.因此,SO₂⁺ 的 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态本身的对称性和耦合到何种对称性的排斥态产生预解离仍然是一个问题.

为了解 SO₂⁺(\tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C}) 电子态的预解离机理,我们用 562—664 nm 激光对 SO₂⁺($\tilde{X}^2 A_1$) 进行了双光子激发,测量 SO⁺ 获得了没有谱带结构的 PHOFEX 谱^[18].如上所述,在紫外波长(281—332 nm) UV 区测量 SO⁺ 获得的 PHOFEX 谱能给出 $\tilde{E}(v_1 = 0-2, v_2 = 0-4, v_3 = 0) \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$, $\tilde{D}(v_1 = 0-3, v_2 = 0, v_3 = 0) \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁的谱带序列.两者的差别对于了解 SO₂⁺(\tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C}) 电子态的预解离机理和 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态对称性提供了可能的途径.

对 C_{2v} 点群对称性的分子离子 SO₂⁺ 而言,SO₂⁺($\tilde{X}^2 A_1$) 经可见区(562—664 nm) 双光子跃迁可以到达的电子态是²B₁,²B₂,²A₁ 和²A₂,而经由 UV 区单光子跃迁只能到达电子态²B₁,²A₁,²B₂^[15].SO₂⁺($\tilde{X}^2 A_1$) 被 562—664 nm 激光双光子激发到达的能级位置和被 281—332 nm 激光单光子激发到达的能级位置应相同,即两者都可以激发 SO₂⁺ 到 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态的能级位置.测量 SO⁺ 时,UV 区 PHOFEX 谱有明显共振带结构,而可见波长区的 PHOFEX 谱没有共振带结构,这只能解释为 SO₂⁺($\tilde{X}^2 A_1$) 可见区的双光子跃迁到达了一个 UV 区单光子跃迁不能到达的排斥态,这只能是²A₂ 对称性的排斥态,我们将这个可能存在的电子态记为 $\alpha^2 A_2$.SO⁺($X^2 \Pi$) + O(³P_g) 可以与²B₁,²B₂,²A₁ 和²A₂ 对称性的电子态^[10](包括 $\alpha^2 A_2$ 排斥态)相关.对于解离产生 SO⁺ 而言,双光子激发时 SO₂⁺ 经由 $\alpha^2 A_2$ 排斥态直接解离的速率($10^{12}/s-10^{13}/s$)^[15] 远大于经由束缚电子态(\tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C}) 的预解离速率(约 $10^8/s-10^9/s$)^[10].由此可以解释解离激光在可见区的 PHOFEX 连续谱^[18].因此

UV 区和可见波长区的 PHOFEX 谱的差别提供了 $\text{SO}_2^+(\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C})$ 电子态附近存在 $\alpha^2 A_2$ 对称性排斥态的有力证据. 需要指出的是, 562—664 nm 波长区的跃迁不一定是“纯”的双光子跃迁, 可以是经由 $\tilde{B}^2 B_2$ [7,8] 中间电子态密集振动能级的 [1+1] 跃迁, 但这并不影响上述结论.

由 UV 区 SO_2^+ 的 PHOFEX 谱标识可知, 观察到的主要振动序列来自 $\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁以及 $\tilde{E} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁, 而难以找到 $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁的谱带序列. UV 区 SO_2^+ 的 PHOFEX 谱显示了预解离特征. 例如, 共振带的转动结构不能被分辨, 在接近 281 nm 的短波长区共振带变得更加弥散. 谱的解释需要考虑 \tilde{D}, \tilde{E} 电子态的预解离机理. 首先讨论 \tilde{D}, \tilde{E} 电子态和上述给出的 $\alpha^2 A_2$ 排斥态的相互作用. 由于 \tilde{D}, \tilde{E} 电子态都不是 $^2 A_2$ 对称性, 因此和 $\alpha^2 A_2$ 排斥态只能经由电子-振动耦合 [15]. SO_2^+ 是平面三原子分子, 它的振动模可以是 a_1 和 b_2 对称类, 不能是 b_1 和 a_2 对称类, 因为 b_1 和 a_2 对称类需要对分子平面反映时改变符号(反称), 这是不可能的. \tilde{D}, \tilde{E} 电子态和可以存在的 a_1 和 b_2 振动类的直积应包含 $^2 A_2$ 对称性, 显然 \tilde{D}, \tilde{E} 中只有 $^2 B_1$ 对称性的电子态是可以的 ($B_1 \otimes b_2 = A_2$). 这样得到 UV 区的单光子跃迁 PHOFEX 谱可以有一个振动序列, 而没有连续谱背景. 根据 PHOFEX 谱中 $\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 振动序列所处的位置和谱带形状, 我们认为 \tilde{D} 电子态的对称性是 $^2 B_1, \tilde{D}^2 B_1$ 和 $\alpha^2 A_2$ 排斥态经由电子-振动耦合产生了到 $\text{SO}^+(X^2\Pi) + \alpha^3 P_g$ 的预解离.

由于 PHOFEX 谱中不能排除 $\tilde{E} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁, 因此还应该存在 $^2 A_2$ 对称性之外的排斥态, \tilde{E} 电子态经由和这个排斥态的耦合产生到 $\text{SO}^+(X^2\Pi) + \alpha^3 P_g$ 的预解离. 解离限 $\text{SO}^+(X^2\Pi) + \alpha^3 P_g$ 可以相关于 $^2 B_1, ^2 B_2, ^2 A_1$ 和 $^2 A_2$ 对称性的电子态 [10]. 如果存在一个对称性为 $^2 B_2$ 的排斥态, 用 $\beta^2 B_2$ 表示, $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 电子态和可以存在的 a_1 和 b_2 振动类的直积应包含排斥态的对称性 $^2 B_2$, 显然 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 中只有 $^2 B_2$ 和 $^2 A_1$ 对称性的电子态是可以的 ($B_2 \otimes a_1 = B_2, A_1 \otimes b_2 = B_2$). 并且 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 中 $^2 B_2$ 对称性的电子态和 $\beta^2 B_2$ 的排斥态可以通过电子态-电子态的直接耦合产生预解离. 如果存在一个对称性为 $^2 A_1$ 的排斥态, 经同样分析可知, $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 中只有 $^2 B_2$ 和

$^2 A_1$ 对称性的电子态可以和这个排斥态经由电子-振动耦合产生预解离. 而且 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 中 $^2 A_1$ 对称性的束缚态和 $^2 A_1$ 对称性的排斥态可以通过电子态-电子态的直接耦合产生预解离. 这样导致的后果是, 在 UV 区的单光子 PHOFEX 谱中, 应该找到两个序列的共振谱带, 它们对应于 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 中 $^2 B_2$ 和 $^2 A_1$ 对称性电子态, 并且由于单光子可以直接激发到 $\beta^2 B_2$ 或 $^2 A_1$ 排斥态, 相应的应有一连续谱背景. 按照文献 [16] 的理论计算, $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 中能级位置最高的是 $^2 B_2$ 对称性的电子态, 即 \tilde{E} 的对称性为 $^2 B_2$. 因此, 我们可以给出 $\tilde{E}^2 B_2$ 束缚电子态, 相应地应存在一个对称性为 $^2 B_2$ 的排斥态, 用 $\beta^2 B_2$ 表示. 在 $\tilde{D}^2 B_1$ 和 $\tilde{E}^2 B_2$ 确定后, 剩下的 \tilde{C} 电子态的对称性也就确定了, 即可以定为 $\tilde{C}^2 A_1$.

结合上述分析, 我们提出 (1) $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 电子态附近可能存在着两个和解离限 $\text{SO}^+(X^2\Pi) + O(^3P_g)$ 相关的 $\beta^2 B_2$ 和 $\alpha^2 A_2$ 排斥态 (2) SO_2^+ 的 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 电子态的对称性分别为 $\tilde{E}^2 B_2, \tilde{D}^2 B_1, \tilde{C}^2 A_1$. $\tilde{E}^2 B_2$ 束缚态和 $\beta^2 B_2$ 排斥态经由电子-振动耦合可以产生到 $\text{SO}^+(X^2\Pi) + \alpha^3 P_g$ 的预解离, 对应于 UV 区观察到的 $\tilde{E} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁序列, 并且由于单光子可以直接激发到 $\beta^2 B_2$ 对称性的排斥态, 导致了 $\tilde{E} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁序列附近(蓝端)的连续谱背景. $\tilde{D}^2 B_1$ 束缚态和 $\alpha^2 A_2$ 排斥态经由电子-振动耦合可以产生到 $\text{SO}^+(X^2\Pi) + \alpha^3 P_g$ 的预解离, 对应于 UV 区观察到的 $\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁序列, 并且由于单光子不能直接激发到 $\alpha^2 A_2$ 排斥态, 所以 $\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁序列的 PHOFEX 谱较“干净”(连续谱背景小). $\tilde{C}^2 A_1$ 电子态不能耦合到 $\alpha^2 A_2$ 排斥态产生预解离, $\beta^2 B_2$ 排斥态虽然可以经由电子-振动耦合, 但可能由于 $\beta^2 B_2$ 排斥态更有利于和高能量处的 $\tilde{E}^2 B_2$ 束缚态耦合, 难以和 $\tilde{C}^2 A_1$ 电子态有效耦合产生预解离, 这也许是 PHOFEX 谱上难以找到 $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}^2 A_1(000)$ 跃迁序列的原因. 由 SO_2^+ 的 $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ 电子态的对称性为 $\tilde{E}^2 B_2, \tilde{D}^2 B_1, \tilde{C}^2 A_1$ 的假设, 得到 SO_2 分子轨道组态为

$$\dots 6a_1^2 4b_2^2 2b_1^2 7a_1^2 5b_2^2 1a_2^2 8a_1^2 \quad \tilde{X}^1 A_1.$$

图 4 给出了与 SO_2^+ 有关的能级示意图 [7,8,12,14] 和相关的激发、解离机理示意图. 我们给出的 SO_2^+ 激发和预解离过程可以表示如下:

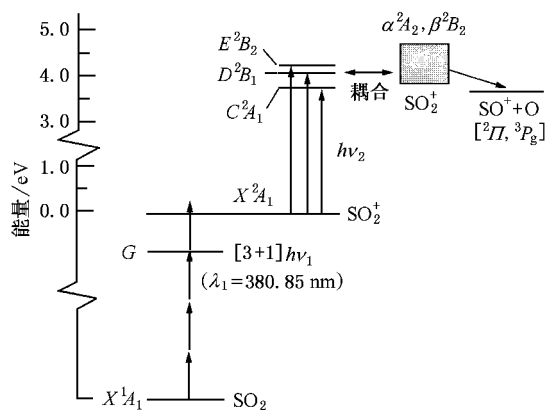
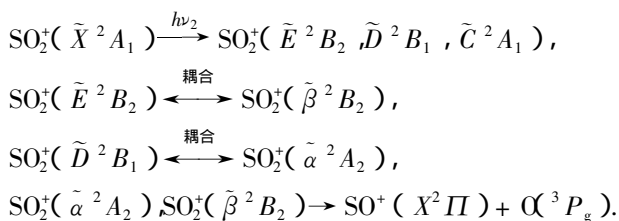


图4 与 SO₂⁺ 有关的能级示意图^[7,8,12,14]和电子态激发解离过程中可能的相互作用. 其中采用了本文给出的 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态的对称性标识. 图中表明了双色光激发过程, 其中 ν_1 是电离光频率, ν_2 是解离光频率.

4. 结 论

本文的研究表明, 在超声分子束条件下, 可以利用一束激光使 SO₂ 分子经由 [3+1] REMPI 产生纯净的 SO₂⁺(\tilde{X}^2A_1). 用另一束解离激光扫描获得光解碎片 SO⁺ 的激发谱. 在 UV 区扫描解离激光获得的 PHOFEX 谱基本可以归属为 SO₂⁺(\tilde{E} , \tilde{D}) ← SO₂⁺(\tilde{X}^2A_1) 序列跃迁, 尝试性标识了 $\tilde{X}^2A_1(000)$ 到 \tilde{D}^2A_1 电子态弯曲振动能级的跃迁, 通过谱的光谱常数拟合得到 SO₂⁺(\tilde{D}) 的弯曲振动频率 $\nu_2 = 241.78 \pm 0.92 \text{ cm}^{-1}$ 和非谐常数 $X_{22} = -1.71 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$. 与其他电子态的弯曲振动能级间隔相比, 这样低的弯曲振动频率预示着 \tilde{D}^2A_1 电子态与弯曲振动坐标相关的势能曲面与其他电子态有较大差别. 结合在可见波长区扫描解离激光获得的没有共振谱带结构的 PHOFEX 连续谱, 推测 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态附近可能存在着两个与解离限 SO⁺($X^2\Pi$) + O(α^3P_g) 相关的 β^2B_2 和 α^2A_2 排斥态, SO₂⁺ 的 \tilde{E} , \tilde{D} , \tilde{C} 电子态的对称性分别为 \tilde{E}^2B_2 , \tilde{D}^2B_1 , \tilde{C}^2A_1 . \tilde{D}^2B_1 束缚态和 α^2A_2 排斥态的电子-振动耦合、 \tilde{E}^2B_2 束缚态和 β^2B_2 排斥态的电子-电子耦合、电子-振动耦合可以产生到 SO⁺($X^2\Pi$) + O(α^3P_g) 的预解离.

[1] Schinke R 1993 *Photodissociation Dynamics* (Cambridge: Cambridge University Press)

[2] Ashfold M N R, Baggott J E 1987 *Molecular Photodissociation Dynamics* (London: Royal Society of Chemistry)

[3] Zhang L, Chen J, Xu H *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 10768

[4] Hwang W G, Kim H L, Kim M S 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 4153

[5] Forney D, Kellogg C B, Thompson W E *et al* 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 86

[6] Pons M, Joubert O, Matinet C *et al* 1994 *Jpn. J. App. Phys.* **33** 991

[7] Wang L, Lee Y T, Shirley D A 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 2489

[8] Holland D M P, MacDonald M A, Hayes M A *et al* 1994 *Chem. Phys.* **188** 317

[9] Basner R, Schmidt M, Deutsch H *et al* 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 211

[10] Dujardin G, Leach S 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 2521

[11] Weiss M J, Hsieh T C, Meisels G G 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 567

[12] Thomas T F, Dale F, Paulson J F 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 1215

[13] Zhang L, Pei L, Dai J *et al* 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 403

[14] Xue B, Chen Y, Dai H L 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2210

[15] Herzberg G 1966 *Electronic Spectra and Electronic Structures of Polyatomic Molecules* (New York: Litton Educational) p248 A45

[16] Hillier I H, Saunders V R 1971 *Mol. Phys.* **22** 193

[17] Brehm B, Eland J H D, Frey R *et al* 1973 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **2** 197

[18] Wang Z, Zhang L M, Li J *et al* 2003 *Chin. J. Chem. Phys.* **16** 89 (in Chinese) 王 仲, 张立敏, 李 江 *等* 2003 化学物理学报 **16** 89

Study on the photofragment excitation spectrum of SO_2^+ in the range of 281 – 332 nm^{*}

Wang Zhong Zhang Li-Min[†] Wang Feng Li Jiang Yu Shu-Qin

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

(Received 19 February 2003 ; revised manuscript received 9 June 2003)

Abstract

With the preparing of $\text{SO}_2^+(\tilde{X}^2A_1(000))$ by [3 + 1] multiphoton ionization of the neutral SO_2 molecules at 380.85 nm the photofragment excitation (PHOFEX) spectrum in ultraviolet (UV) (281 – 332 nm) wavelength range has been obtained. The PHOFEX spectrum in the UV range was assigned essentially to the $\text{SO}_2^+(\tilde{E}, \tilde{D}) \leftarrow \text{SO}_2^+(\tilde{X}^2A_1)$ transitions. The transitions from $\tilde{X}^2A_1(000)$ to the bend vibration levels of $\text{SO}_2^+(\tilde{D})$ were suggested new harmonic bend vibrational frequency $\nu_2 = 241.78 \pm 0.92 \text{ cm}^{-1}$ and the anharmonicity constant $X_{22} = -1.71 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ for $\text{SO}_2^+(\tilde{D})$ was deduced. By using the SO^+ PHOFEX spectra in UV and in visible range (562 – 664 nm) , the symmetry of $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ states of SO_2^+ and the predissociation mechanism of $\text{SO}_2^+(\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C})$ were determined that is (i) the symmetry of $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ states of SO_2^+ should be $\tilde{E}^2B_2, \tilde{D}^2B_1, \tilde{C}^2A_1$ (ii) around $\tilde{E}, \tilde{D}, \tilde{C}$ states there should be two repulsive states of symmetry α^2A_2 and β^2B_2 , converging to the dissociation limit of $\text{SO}^+(\tilde{X}^2\Pi) + \text{O}^3P_g$ (iii) the couplings between \tilde{D}^2B_1 and α^2A_2 and between \tilde{E}^2B_2 and β^2B_2 , lead to the dissociation to $\text{SO}^+(\tilde{X}^2\Pi) + \text{O}^3P_g$.

Keywords : SO_2^+ , photo-dissociation , PHOFEX spectrum

PACC : 3320 , 3450

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20173053).

[†] Author to whom correspondence should be addressed. E-mail : lmzha@ustc.edu.cn