

氧硫化碳在 230 nm 附近的三重态解离通道

高 治, 孙中发, 吴向坤, 唐国强, 周晓国, 刘世林

(合肥微尺度物质科学国家实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 安徽合肥 230026)

摘要: 氧硫化碳(OCS)在吸收 230 nm 左右的光子后迅速解离, 生成的 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0, J=42\sim 65)$ 碎片通过(2+1)共振增强多光子电离后检测. 通过对 CO^+ 进行速度成像, 获得了 CO^+ 的平动能布居和角度分布. 除了主要的单重态通道 $\text{S}(^1\text{D})+\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ 以外, 三重态解离通道形成的 $\text{S}(^3\text{P})$ 原子也被观测到, 其通道分支比约为 0.5%, 并且随 CO 的转动激发而略增加. 结合最新计算的 OCS 电子激发态势能面, 获得了 OCS 的三重态解离机理: OCS 吸收 230 nm 光子被激发至 A^1A' 态, 进而通过旋轨耦合至 b^3A'' 态解离.

关键词: 氧硫化碳(OCS); 光解离; 共振增强多光子电离; 通道分支比; 离子速度成像

中图分类号: 0644.1; 0561.3; 0434 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2015.05.001

引用格式: Gao Zhi, Sun Zhongfa, Wu Xiangkun, et al. Triplet dissociation pathway of carbonyl sulfide at 230 nm [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(5): 345-352.

高治, 孙中发, 吴向坤, 等. 氧硫化碳在 230 nm 附近的三重态解离通道[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(5): 345-352.

Triplet dissociation pathway of carbonyl sulfide at 230 nm

GAO Zhi, SUN Zhongfa, WU Xiangkun, TANG Guoqiang, ZHOU Xiaoguo, LIU Shilin

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Carbonyl sulfide (OCS) was excited and dissociated at ~ 230 nm, and the $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0, J=42\sim 65)$ fragment was detected by using (2+1) resonance-enhanced multiphoton ionization at 229.825~230.000 nm. From the velocity map image of CO^+ , the kinetic energy and angular distributions of CO fragments were directly obtained. Besides the dominated channel of $\text{S}(^1\text{D})+\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0)$, $\text{S}(^3\text{P})$ atom was also observed in photodissociation of OCS at 230 nm. The branching ratio of the $\text{S}(^3\text{P})$ channel was about 0.5%, and slightly increased with the rotational excitation of CO fragment from $J=56$ to 65. With the aid of the recent high-level potential energy surfaces of the excited electronic states of OCS, the $\text{S}(^3\text{P})$ formation mechanism was proposed. Once absorbing an ultraviolet photon at ~ 230 nm, the excited OCS in A^1A' state is produced initially, and then dissociates to yield $\text{S}(^3\text{P})$ atom via spin-orbital coupling to b^3A'' state.

Key words: carbonyl sulfide (OCS); photodissociation; resonance enhanced multiphoton ionization; branching ratio; ion velocity imaging

收稿日期: 2015-01-16; 修回日期: 2015-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(21373194), 国家重点基础研究发展(973)计划(2013CB834602)资助.

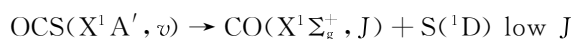
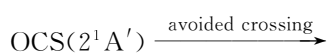
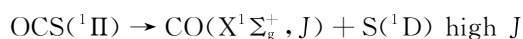
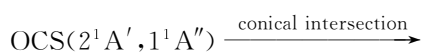
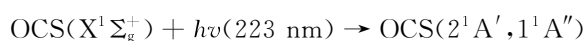
作者简介: 高治, 男, 1989年生, 硕士生. 研究方向: 化学反应动力学. E-mail: gzsport@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 周晓国, 博士/副教授. E-mail: xzhou@ustc.edu.cn

0 引言

相比较自旋允许的光学跃迁,自旋禁阻的跃迁通常要弱很多,并且常涉及多个电子态势能面的相互耦合,因此自旋禁阻的跃迁研究可以为我们更深入地理解分子的态-态相互作用和解离动力学提供重要的线索。

氧硫化碳(OCS)作为大气污染物 SO₂ 光化学合成的主要来源,其光解离和动力学一直受到重视。在 230 nm 左右的紫外光照射下,OCS 分子由线性的基态 X¹Σ⁺ 被激发至弯曲的¹Δ 态或¹Σ⁻ (¹A'') 态^[1-5]。伴随着分子由线性变为弯曲构型,¹Δ 态在 Renner-Teller 效应作用下退简并为 2¹A' 和 2¹A'' 态,其中 X¹Σ⁺ (¹A') →¹A' 是平行跃迁,X¹Σ⁺ →¹A'' 是垂直跃迁。被激发的 OCS 分子能够迅速解离,主要产物为单重态 S(¹D) 原子和 CO(X¹Σ_g⁺)^[6-11],并且 CO 碎片的转动布居呈现典型的双峰分布^[7,12-13]。早期的实验认为这一双转动布居来源于¹Δ 态分裂成 2¹A' 和 2¹A'' 态的不同解离路径。Sato 等^[7]认为这一双转动布居源自两个非相干光激发过程的叠加,分别是 X¹Σ⁺ →¹A'' 和 X¹Σ⁺ →2¹A',其中¹A'' 态不能直接绝热解离,但可以通过与相近的¹Π 排斥态耦合快速解离,生成转动激发较小的 CO 碎片,而 2¹A' 态的解离过程由于需要克服势垒速率较慢,所以得到的 CO 碎片转动激发较大。Suzuki 等^[8]通过实验测量和量子波包计算研究了 OCS 分子在 223 nm 附近的解离碎片能量布居和动力学行为,也提出了 CO 双转动布居的生成机理:



即 OCS 分子首先吸收 223 nm 紫外光后激发至 2¹A' 态(来源于¹Δ 态)和 1¹A'' 态,之后这两个态在弯曲构型下都可以通过与排斥的¹Π 态耦合直接解离,其中 1¹A'' 态在解离过程中的贡献很小。此外,2¹A' 态还可以通过避免交叉(Avoided crossing)回到基态 X¹A' 态,进而解离。

除了 S(¹D) 的单重态解离通道外,自旋禁阻跃迁的三重态产物 S(³P) 原子也在 220~250 nm 附近的光解离实验中观测到,但是通道分支比较

低^[9,12-13]。在 222 nm 附近,Nan 等^[6]测量的 S(³P) 和 S(¹D) 通道分支比约为 1 : 19。Sugita 等^[9]猜测这一自旋禁阻的解离通道是由 2¹A' 或 2¹A'' 态通过自旋-轨道耦合至附近的三重态(³A' 或³A'') 后解离所致,然而受限于势能面信息缺乏而未能明确三重态的来源,并且这一推测中涉及的 2¹A'' 态在 Suzuki 等^[8]的研究中被证明是不能激发的。最近 Schmidt 等^[14-15]利用完全活性空间自洽场(CASSCF)和组态相互作用(MRCD)方法重新计算了 OCS 分子最低能量的 4 个单重态(含 X¹A' 基电子态)和 4 个三重激发态的势能面和跃迁偶极矩,显示了 OCS 分子这些三重态和单重态之间存在强弱不等的自旋-轨道耦合作用,为我们了解实验观测的三重态解离产物的来源提供了理论参考。

基于 Schmidt 等的最新理论计算结果,我们开展了 OCS 分子在 230 nm 附近光解离-电离的实验研究,重点关注其三重态 S(³P) 解离通道的能量分布。具体而言,我们利用了高分辨的离子速度成像技术,测量了 230 nm 辐照下 OCS 解离产物 CO(X¹Σ_g⁺) 碎片的平动能分布和内态布居,其中包括了单重态和三重态解离通道的共同贡献。在此基础上,结合最新的理论计算势能面,我们重新讨论了 OCS 分子在 230 nm 附近光解离的机理,特别是明确了与激发单重态发生自旋-轨道耦合的三重态。

1 实验

当前的实验系统采用了典型的离子速度成像设计,主要由脉冲分子束源、真空系统、可调谐脉冲激光源、飞行时间质谱、离子信号采集和处理系统构成。实验腔体主要包括束源室和电离室两部分,静态真空分别为 2×10⁻⁵ Pa 和 1×10⁻⁵ Pa,分别由抽速为 1 800 s⁻¹ 和 2 300 s⁻¹ 的涡轮分子泵和前级抽速为 7 s⁻¹ 的干泵实现。实验中,我们采用滞止压力为 1×10⁵ Pa 的 OCS/Ar(2%) 混合气体通过脉冲喷嘴(Series 9, General Valve)进入真空腔体形成射流冷却的超声分子束,两室动态真空度分别变为 2×10⁻³ Pa 和 8×10⁻⁵ Pa。

脉冲激光源为一台 Nd:YAG (LAB-190, Spectra Physics) 激光器三倍频泵浦的染料激光器(PRSC-LG-24, Sirah),输出的染料激光经倍频后产生 229.825 ~ 230.000 nm 的脉冲激光,脉冲能量约为每脉冲 1 mJ。倍频光经 Polarization Compensator(5540, Berek)后转变为垂直偏振的线

偏光,在 50 cm 焦距的透镜聚焦下激发和解离射流束中的 OCS 分子.产生的高转动 CO 碎片被同一束激光经(2+1)REMPI 过程电离,离子经电场引出、加速后,速度聚焦投影至微通道板($\Phi 40$ mm)和荧光屏(P47, Burle)成像,图像由 CCD 相机及时记录.实验中,我们通过在微通道板上施加脉冲高压的方式对 CO^+ 离子进行三维切片的速度成像^[16],切片时间脉宽约为 40 ns.此外,经微通道板放大的电信号同时输出至数字示波器(TDS3052B, Tektronics)平均存储,并由电脑完成数据采集.离子透镜采用 25 片圆电极构成,各电极电压按三维离子速度聚焦透镜设计^[17-18].经氧气电离解离实验测试,该成像谱仪的平动能分辨率($\Delta E/E$)约为 3%.

2 结果和讨论

2.1 光解离碎片 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ 的(2+1)REMPI 光谱和相应质谱

OCS 在吸收 230 nm 左右的光子后迅速解离,生成 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ 碎片和 $\text{S}(^1\text{D}, ^3\text{P})$ 原子,其中 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ 碎片处于基振动态和高转动激发状态,角动量 J 分布约为 42~65.我们采用同一束激光通过(2+1)REMPI 电离 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ 碎片,从而实现各转动态分辨的 CO^+ 离子探测.

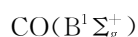
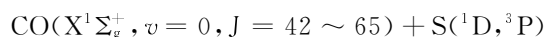


图 1 为实验测量的光解离碎片 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ 的

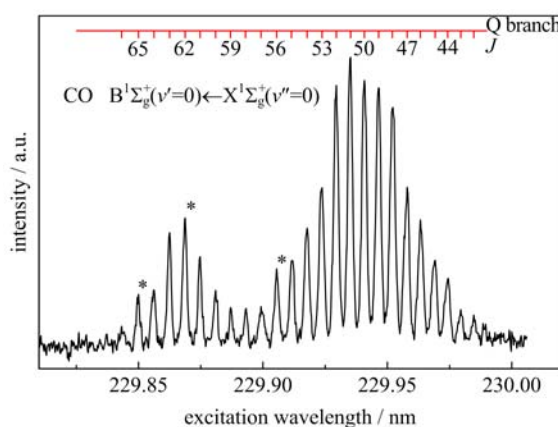


图 1 光解离碎片 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ 的(2+1)REMPI 谱

Fig. 1 (2+1)REMPI spectrum of the $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ photofragment

(2+1)REMPI 谱.显然, $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ 碎片存在典型的双近钟形转动布居,与前人的测量结果类似^[6,10-11].两转动布居分别在 $J=51$ 和 $J=62$ 处存在极大值.

2.2 单色光解离-电离 OCS 的飞行时间质谱

选择激发波长为 229.868 nm,我们实验观察到的 OCS 光解离-电离的飞行时间质谱如图 2 所示.由图 1 可知,此波长正好与 OCS 解离生成 CO 碎片的双光子共振跃迁 $B^1\Sigma_g^+(v=0) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v=0, J=62)$ 的 Q 支共振,因此在飞行时间质谱(图 2)中仅观测到 CO^+ 碎片离子,无 S^+ 离子生成.另外,由 OCS 自身多光子电离得到的母体离子信号也少量存在(图中未显示).

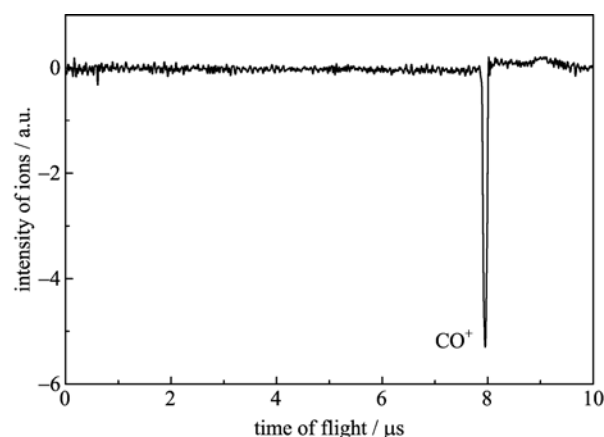


图 2 OCS 在 229.868 nm 处光解离-电离的飞行时间质谱

Fig. 2 Photodissociation ionization time-of-flight mass spectrum of OCS at 229.868 nm

如图 2 所示,由于 OCS 解离时有部分富余能布居在 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ 碎片的平动能自由度上,因此导致质谱中 CO^+ 谱峰的宽度显著加宽.在当前的引出电场强度(24 V/cm)下, CO^+ 谱峰的全宽约为 200 ns.考虑到我们的脉冲质量门仅约 30 ns 宽,远小于 CO^+ 谱峰的总宽度,因此时间切片的速度图像可以直接反映离子的三维速率布居和空间角度分布,无需做反 Abel 变换.

2.3 $\text{CO}^+(X^1\Sigma^+)$ 碎片的三维时间切片离子速度成像

图 3 为不同转动激发($J=56, 62, 65$)的 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ 碎片的三维时间切片离子速度成像,其中光电场矢量 ϵ 为垂直方向.图像包括内外两部分,内部结构主要包括 3~4 个圆环,而外部则主要是一个亮度较弱的大环,各环均表现出一定程度的空间各向异性.随着 CO 转动的激发, J 值增加,内外环直径逐渐减小,同时外环亮度不断增大.显然,

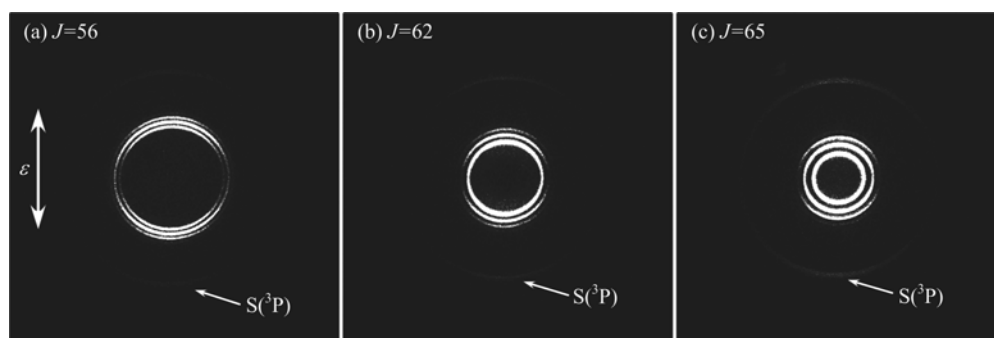


图 3 不同转动激发的 $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=0)$ 碎片的三维时间切片离子速度成像

Fig. 3 Time-sliced 3-dimension velocity map images of the $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=0)$ fragment at different rotational excitations

内外两部分表明 OCS 在吸收 230 nm 左右的光子后存在至少两种解离通道,外环对应生成较大平动能的 $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 碎片,而内环对应的 CO 碎片平动能较小,且后者所占的通道分支比一般较大。

为获得各转动态 CO 碎片的平动能布居和角向分布,我们通过对图 3 中具有不同半径(即不同速率)的离子信号强度积分,得到速度聚焦图像的径向强度分布.经仪器图像能量校准后,OCS 解离过程中生成 CO 碎片的平动能分布如图 4 所示,其中,图 3(c)中内环对应的 CO 碎片平动能分别是 0.047, 0.085, 0.121 和 0.156 eV,而外环对应约 0.654 eV 平动能.类似的, $J=56$ 和 62 的 $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 碎片平动能分布也分别得到。

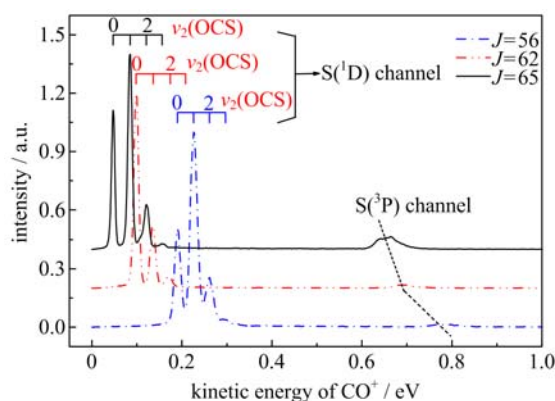


图 4 OCS 在 230 nm 附近解离生成 $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=0, J=56, 62, 65)$ 碎片的平动能分布

Fig. 4 Released kinetic energy distributions of the $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=0, J=56, 62, 65)$ fragment dissociated from OCS at ~ 230 nm

考虑到解离中 CO 碎片和 S 原子的平动能和动能分布应满足能量守恒和动量守恒,我们可以由此计算得到解离过程中释放的总平动能分布,结果见

表 1. 显然,速度聚焦图像的内环能量间距约为 530 cm^{-1} ,与 OCS 分子基态的弯曲振动频率 ν_2 (520 cm^{-1} [19])极为接近,因此内环(图 4 中低平动能分布的系列峰)来源于射流束中 OCS 分子基态的弯曲振动激发.当前的能量范围内,OCS 主要存在两个解离通道: $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^1\text{D})$ 和 $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^3\text{P})$,绝热解离能 D_0 分别是 4.279 eV 和 3.120 eV.

$$h\nu - D_0 - E_{\text{vib}}(\text{OCS}) - E_{\text{rot}}(\text{OCS}) = E_{\text{a.vib.}} = E_{\text{T}} + E_{\text{rot}}(\text{CO}) + E_{\text{vib}}(\text{CO}) \quad (1)$$

$$E_{\text{T}} = E_{\text{T}}(\text{CO}) + E_{\text{T}}(\text{S}) \quad (2)$$

其中, $E_{\text{vib}}(\text{OCS})$ 和 $E_{\text{rot}}(\text{OCS})$ 分别是 OCS 分子的初始振动能和转动能, $E_{\text{a.vib.}}$ 是解离的可资用能, $E_{\text{rot}}(\text{CO})$ 为 CO 碎片的转动能 $B_0 \cdot J \cdot (J+1)$, $E_{\text{vib}}(\text{CO})$ 为 CO 振动能 $h\omega_{\text{CO}}/2$, $E_{\text{T}}(\text{CO})$ 和 $E_{\text{T}}(\text{S})$ 分别是 CO 和 S 原子的平动能.考虑到射流冷却分子束中转动温度很低, $E_{\text{rot}}(\text{OCS})$ 忽略,这样我们可以直接标出图 4 中各峰的贡献来源,即内环对应不同振动态 ($\nu_2=0\sim 3$) 的 OCS 分子沿较高能量的 $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^1\text{D})$ 解离通道的断键产物,而外环则对应 $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^3\text{P})$ 解离通道.由于图像分辨与半径的非线性依赖关系,尽管外环图像应该同样包括不同初始振动态 OCS 分子解离的贡献,但是图 3 和图 4 中均无法清楚地观测到母体分子的振动态。

在线偏振光作用下,解离产物的速度相对光电场矢量方向的空间分布(即角度分布)应满足如下函数关系:

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (3)$$

式中, θ 为光电场矢量 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和碎片反冲速度 \boldsymbol{v} 之间的夹

表 1 OCS 在 230 nm 附近解离生成的 CO 碎片平动能分布标识

Tab. 1 Assignments of the released kinetic energy distribution of CO fragment dissociated from OCS at ~ 230 nm

λ /nm	J of $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0)$	Product channel	OCS(v_2)	$E_T(\text{CO})/\text{eV}$
229.907	56	$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^1\text{D})$	0	0.190
			1	0.226
			2	0.261
		$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^3\text{P})$	3	0.297
			0~3	~ 0.776
229.868	62	$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^1\text{D})$	0	0.098
			1	0.136
			2	0.174
		$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^3\text{P})$	3	0.208
			0~3	~ 0.695
229.847	65	$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^1\text{D})$	0	0.047
			1	0.085
			2	0.121
		$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^3\text{P})$	3	0.156
			0~3	~ 0.654

角, $P_2(\cos \theta)$ 为二阶 Legendre 多项式, β 为各向异性参数, 其取值范围在 $-1 \sim 2$. 通过拟合图 3 中各环强度随角度的分布关系, 我们得到了各产物通道的 β 值. 与图 3 显示趋势一致, β 值约为 1.3 ± 0.2 , 属于平行解离, 这意味着分子的解离速率较快, 其特征时间远短于分子的转动周期, 这与 Suzuki 和 Sato 的结果^[7-8] 基本一致.

此外, 通过积分图 4 中单重态和三重态产物通道的总强度, 我们可以得到 OCS 在 230 nm 附近解离的通道分支比, 如表 2 所示. 显然, 随着 CO 碎片的转动激发, $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^3\text{P})$ 通道所占比重越来越大. 考虑到信噪比的原因, 实验中我们未对全部的 J 值进行测量. 依表 2 所示趋势, 总的三重态解离通道占总解离过程的分支比约为 0.5%, 这远小于 Nan 等^[6] 在 222nm 附近解离 OCS 时得到 5% 的 $\text{S}(^3\text{P})$ 通道分支比. 考虑到这一比例严重依赖于 OCS 激发单重态与三重态耦合强度, 因此在 222 nm 这一更高能量下通道分支比大幅提升也是合理的.

表 2 OCS 在 230 nm 附近解离生成 $\text{S}(^3\text{P})$ 和 $\text{S}(^1\text{D})$ 原子的通道分支比Tab. 2 Branching ratios of the $\text{S}(^3\text{P})$ and $\text{S}(^1\text{D})$ fragment channels dissociated from OCS at ~ 230 nm

λ /nm	J of $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0)$	$\eta_i / (\eta_i + \eta_j)$
229.907	56	0.06%
229.868	62	0.18%
229.847	65	0.20%

2.4 OCS 在 230 nm 附近的解离机理

考虑到 OCS 分子的基态是单重态, 因此单重态

解离通道 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^1\text{D})$ 是其光激发后的跃迁允许通道. 如前所述, Suzuki 等认为这一通道主要是沿弯曲的排斥态 $2^1A'$ 发生, 同时在避免交叉的作用下通过非绝热跃迁回基态 X^1A' 继而解离, 从而形成双转动布居的 CO 碎片. 图 1 中高转动激发 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ 碎片主要来自前者, 而低转动的 CO 碎片则来自基态解离.

相对单重态解离通道而言, 三重态产物通道 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{S}(^3\text{P})$ 是自旋禁阻的过程, 因此这一通道的发生必然经历单重态与相近的三重态的耦合作用. Sugita 等^[9] 认为耦合发生在弯曲构型下的单重态 ($2^1A'$, $2^1A''$) 与相邻的三重态 ($3^3A'$ 或 $3^3A''$) 之间, 但并未明确量子态信息. 最近, Schmidt 等^[14-15] 计算出 OCS 最低的 4 个单重态和 4 个三重激发态的三维势能面, 以及 Franck-Condon 区域附近的跃迁偶极矩. 图 5 显示了单重态 A^1A' , B^1A'' 与三重态 a^3A' , b^3A'' , c^3A'' 和 d^3A' 沿解离坐标 (S 原子到 CO 质心处的距离) 和 Jacobi 角 γ 变化的势能曲线.

如图 5 所示的当前激发能下, 两单重态 A^1A' 和 B^1A'' 来自线性 $^1\Delta$ 态的去简并, 均可直接激发, 且两态沿解离坐标和 Jacobi 角能量变化非常接近, 激发过程伴随线性的 OCS 分子向弯曲构型的明显转变. Schmidt 等^[14-15] 的计算结果表明, 在 Franck-Condon 区域附近 $A^1A' \leftarrow X^1A'$ 的跃迁截面 ($1.73 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) 远大于 $B^1A'' \leftarrow X^1A'$ ($1.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$). 因此 230 nm 光作用时, OCS 分子主要被激发至 A^1A' 态, 相应的

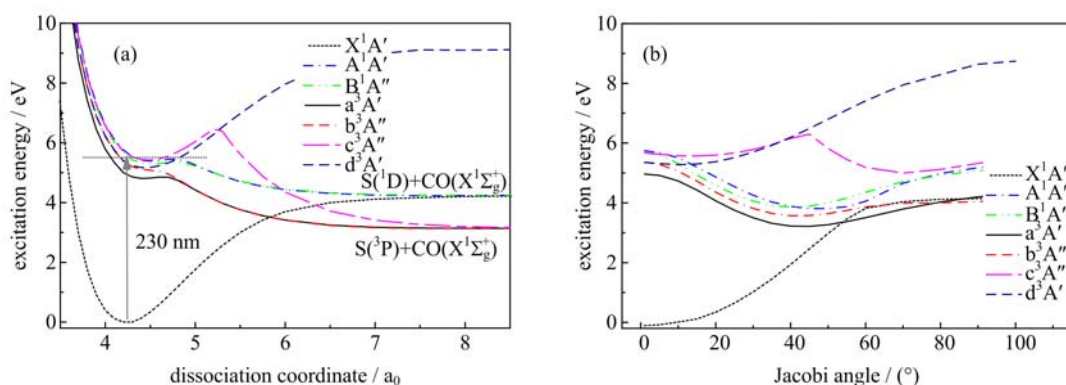


图 5 OCS 分子的低电子激发态沿解离坐标(a)和雅克比角(b)变化的势能曲线^[14-15]

Fig. 5 The potential energy curves of the lower electronic states of OCS along with dissociation coordinate (a) and Jacobi angle (b)^[14-15]

单重态解离也应该主要来自于该态的绝热解离,这与 Suzuki 等^[8]的计算结果完全一致.由于解离时分子构型为弯曲状态,生成的 CO 碎片转动激发较明显.此外, A^1A' 态还可以通过振动耦合的内转换(internal conversion)至基态 X^1A' 的高振动能级,进而沿线性的基态解离得到低转动激发的 CO 碎片,从而导致图 1 中观测到的双转动布居.

对于自旋禁阻的跃迁而言,在 230 nm 光辐射下共有 4 个能量允许的三重态 a^3A' , b^3A'' , c^3A'' 和 d^3A' 存在.由于 d^3A' 是束缚态,因此实验观测到的三重态通道产物 $CO(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^3P)$, 其来源必然经由 A^1A' 态旋轨耦合至 a^3A' , b^3A'' 和 c^3A'' 态等三重态进而解离. Schmidt 等^[14-15] 计算得到了 a^3A' , b^3A'' 和 c^3A'' 态在 Franck-Condon 区域的吸收截面分别为 0.000 292, 0.009 06, 0.129, 相对与 A^1A' 态的吸收截面之比分别为 0.000 17, 0.005 和 0.075. 考虑到这一比值应与实验中观测到的三重态产物和单重态产物的通道分支比($\sim 0.5\%$)基本一致,我们认为 b^3A'' 态应该是与 A^1A' 态发生旋轨耦合的主要三重态.如图 5(a)所示, b^3A'' 态沿解离坐标近似排斥态,一旦生成 OCS(b^3A'') 即可以迅速解离为 $CO(X^1\Sigma_g^+)$ 和 $S(^3P)$ 碎片,这与我们当前的实验观测结果一致.此外,如前所述, $S(^3P)$ 通道的分支比随 CO 碎片转动激发而增大,这意味着 OCS 的弯曲激发更有利于 b^3A'' 与 A^1A' 态的旋轨耦合,从而生成更高转动激发的 CO 碎片.

2.5 解离过程中可资用能的分配

如上所述,三重态和单重态两个解离通道所对应的解离机理显著不同.我们知道,三原子分子的快

速解离极可能按照经典的反冲模型(impulsive mode)发生,即氧原子在 C—S 键断裂时作为旁观者,CO 键长基本不变,之后在断键的反冲动量作用下,富余能量迅速在 CO 碎片的振动和转动自由度上分配.此时,解离碎片的平动能 $\langle E_T \rangle$ 分配比 f_T 可由下式计算:

$$f_T = \frac{\langle E_T \rangle}{E_{\text{av.}}} = \frac{\mu_{\text{C-S}}}{\mu_{\text{CO-S}}} = 0.585 \quad (4)$$

式中, $\mu_{\text{C-S}}$ 和 $\mu_{\text{CO-S}}$ 分别是 C 和 S 原子的折合质量、CO 和 S 原子的折合质量.由于 OCS 在 230 nm 附近生成的 CO 碎片无振动激发,因此 CO 碎片富余的内能主要布居在转动自由度上.

在解离过程中,可资用能在各自由度的分配由转矩 F 决定,而转矩 F 则主要依赖于势能 V 随键长和键角的变化趋势决定,如式(5)所示^[20]:

$$F = -\frac{\partial V}{\partial \gamma} = -\frac{\partial V}{\partial R_{\text{AB}}} \frac{\partial R_{\text{AB}}}{\partial \gamma} - \frac{\partial V}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \gamma} \quad (5)$$

式中, R_{AB} 是断裂键的键长, γ 是 Jacobi 角, θ 是键角;两项分别反映了势能随键长和键角的变化趋势对转矩大小的影响.当势能随着键角的变化很小时,第 2 项可忽略,即为经典的反冲模型.

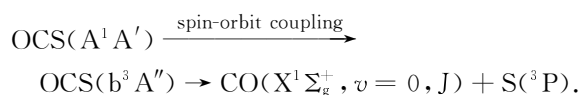
表 3 列出了当前实验测量的单重态解离通道和三重态解离通道的能量分配状况.在 $CO(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^1D)$ 的单重态解离通道中, f_T 分别是 31.4% ($J=56$), 16.1% ($J=62$) 和 7.9% ($J=65$), 远小于反冲模型预测的结果 ($\mu_{\text{C-S}}/\mu_{\text{CO-S}} = 58.5\%$).因此, OCS 在 A^1A' 态的绝热解离过程中,其势能必然随键角的变化而有明显变化,导致式(5)中的第 2 项贡献不可忽略,这与 Suzuki 等^[8]的结论一致.

表 3 OCS 在 230 nm 附近沿单重态和三重态通道解离的能量分配

Tab. 3 Energy distribution in dissociation of OCS along the singlet and triplet channels at ~230 nm

	channel	$E_{\text{ava.}}/eV$	$E_{\text{rot.}}/eV$	$\langle E_T \rangle / eV$	f_T
J=56	$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^1D)$	1.114	0.764	0.350	0.314
	$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^3P)$	2.273	0.764	1.509	0.664
J=62	$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^1D)$	1.115	0.935	0.180	0.161
	$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^3P)$	2.274	0.935	1.339	0.589
J=65	$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^1D)$	1.115	1.027	0.088	0.079
	$\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^3P)$	2.274	1.027	1.247	0.548

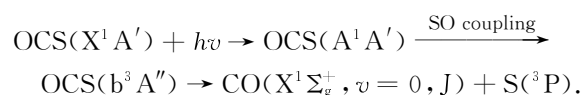
在 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^3P)$ 的三重态解离通道中, f_T 约为 60%, 非常接近反冲模型预测的结果. 这样, 式(5)中第 2 项 $(\partial V/\partial \theta) \cdot (\partial \theta/\partial \gamma)$ 几乎为零, 即解离时势能基本不随 Jacobi 角 γ 变化. Schmidt 等^[14-15] 的计算证实, 在 γ 超过 40° 附近, b^3A'' 态的势能几乎不发生变化, 这与前述的解离过程中主要三重态的结论吻合. 由此, 我们可以确认 OCS 在 230 nm 附近解离生成 $S(^3P)$ 的途径为



3 结论

本实验运用共振增强多光子电离技术探测 230nm 附近氧硫化碳解离产生的 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ 碎片, 得到了产物 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0, J=42\sim 65)$ 的 $(2+1)$ REMPI 谱. 产物 CO 碎片显示了近双钟形的转动布居, 分别在 $J=51$ 和 $J=62$ 处存在极大值, 与前人结果相同. 通过对不同转动激发的 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ 成像发现, 从 $J=56$ 开始出现三重态通道 $S(^3P) + \text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0)$. 随着 $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+)$ 转动激发的增加, 三重态在自身 J 中所占的比例逐渐增大. 通过对离子速度聚焦影像中不同半径的离子信号强度积分, 我们得到了解离过程中释放的平动能分布, 其中三重态产物通道释放的总平动能与可资用能的比例 f_T 约为 60%, 这与经典反冲模型预测值 58.5% 非常相近, 因此氧硫化碳在 230 nm 处沿三重态通道解离的动力学过程可近似用反冲模型来描述. 此外, 我们通过对三重态产物通道影像的角分布拟合得到了其各向异性参数 β 远大于 0, 这表明氧硫化碳在 230 nm 附近的解离为平行解离. 通过对 CO 碎片离子的单重态和三重态通道的布居强度积分, 我们获得了各通道的总强度, 由此得到两解离通道的分支比. 随着 CO 碎片的转动激发, $\text{CO}(X^1\Sigma_g^+, v=0) + S(^3P)$ 通道所占比重逐渐增大. 在 230 nm 附

近, 总的三重态解离通道的分支比约为 0.5%, 与最近 Schmidt 等计算得到的 b^3A'' 态在 Franck-Condon 区域的吸收截面比基本一致, 因此我们认为这一三重态解离通道的发生基本沿 b^3A'' 态进行, 这与其平行解离的特征也完全一致. 综上所述, OCS 在 230 nm 附近光解离生成三重态 $S(^3P)$ 的途径主要为



参考文献 (References)

- [1] Rabalais J W, McDonald J M, Scherr V, et al. Electronic spectroscopy of isoelectronic molecules. II. Linear triatomic groupings containing sixteen valence electrons [J]. Chemical Reviews, 1971, 71(1): 73-108.
- [2] Mulliken R S. The lower excited states of some simple molecules [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1958, 36(1): 10-23.
- [3] Breckenridge W H, Taube H. Ultraviolet absorption spectrum of carbonyl sulfide [J]. Journal of Chemical Physics, 1970, 52(4): 1713-1715.
- [4] Locker J R, Burkholder J B, Bair E J, et al. Thermally excited vibrational components of the $A^{\leftarrow 1}\Sigma^+$ system of OCS [J]. Journal of Physical Chemistry, 1983, 87(11): 1864-1868.
- [5] Joens J A, Bair E J. Formation of vibrationally excited CO^+ in OCS photolysis [J]. Journal of Physical Chemistry, 1984, 88(24): 6009-6014.
- [6] Nan G, Burak I, Houston P L. Photodissociation of OCS at 222 nm. The triplet channel [J]. Chemical Physics Letters, 1993, 209(4): 383-389.
- [7] Sato Y, Matsumi Y, Kawasaki M, et al. Ion imaging of the photodissociation of OCS near 217 and 230 nm [J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(44): 16307-16314.
- [8] Suzuki T, Katayanagi H, Nanbu S, et al. Nonadiabatic bending dissociation in 16 valence electron system OCS [J]. Journal of Chemical Physics, 1998,

- 109(14): 5 778-5 794.
- [9] Sugita A, Mashino M, Kawasaki M, et al. Effect of molecular bending on the photodissociation of OCS [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(16): 7 095-7 101.
- [10] van den Brom A J, Rakitzis T P, van Heyst J, et al. State-to-state photodissociation of OCS ($v = 0, 1 | JIM$). I. The angular recoil distribution of CO ($X^1\Sigma^+; v=0 | J$) [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(9): 4 255-4 263.
- [11] Katayanagi H, Suzuki T. Non-adiabatic bending dissociation of OCS: The effect of bending excitation on the transition probability [J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 360(1/2): 104-110.
- [12] Schinke R. Semiclassical analysis of rotational distributions in scattering and photodissociation [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(9): 1 742-1 751.
- [13] Sivakumar N, Hall G E, Houston P L, et al. State-resolved photodissociation of OCS monomers and clusters [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1988, 88(6): 3 692-3 708.
- [14] Schmidt J A, Johnson M S, McBane G C, et al. Communication: Multi-state analysis of the OCS ultraviolet absorption including vibrational structure [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(13): 131101; doi: 10.1063/1.3701699.
- [15] Schmidt J A, Johnson M S, McBane G C, et al. The ultraviolet spectrum of OCS from first principles: Electronic transitions, vibrational structure and temperature dependence [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(5): 054313; doi: 10.1063/1.4739756.
- [16] Gebhardt C R, Rakitzis T P, Samartzis P C, et al. Slice imaging: A new approach to ion imaging and velocity mapping [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(10): 3 848-3 853.
- [17] Tang X F, Zhou X G, Niu M L, et al. A threshold photoelectron-photoion coincidence spectrometer with double velocity imaging using synchrotron radiation [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2009, 80(11): 113101; doi: 10.1063/1.3250872.
- [18] Tang Xiaofeng, Zhou Xiaoguo, Niu Mingli, et al. Initial applications of threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging technique [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2011, 41(5): 399-407.
唐晓峰, 周晓国, 牛铭理, 等. 阈值光电子-光离子符合速度成像技术的初步应用 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2011, 41(5): 399-407.
- [19] Bartmess J E. NIST Chemistry WebBook [DB/OL]. [2005-01-10]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [20] Schinke R. *Photodissociation Dynamics* [M]. New York: Cambridge University Press, 1993: 236-249.