

CS₂ 分子 Penning 电离的 流动余辉光谱测量*

徐 雷 王培南 陈凌冰 李富铭
(复旦大学物理系, 上海 200433)

提 要

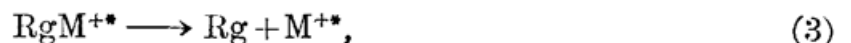
用 PIOS(Penning Ionization Optical Spectroscopy)方法首次观察到 470~490 nm 间 CS⁺(A-X)13-2、14-3 的发射带, 发现此发射带偏重于在 Ne/CS₂ 中产生。这些谱带的产生可用二次碰撞模型加以解释。

关键词 CS₂, 流动余辉光谱。

1 引 言

鉴于人们对离化分子的内部结构的了解远不如中性分子那么多, 离化分子正成为分子光谱学工作者的研究热点, 而利用亚稳态惰性气体的高内能与样品分子进行能量交换实现分子的 Penning 电离是获得离化分子基态及激发态布居的十分有效的方法^[1]。目前利用这一方法研究的对象既有最简单的分子如 N₂^[1]、CO₂^[2] 等, 也有复杂的有机分子^[3]。

Penning 电离光谱(以下简称 PIOS)主要是用放电(微波放电、直流放电等)方法将流经放电管的惰性气体(Ne、He 等)激发以获得大量处于亚稳态的 Ne*、He*(以下用 * 表示原子、分子激发态)等原子及 He⁺、He₂⁺ 等离子, 这些惰性气体的亚稳态具有很长的能级寿命, 因而可以很容易地通过放电管进入作用区与从另一喷口射出的样品分子发生碰撞而使之电离。具体的动力学过程为^[4]:



式中 Rg 代表惰性气体原子, M 代表样品分子。由(4)式可见, 当处于激发态的离化分子辐射弛豫回到基态时会发出荧光(称作余辉 afterglow)。通过分析余辉光谱, 可以得到诸如离化分子的分子常数、键长、对称性等非常重要的参数。

本文将介绍利用 PIOS 方法进行的 CS₂ 离化分子的光谱测量分析工作, 具体给出放电电流对反应产物的影响。首次报道在 470~490 nm 间发现的自由基离子 CS⁺(A-X) 跃迁的带光谱。

CS₂ 的 PIOS 研究早在 1976 年就已开始^[5]。在研究中, 人们发现 He*、Ne* 在将 CS₂ 电

离的同时,一部分 CS₂ 被进而解离成 CS⁺, 并且观察到 CS⁺(A—X) 的跃迁主要在 510~900 nm 范围而 CS₂⁺(A—X) 谱则集中于 460~510 nm 之间. 另外, 还在电子轰击激发 CS₂、常温 He⁺/OCS, CS₂ 解离电荷转移反应及 He(2³S)/CS PIOS 等实验中观察到 CS⁺(A—X) 的发射谱^[6-8]. 1980 年, Yenchu 等^[9] 分析了 He/CS₂ 体系中的 PIOS 后指出, CS⁺(A)、CS⁺(B) 的布居主要是因为放电产物中的 He⁺、He₂⁺ 等离子成份的作用而产生.

需要指出的是人们在以前研究 He/N₂ 的 PIOS 谱时发现, 氮的亚稳态 He(³P) 及离子态 He⁺、He₂⁺ 都对 N₂ 的离化有贡献. 但离子所造成的分子离化态 N₂⁺(B, v'=0) 的转动温度远高于中性氮亚稳态的作用^[10~11]. 我们也曾在实验中观察到惰性气体离子态的参与对 N₂⁺(B, v'=0) 转动温度的影响, 并发现这些惰性气体离子在放电产物中的比例随着放电电流的增加而大幅度增加, 因此在这里我们有兴趣考察当采用比文献报道大得多的放电电流时, 是否会观察到 CS⁺(A—X) 高振动能级的布居.

2 实验装置

图 1 是实验装置的方框图. 惰性气体是纯度分别为 99.99% 的氦气和 99.999% 的氖气, 气体经过减压阀和针阀后进入放电管. 采用直流空心阴极放电后, 含有放电产物离子和亚稳态原子的气体通过约 5 mm 的喷口进入作用区. 样品分子(CS₂) 由另一管道进入. 液体二硫化碳放入烧瓶密封后用液氮冷阱纯化处理, 其饱和蒸气压在 20°C 时约为 10⁴ Pa.

整个系统用一台 500 l/min 抽速的机械泵抽气以保证作用区样品条件稳定. 实验中, 作用区内惰性气体气压为 10² Pa, 样品分压约 10 Pa.

PIOS 余辉经透镜聚焦后进入 Jobin Yvon 公司的 1 米 U-1000 双单色仪. 单色仪的出射光由 RCA C31034 光电倍增管、EG&G 公司的单光子计数器接收后在记录仪上记录信号强度一般在 100 计数/秒至 1000 计数/秒之间, 暗噪声控制在 20 计数/秒以下. 实验中单色仪的最高分辨率为 0.02 nm.

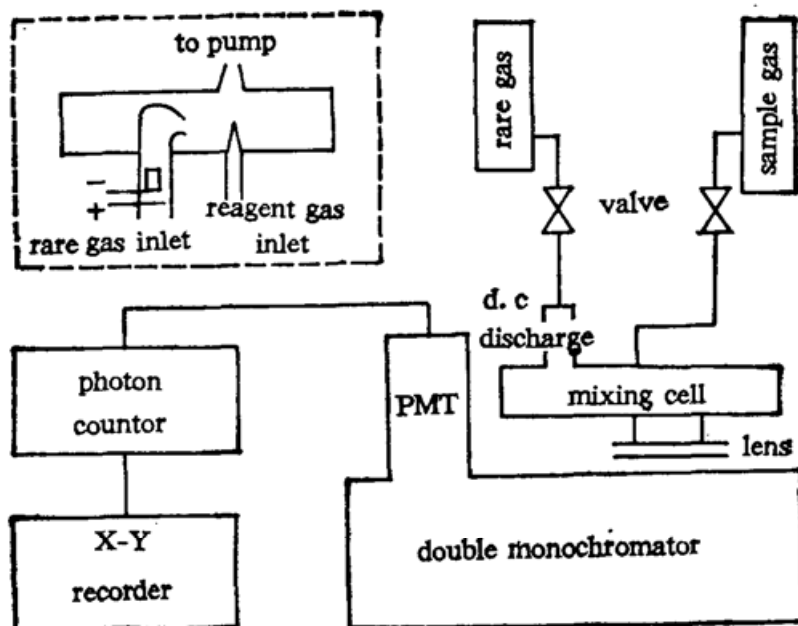


Fig. 1 Block diagram of experimental setup. The structure of reaction cell is drawn in the small box

3 实验结果和讨论

图 2 是在 30 mA 的放电电流下 Ne/CS₂(a) 及 He/CS₂(b) 体系的 PIOS. 对 He/CS₂ 体系, 470~500 nm 内的余辉光谱与文献报道^[9] 的 CS₂⁺(A—X) 谱十分吻合, 而 (a) 与 (b) 相比, 显然在约 472 和 484 nm 处各多出一个带结构. 图 3 是在较高分辨率下观察到的光谱图的一部分. 可以看出, CS₂⁺(A—X) 的 O₀⁰ 带(473.5 nm, 图 3(a)) 的转动结构不可分辨, 而

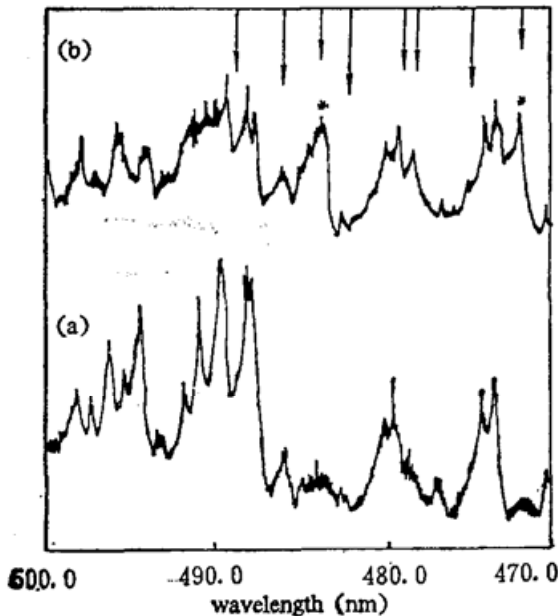


Fig. 2 Emission spectra of (a) He-CS₂ and (b) Ne-CS₂ system. Emission peaks in (b) correspond to CS₂⁺(A—X) transitions. Arrows in (b) indicate the predicted (see table 1) positions of CS⁺(A—X), the bands at 471.7(13-2) and 483.7 nm (14-3) were labeled with*

472 nm 处的未知带则有明显的转动结构, 且它的谱线强度非常强, 以致于将 CS₂⁺(A—X) 的 O₀⁰ 带覆盖(图 3(b)). 484 nm 处的带结构与 472 nm 处的十分类似. 所以有理由相信这两处谱带源于一个较 CS₂ 分子为小的分子, 因为小分子通常具有大的转动常数, 其转动结构更易分辨. 可能的分子是 CS、CS⁺、C₂、C₂⁺、S₂、S₂⁺ 等双原分子. 根据已有的资料, CS(A—X)、CS(B—A) 的谱线波长均远离我们所关心的区域^[9], C₂、S₂ 等虽然谱带覆盖范围很广, 但它们的转动常数^[12] 与实验发现的未知带的转动常数(约 1 cm⁻¹) 不相附合, 而后者却与 CS⁺ 的转动常数非常接近, 所以认为这一未知产物应是 CS⁺.

1978 年 Gauyacq 等^[8] 首次给出了 CS⁺(A—X) 跃迁的 Deslandres 图. 但他们利用电子轰击获得 CS⁺ 的实验结果只给出 $v' \leq 6$ 的振动态布居. 1976 年, Coxon^[5] 等人用 He/CS₂ PIOS 方法获得的 CS⁺(A) 态的最高振动态布居是 $v' = 9$, 用的是小电流放电 (~1 mA), 据前面提到的 Yenchu 等

人的分析, CS⁺ 主要由 He⁺、He₂⁺ 等离子产生, 在直流空心阴极放电中, 离子的浓度与放电电流的大小有很密切的关系, 同时离子成分有可能造成离化分子高振转能级的布居, Coxon 等人的工作条件显然不利于高振动态的 CS⁺ 的产生.

用 Guayacq 等给出的 CS⁺ 的分子常数来推算 CS⁺(A—X) 在 470~490 nm 范围内可能产生的跃迁, 得到表 1 所示的结果. 表中第 4 列标出的是实验中新观察到的两个振动带的带头波长. 可以看到它们与 CS⁺(A—X) 13-2、14-3 的带源(band origin) 非常接近. 这段范围中其它的 CS⁺(A—X) 振动带因与 CS₂⁺(A—X) 的谱相交叠而不能很好地分辨.

将未知谱带标识为 CS⁺(A—X) 13-2、14-3 跃迁的可靠性还可通过与 510~590 nm 间已知的 CS⁺(A—X) 发射谱的强度比较中看出. 图 4 是在相同实验条件下获得的结果. (c)~(e) 分别是 8-0、9-1、7-0 的发射谱, 这些振动带已在文献中被标识过^[5]. (a)、(b) 与这些谱带基本类似, 并且从 (e) 到 (a) 谱线强度并没有明显的下降, 说明在本实验条件下 CS⁺(A) 的振动温度很高.

OS(B—A) 及 CS⁺(B—A) 的发射谱出现在 400~420 nm 范围内是已成定论的事实^[9]. 这一定论可以被用来间接证明 CS⁺(B)、CS⁺(A) 态存在的合理性. 图 5 是得到的谱图. 但与文献报道不同的是, 本文的实验结果表明 Ne/CS₂ 系统的 CS⁺(A—X) 强度比 He/CS₂ 大得多. 注意到前面提到的 CS⁺(A—X) 新发现的谱带 13-2、14-3 也只在 Ne/CS₂ 中被明显地观察到, 可以认为这一现象的出现不是偶然的. 不论是 He(2³S₀) 还是 He⁺、He₂⁺, 其能量都要比相应的 Ne 能级能量要高. 因此, 从能量的角度无法解释为何 CS⁺(A、B) 偏重于在 Ne/CS₂ 体系中. 较为可能的一种机理是 Ne*—CS₂ 之间有比 He*—CS₂ 大得多的能量转移截面, 或者说 Ne*—CS₂ 存在近共振能量转移. 注意到 Ne(³P_{0,2}) 与 CS₂(O, D) 的能量十分接近, 而后者是已知的预解离电子态^[13], 本文将 CS⁺(A, B) 态的产生归结为以下的动力学过程:

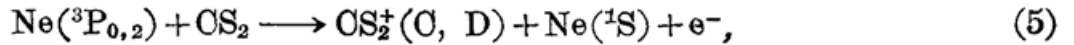


Table 1 Band origin wavelength and observed band head of A²Π_{1/2}—X²Σ⁺ system of CS⁺

Band origin (nm)	² Π _{3/2} — ² Σ ⁺ (v', v'')	² Π _{1/2} — ² Σ ⁺ (v', v'')	Obs. band head (nm)
488.5	(9, 0)		
486.6		(11, 1)	
483.3	(14, 3)		483.7
479.6	(11, 1)		
478.6		(13, 2)	
475.1		(10, 0)	
471.9	(13, 2)		471.7

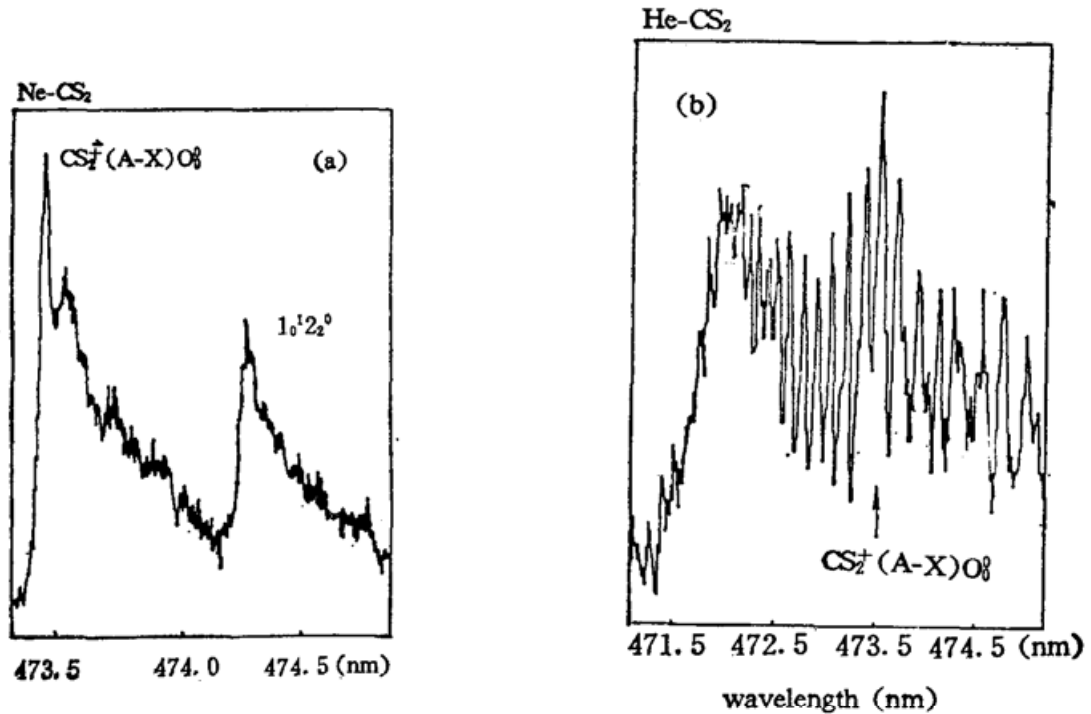


Fig. 3 High resolution emission spectra of (a) Ne-CS₂ and (b) He-CS₂ systems. Rotational structure of CS⁺(A—X)13-2 band was resolved well in (A). Band head position of CS⁺(A—X) was marked. In wavelength region above 473.5 nm the rotationally resolved CS⁺ band is overlapped with unresolved CS₂⁺ band

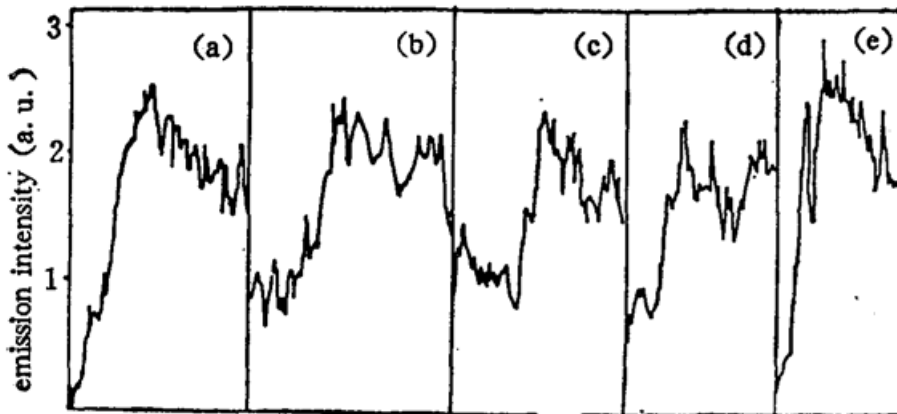


Fig. 4 Intensity comparison of $CS^+(A-X)$ bands (a) 13-2 at 472nm (b) 14-3 at 484nm (c) 8-0 at 518nm (d) 9-1 at 531nm (e) 7-0 at 544nm. Assignments of (c)-(e) are taken from ref. 5

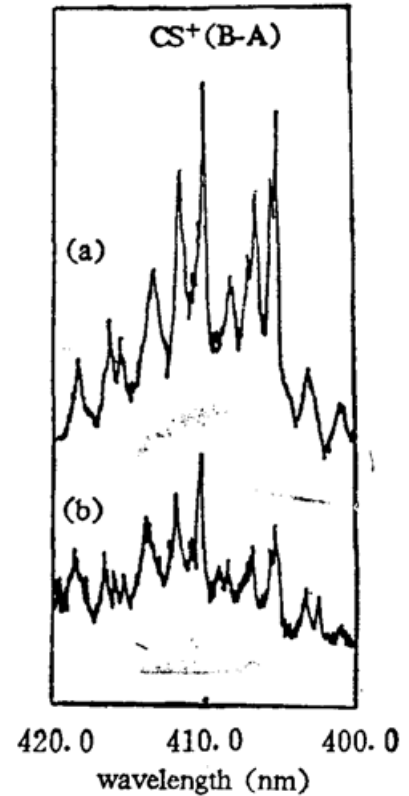
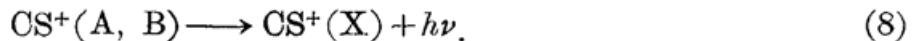
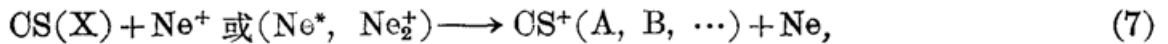
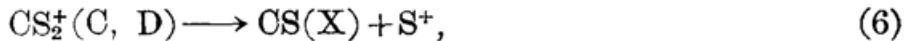


Fig. 5 $CS^+(A-X)$ emission in (a) Ne- CS_2 and (b) He- CS_2 systems observed between 400~420 nm



其中过程(7)中,我们认为 Ne^+ 、 Ne_2^+ 等离子成分对反应的贡献大于中性亚稳态原子.这是因为在大电流的实验条件下,获得了 $CS^+(A)$ 的高振动态 $v'=13$ 的布居.

在以上的动力学过程中,实际上已引入了二次电子碰撞的假定.这一假定的前题是一次碰撞产生的 $CS_2^+(C, D)$ 态解离后只能得到 $CS^+(X)$, 无法获得 $CS^+(A, B)$. 如果认为 $CS^+(A, B)$ 主要由 He^+ 、 Ne^+ 等离子产生,由于 He^+ 、 Ne^+ 时样远离 $CS^+(A)$, 共振条件在这里不适用,仍然无法解释 $CS^+(A-X)$ 会在 Ne/CS_2 中得到增强.

在现有的实验条件下,考虑到作用区的压强为 10^2 Pa, 碰撞的时间间隔约是 $0.1 \mu s$, 而分子被泵抽离作用区的时间大于 $1 ms$. 显然在这段时间内分子有足够的机会与惰性气体再次碰撞.

4 结 论

本文研究了 He/CS_2 、 Ne/CS_2 体系的 PIOS 谱,发现在大电流下 ($I=30 mA$), Ne/CS_2 体系中有显著的 $CS^+(A, B)$ 态的布居. 这一现象可用 $Ne-CS_2$ 的近共振能量转移及二次碰撞假定加以解释. 在约 472 及 483.7 nm 处新发现的两个谱带被标识为 $CS^+(A-X)$ 13-2、14-3 的跃迁.

参 考 文 献

- [1] D. W. Setser, *Reactive intermediates in the gas phase*. ed. D. W. Setser. New Yoak: Academi Press, 1979: 151~231
- [2] H. Obase, M. Tsuji, Y. Nishimura, N₂⁺(B-X) emission produced from the thermal-energy charge-transfer reaction of Ne₂⁺ with N₂ molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105** (2): 214~217
- [3] M. Endoh, M. Tsuji, Y. Nishimura, Optical study of the H₂⁺+CO₂ charge-transfer reaction at thermal energy. *Chem. Phys.*, 1983, **82** (1, 2): 67~73
- [4] M. Tsuji, J. P. Maier, Optical spectroscopic study of reactions of X+C≡C+X (X=H, OH₃, C₂H₅) in rare gas afterglows. *Chem. Phys.*, 1985, **97** (2, 3): 397~409.
- [5] J. A. Coxon, P. J. Marcoux, D. W. Setser, Intensity and wavelength measurements for the CS⁺(A²Π-X²Σ⁺) and CS(A¹Π-X¹Σ⁺) band systems excited by the reaction of metastable He(2³S) with CS₂. *Chem. Phys.*, 1976, **17** (3): 403~415
- [6] D. Gauyacq, and M. Horani. The electronic spectrum of the CS⁺ molecular ion: rotational analysis and perturbation effects in the A²Π₄-X²Σ⁺ transition. *Can. J. Phys.*, 1978, **56** (5): 587~600.
- [7] M. Tsuji, M. Matsuo, Y. Nishimura. Emission spectrum of carbonyl sulfide in a Helium afterglow. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1980, **34** (2): 273~286
- [8] M. Tsuji, H. Obase, M. Matsuo *et al.*, CS⁺(B²Σ⁺-A²Π₄) emission produced from dissociative charge-transfer reactions of He⁺ with CS₂ and OCS at thermal energy. *Chem. Phys.*, 1980, **50** (2): 195~207
- [9] Andrew J. Yench, Konrad T. Wu, Energy transfer processes in reactions of He (2³S) and Ne(2³P_{0,2}) with CS₂. *Chem. Phys.*, 1980, **49** (1): 127~137
- [10] M. Endoh, M. Tsuji, Y. Nishimura, Thermal energy charge-transfer reactions: He₂⁺ with N₂ and CO. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79** (11): 5368~5375
- [11] H. Obase, M. Tsuji, CS₂⁺(A⁺-X⁺) emission produced from the charge-transfer reaction of Ar₂⁺ with CS₂ in the Ar afterglow, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **109** (1): 35~40
- [12] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure IV Constants of diatomic molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979, 114, 562
- [13] J. P. Maier, Approaches to spectroscopic characterization of cations. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1991, **104** (1): 1~22

Spectra of ionized CS₂ in Penning ionization flowing afterglow

XU LEI WANG PEINAN CHENG LINBING LI FUMING

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 21 October 1991; revised 27 January 1992)

Abstract

PIOS (penning ionization optical spectroscopy) method was used to investigate structure of ionized CS₂. Emission of CS⁺(A²Π₄→X²Σ⁺) 13-2 and 14-3 bands in CS₂/He and OS₂/Ne penning ionization flowing afterglow was observed in the wavelength region between 470~490 nm when high discharge current was used. Experimental result showed that the above emission was preferential in CS₂/Ne system. Secondary collision was assumed as the reason of the emerging of these emission.

Key words CS₂, flowing afterglow spectroscopy.