

# 410~373 nm 激光作用下四甲基硅的多光子电离与解离

施德恒\* 陆庆正 孔繁敖\*\* 余枝广 马兴孝

(中国科技大学近代化学系, 合肥 230026)

**摘要** 利用平行板电极装置测定了四甲基硅于某些波长点处的激光光强指数, 讨论了多光子电离 (MPI) 谱中某些谱线的归属。通过对飞行时间 (TOF) 质谱峰宽的分析并结合质谱实验结果, 讨论了该分子可能的 MPI 过程, 得到了较高能量下  $\text{Si}^+$  的产生仍以中性碎片的解离——硅原子的电离为主, 而  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$  ( $n = 1 \sim 3$ ) 的形成则以中性碎片的自电离为主的结论。

**关键词** 四甲基硅, 多光子过程, A 类化学行为, B 类光化学行为, 质谱峰宽

## 1 引 言

由脉冲激光与分子相互作用产生的多光子过程所引起的分子 MPI 是近二十年来十分活跃的研究领域, 已成为研究多原子分子的一种重要方法<sup>[1,2]</sup>。研究中常采用的, 一是用平行板电极装置测定 MPI 的离子流谱, 二是用脉冲分子束与 TOF 质谱技术相结合测定离子的质量分布。由于分子束中不发生碰撞, 有利于观察 MPI 的初级过程产物, 且一次激光脉冲照射即可得到所有产物的质量分布信息, 故尤其引人注目。

本文报道利用上述平行板电极装置及 TOF 质谱技术对不同激光能量下  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  分子的 MPI 进一步研究的结果。

## 2 实 验

测定四甲基硅 MPI 光谱及 TOF 质谱的实验装置在我们以前的论文<sup>[3,4]</sup>中已有描述。光源是准分子 (308 nm) 泵浦的染料激光 (FL2002 及 FL3002, Lambda Physik)。测定 MPI 光谱时的脉冲能量在 0.8~1.8 mJ 之间, 测定 TOF 质谱时的脉冲能量在 0.6~2.6 mJ 之间。激光束用  $f = 5 \text{ cm}$  的石英透镜聚焦进入平行板电极装置或 TOF 质谱仪的电离室。

测定四甲基硅 MPI 激光光强指数的实验装置如图 1 所示。光强的改变是通过更换光路中的衰减片来实现的。这里, 使用信号平均器 (EG&G, 4203) 记录单次 MPI 离子信号强度, 用能量

\* 现在空军第一航空学院基础部, 信阳 464000。

\*\* 现在中国科学院化学研究所, 北京 100080。

收稿日期: 1994 年 4 月 1 日

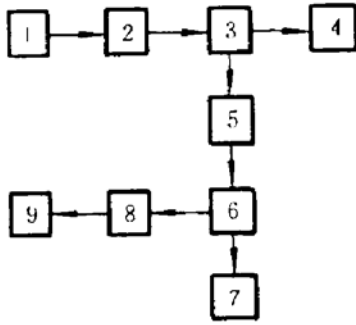


Fig. 1 Schematic diagram of measuring the laser power dependence of tetramethylsilane

1; XeCl excimer laser; 2; dye laser; 3; quartz reflection mirror; 4; photoelectric transformation apparatus; 5; quartz focusing lens; 6; parallel plate ionization cell; 7; energy metre; 8; current amplifier; 9; signal averager

计(Laser Precision Rj-7100型)在电极装置出光口处监测激光能量,用石英全反镜的部分杂散光经光电转换后去同步触发信号平均器。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 可见区 MPI 光谱与 TOF 质谱

在我们不久前的工作<sup>[3]</sup>中,报道了在 410~392 nm 波段内用平行板电极记录到的 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>的 MPI 光谱,共得到 12 条跃迁谱峰,除 400.2 及 394.3 nm 两处外,其余均可归属于硅原子的(2+1)电离<sup>[3]</sup>。在这个波段,还报道了该分子在 398.83, 396.04, 395.20 及 393.20 nm 等波长处的 TOF 质谱<sup>[3,5]</sup>。据此提出了这个分子 MPI 的可能机理,即在较低能量下可能以 B 类光化学行为为主<sup>[3]</sup>,在较高能量下可能以 A 类光化学行为及中性碎片的自电离行为为主<sup>[5]</sup>的结论。

下面对实验记录到在 410~404 nm 波段内的 MPI 谱<sup>[3]</sup>作进一步的分析。为此首先计算出每个共振峰的面积作为其强度;其次,把谱线  $4^3P_2 \leftarrow 3^3P_2$  的强度取为 1,其他按比例换算,便得到  $4^3P_{J'} \leftarrow 3^3P_{J''}$  ( $J', J'' = 0, 1, 2$ ) 各谱峰的相对跃迁谱线强度的分布,进而得出由 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>多光子解离产生的 Si( $3^3P_{J'}$ ) ( $J' = 2, 1, 0$ ) 态的硅原子按 Si( $3^3P_2$ ): Si( $3^3P_1$ ): Si( $3^3P_0$ )  $\simeq 5:3:1$  分布,这与 Brewer 对硅原子谱线跃迁几率的计算结果<sup>[6]</sup>基本一致。再结合较低能量下 TOF 质谱中只检测到了 Si<sup>+</sup> 等离子体的实验事实,可以肯定,在较低能量的激光作用下 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>的 MPI 机理主要为 B 类光化学行为。

#### 3.2 UV MPI 光谱与 TOF 质谱

我们还报道过 383~373 nm 内这个分子的 MPI 光谱<sup>[4]</sup>,共得到 7 条共振峰,但只有三条可归属于硅原子的(2+1)电离。同时我们也报道了该分子在 388.28, 380.95, 378.56 及 375.10 nm 等处的 TOF 质谱<sup>[4,5]</sup>,得到的 MPI 机理与可见区的基本相同。

在相同的实验条件下于 388.4 nm 处,检测到了与不同激光能量相对应的 TOF 质谱,如图 2 所示。实验过程中发现,随着激光能量的增加, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> 几乎依次出现,且各离子信号的强度之间没有明显的依赖关系。由图 2 还可以看到, Si<sup>+</sup>, Si(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> 等离子体的质谱峰宽均在 0.1~0.15  $\mu$ s 之间。参照文献<sup>[3~5]</sup>,我们还发现,较高能量与较低能量下在不同波长点处得到的 Si<sup>+</sup> 等的质谱峰型(均为锐结构)及峰宽(均在 0.1~0.15  $\mu$ s 之间)也都基本相同。

当 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>样品的蒸气压力为 40 Pa 时,我们测量了 394.3, 377.6 及 373.8 nm 等处的离子信号强度随激光光强的变化关系,最小二乘法拟合后得到的光强指数分别为 2.3, 2.2 和 2.1,相关系数分别为 0.96, 0.98 和 0.98。说明在这些波长点处可能存在双光子或三光子共振。

下面根据测得的光强指数及 TOF 质谱结果,对文献[3,4]报道的几条未归属谱线作些分析。首先,由碳原子共振跃迁产生这些谱线的可能性较小。这一方面是因为在  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  的 MPI 过程中,最先打断的是 Si—C 键,然后才是 C—H 键<sup>[4]</sup>,产生碳原子需要吸收较多的能量;另一方面,碳原子的电离势相当高(11.27 eV<sup>[7]</sup>),至少需要吸收四个光子的能量才能使其电离。也就是说,至少要三光子共振,从碳原子的能级数据<sup>[7]</sup>看,在 400.2, 394.3, 377.6, 375.6, 373.8 及 373.2 nm 等波长处,也没有与之相对应的三光子共振能级。其次,在 MPI 光谱检测中,染料增益曲线峰值处的单脉冲能量只有 1.8 mJ,而根据 TOF 质谱,此时的信号除  $\text{Si}^+$ ,  $\text{C}_2^+$  外,主要是  $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ <sup>[3~5]</sup>。因此我们认为,这些未归属谱线很可能是中性碎片  $\text{Si}(\text{CH}_3)$  经由(2+1)或(3+1)电离产生的。但我们还不能确定究竟是哪些能级间的跃迁。

### 3.3 TOF 质谱结构分析

通常认为,引起某一离子质谱峰加宽及峰型改变的因素有:(1)离子经由两种或两种以上的通道尤其是可比拟的通道产生时;(2)离子在不同的空间位置上形成时;(3)离子具有较高的初始平动动能分布。

以  $\text{Si}^+$  为例。在  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  的 MPI 过程中,若  $\text{Si}^+$  是经由两种或两种以上可比拟的通道产生的,则其质谱峰应明显比单一通道<sup>[3,4]</sup>时要宽。否则,其质谱峰或应具有明显的细结构,或应出现明显的非对称加宽<sup>[8]</sup>。而这些都与质谱检测结果即具有锐结构且高低两种能量下的峰宽、峰型基本一致,但不完全重合。同样的分析也适合于  $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$  等离子。因此我们认为(1)不是引起质谱峰加宽的主要因素。即  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$  等经由两种或两种以上可比拟通道产生的可能性很小。

根据我们的实验条件,按文献[8]给出的方法对质谱峰宽估算得出,由(2)引起的峰加宽最大不超过  $10^{-4}$   $\mu\text{s}$ ,故可忽略;由(3)引起的峰加宽可达 0.15  $\mu\text{s}$ ,与实验值相近。因此可以认为,在我们的实验条件下,质谱峰加宽主要受(3)影响。

当只有  $\text{C}_2^+$  及  $\text{Si}^+$  出现时<sup>[3]</sup>, $\text{Si}^+$  的峰宽峰型与较高能量下检测到的结果比较一致;当只有  $\text{C}_2^+$ ,  $\text{Si}^+$  及  $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$  出现时<sup>[4]</sup>, $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$  的峰宽峰型与较高能量下检测到的结果也基本吻合,说明了上述分析的合理性。

综上所述,我们得出

1)  $\text{Si}^+$  主要来自母体分子的多光子解离——硅原子的电离,在较低能量下尤其如此<sup>[3,4]</sup>。在较高能量下虽不排除有一部分  $\text{Si}^+$  可能来自于较大离子碎片的解离<sup>[5]</sup>,但从质谱峰结构及高、低两种激光能量下  $\text{Si}^+$  信号的强度基本没有变化看,这一通道所占比率应较小;

2)  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$  ( $n = 1 \sim 3$ ) 主要来自  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  光解离过程中产生的中性碎片的自电离, $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$  则来自  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  分子的(3+1)电离<sup>[5]</sup>。当然,在激光能量较高时也不排除有一部分较小

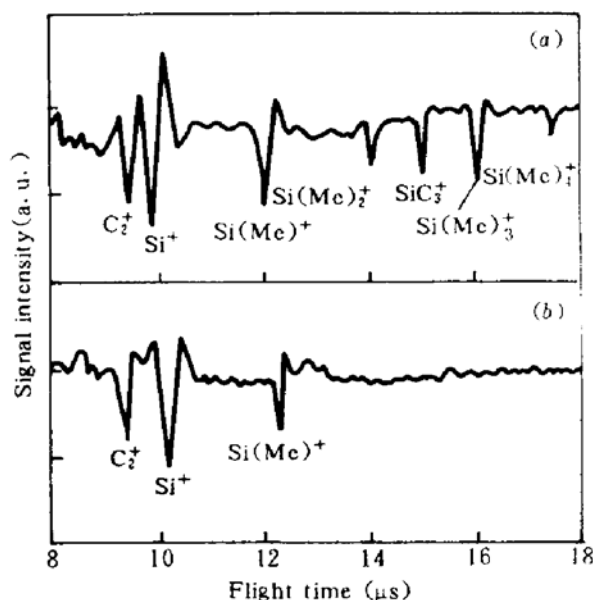


Fig. 2 MPI mass spectra of tetramethylsilane at 388.4 nm laser radiation

Laser energy, (a) 2.39 mJ; (b) 1.02 mJ.

The symbol (Me) represents  $(\text{CH}_3)$  radical

的离子碎片可能来自较大离子碎片的解离<sup>[6]</sup>,但从 TOF 质谱结构及对未归属谱线分析的结果看,这一通道所占的比率应较小。

#### 4 四甲基硅的 MPI 机理

根据以上结果,我们可以推测四甲基硅 MPI 的可能机理。一种是母体分子吸收三个光子到激发态,然后解离成硅原子和中性碎片,硅原子又大部分经(2+1)电离生成 Si<sup>+</sup>。在我们的实验条件下这是生成 Si<sup>+</sup> 的主通道;另一种是母体分子本身发生(3+1)电离,中性碎片吸收光子发生自电离,这在能量较高时是形成 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 1 ~ 3) 的主通道。尽管在能量较高时也可能发生分子离子的解离过程,但在我们的实验条件下这一过程所占的通道比应较小,这与一般有机金属化合物的 MPI 行为<sup>[9]</sup>有所不同。

#### 参 考 文 献

- 1 D. A. Gobeli, J. J. Yang, M. A. El-Sayed. *Chem. Rev.*, 1985, **85**(6): 529~554
- 2 D. H. Parker. *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*. New York: Academic Press, 1983. 233~238
- 3 施德恒, 朱梦霞, 孔繁教等. 紫激光作用下四甲基硅的光谱和质谱研究. *光学学报*, 1994, **14**(1): 45~49
- 4 施德恒, 熊永建, 陆庆正等. 紫外激光作用下四甲基硅的 MPI 光谱和 TOF 质谱研究. *中国激光*, 1994, **21**(1): 44~48
- 5 施德恒, 熊永建, 陆庆正等. 紫激光作用下四甲基硅多光子电离 TOF 质谱研究. *光学学报*, 1994, **14**(2): 154~158
- 6 P. D. Brewer. Two-photon laser-induced fluorescence and "2+1" multiphoton ionization. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **136**(6): 557~561
- 7 C. E. Moore. *Atomic Energy Levels*. NSRDS-NBS 35, Vol. 1, Washington: US Govt. Printing Office, 1971
- 8 李书涛, 钱宜乐, 刘厚祥等. Fe(CO)<sub>5</sub> 双色共振增强多光子电离研究. *光学学报*, 1990, **10**(7): 610~616
- 9 A. Gedanken, M. B. Robin, N. A. Kuebler. Nonlinear photo-chemistry in organic, inorganic and organometallic systems. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(21): 4096~4107

### Multiphoton Ionization and Dissociation of Tetramethylsilane at 410~373 nm Laser Radiation

Shi Deheng Lu Qingzheng Kong Fan'ao Yu Zhiguang Ma Xingxiao

(Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** In this paper, the laser power dependence measurement of Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> with parallel plate ionization cell at some wavelengths was reported and the assignment of some transitions in multiphoton ionization (MPI) spectra was discussed. By analysing the peakwidths of time-of-flight (TOF) mass spectra and other experimental results, the possible MPI process of Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> has been studied. It concluded that Si<sup>+</sup> mainly came from silicon ionization after neutral molecular fragmentation at higher energy laser radiation, whereas Si(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 1 ~ 3) mainly came from auto-ionization of neutral molecular fragments.

**Key words** tetramethylsilane, multiphoton ionization, class A photochemical process, class B photochemical process, mass spectra peakwidth