

碘乙烷分子共振增强多光子电离 飞行时间的质谱研究*

章莲蒂 魏 杰 方 黎 张树东 郭文跃 张 冰 蔡继业

(中国科学院安徽光机所激光光谱开放实验室 合肥 230031)

提要 在 473~ 483 nm 波长范围内对碘乙烷分子共振增强多光子电离(REMPI)飞行时间(TOF)质谱(MS)作了研究。分析结果表明在该波段碘乙烷(C_2H_5I)分子吸收双光子激光能量跃迁激发至 A 带的 $3E$, $2A_1$ 及 $1A_2$ 态, 激发态分子碎裂成中性碎片, 中性碎片再吸收光子电离, 产生了 $C_2H_5^+$ 和 I^+ 离子。 $C_2H_5^+$ 离子进一步吸收光子并碎裂形成了碘乙烷分子 REMPI-MS 中其他的碎片离子。

关键词 碘乙烷, 共振增强多光子电离, 飞行时间质谱

1 引 言

碘乙烷是重要的卤代烷烃, 有关碘乙烷紫外光解^[1-5]及远紫外吸收^[6]已有大量研究, 它们是研究 C_2H_5I 分子激发态性质及其乙基自由基的重要途径。共振增强多光子电离(REMPI)对研究 C_2H_5I 分子中间共振态的性质提供了又一重要途径。D. H. Parker 等在 364~ 408 nm 波长范围内研究了 C_2H_5I 分子双光子从 I 的 $5p\pi$ 到 $6S$ 里德堡态的多光子电离-质谱(MPI-MS)^[7], 两年后他又同 R. B. Bernstein 在 360~ 400 nm 波长区域研究了 C_2H_5I 分子双光子共振到 $6S$ 里德堡态各自旋-轨道耦合分量上的 REMPI-MS, 并发现了碎片离子 C^+ 及 H^+ ^[8]。R. D. Levine 等利用最大熵理论研究了从母体离子到所有能被观察到的产物离子的反应几率^[9]。H. J. Neusser 等利用波长为 355 nm 及 287 nm 的双色激光研究了在 355 nm 下三光子共振后再吸收一个 287 nm 光子电离的 C_2H_5I 分子的 REMPI-MS^[4]。他们对 C_2H_5I 共振态及其碎片离子在不同程度上作了分析。

REMPI 对 CH_3I 分子研究已深入到振动结构, 但对于 C_2H_5I 分子一般认为由于大量不同振动跃迁存在, 不能观察到明显的振动结构^[1]。本文利用染料激光在 473~ 483 nm 波段对 C_2H_5I 进行了 REMPI-MS 研究, 并得到了 C_2H_5I 分子的中间共振 A 带的振动信息及碎裂后碎片粒子的电了解离机理。

2 实 验

实验装置由三部分组成: 激光光源、扩散分子束装置、信号探测和数据采集系统。实验装置

* 国家自然科学基金资助课题。

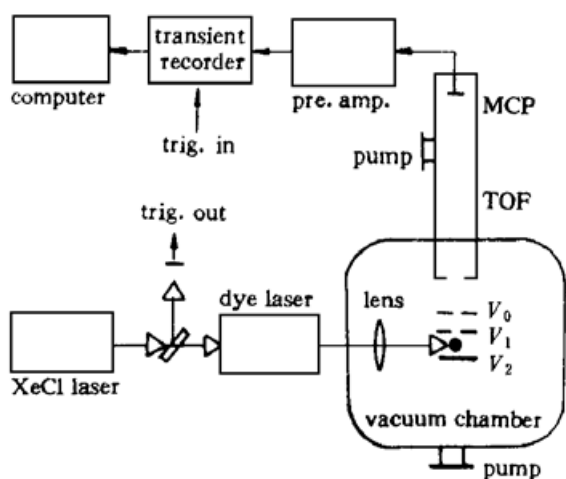


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

示于图 1, 采用波长为 308 nm 的 XeCl 准分子激光器泵浦染料激光器, 所用的激光染料为香豆素-102, 波长扫描范围为 473~ 483 nm, 激光脉宽为 10 ns, 实验中所使用的采样频率为 100 MHz; 由毛细管扩散形成的分子束与垂直入射来的激光作用; 探测系统采用的是飞行时间质谱仪、瞬态记录仪和计算机系统。

所用的样品为分析纯碘乙烷, 分子量为 155.97 (上海试剂一厂生产), 样品含量不少于 98.5%, 实验时未进一步纯化。背景气压为 1.0×10^{-4} Pa, 进样品后气压为 1.3×10^{-2} Pa, 排斥电压为 100 V, 加速电压为 1300 V。

激光波长扫描从可探测到离子信号开始, 间隔 0.1 nm 进行, 信号进行 50 次平均, 目的在于减小噪音的影响。离子飞行时间转换为质荷比 (m/z) 时, 转

换系数由丙酮 MPI 产生的两种离子 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ ($m/z = 58$) 和 CH_3CO^+ ($m/z = 43$) 标定。

光路中加入不同数目的衰减片, 可改变进入电离区激光脉冲的能量, 从而得到在固定激光波长处 MPI 离子强度与激光能量的依赖关系, 此时信号进行了 100 次平均。

3 结果与分析

3.1 碘乙烷分子 REMPI-MS 与电子轰击质谱比较

使用染料激光在 473~ 483 nm 波长范围内进行 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子的 REMPI-MS 实验, 图 2 (a) 给出的是激光波长为 478 nm 处的质谱, 由图可见 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子 REMPI 产生的各种离子质荷比为 $m/z = 127, 29, 27, 26, 24$ 和 12, 它们分别对应碎片离子 I^+ , C_2H_5^+ , C_2H_3^+ , C_2H_2^+ , C_2^+ 和 C^+ 。乙基自由基 C_2H_5^+ 离子与 C^+ 离子在整个波长扫描范围都存在; I^+ , C_2H_3^+ , C_2H_2^+ 及 C_2^+ 离子只在 478 nm 左右出现, 整个波长扫描范围无母体离子存在, 且 C_2H_5^+ 离子信号强度远大于 I^+ 离子信号强度。 C^+ 离子及 C_2^+ 离子的出现表明在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子的 REMPI 中一个激光脉冲内可吸收大量光子。图 2 (b) 为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的 70 eV 电子轰击质谱 (EI-MS)^[10], 比较可知: 在 EI 谱中未出现 C^+ ($m/z = 12$) 和 C_2^+ ($m/z = 24$),

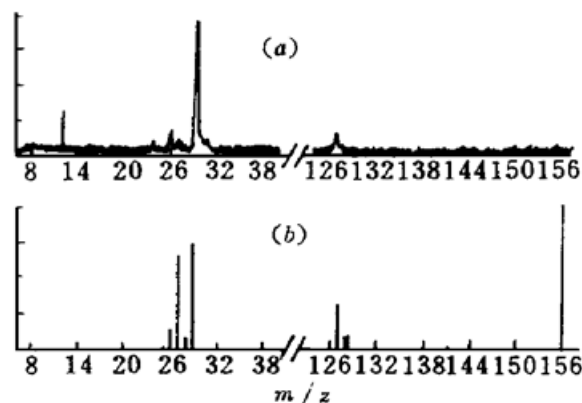


图 2 在 478 nm 激光作用下碘乙烷分子的 (a) REMPI-MS 与 (b) 70 eV EI-MS 比较

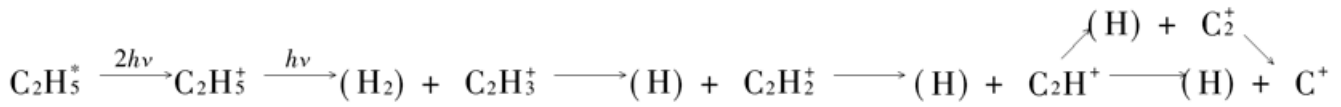
Fig. 2 REMPI-MS for ethyl iodide at (a) 478 nm compared with (b) 70 eV EI-MS

而在 REMPI-MS 中未出现母体离子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+$ ($m/z = 156$) 和碎片离子 CH_2I^+ ($m/z = 141$), HI^+ ($m/z = 128$) 及 C_2H_4^+ ($m/z = 28$), 且 EI 谱中母体离子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+$ 强度最大。在 EI 中, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子从电子轰击中得到能量, 不经过中间共振态直接电离出 I 原子最外层 $5p\pi$ 轨道上的电子, 产生母体离子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+$, 剩余的能量在母体离子不同键上重新分配后断裂产生其他碎片离子。图 2 (a) 与图 2 (b) 的差别预示着在该波段 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子的 REMPI-MS 和 EI-MS 具有不同的产生机制。

3.2 碘乙烷分子的 REMPI 过程

基于碘代烷烃紫外吸收带及光解过程的相似性,可认为 C_2H_5I 分子与 CH_3I 分子具有类似的电子轨道,均是 C_{3v} 对称性^[5]。 C_2H_5I 分子的激发态 A 带是一个连续带^[11],连续吸收最大值在 39000 cm^{-1} 处。 A 带吸收涉及的组态是 $a_1^2e^4 - a_1^2e^3(a_1^*)$,此处 a_1^* 即为反键轨道 σ^* ,反键轨道由于其核间距较大,具有极易碎裂的特性。 C_2H_5I 分子吸收双光子染料激光能量跃迁至 A 带的高频段^[11],并碎裂成中性碎片 C_2H_5 和 I 原子。光电离研究显示在 C_2H_5I 分子中, $C_2H_5^+$ 离子的出现势为 $10.3\text{ eV}^{[11]}$,表明激发态分子产生的具有较多内能的乙基自由基 C_2H_5 再吸收两光子即可形成碎片离子 $C_2H_5^+$ 。 $C_2H_5^+$ 离子可进一步吸收光子并解离,生成其他碎片离子。

参照 R. D. Levine 最大熵理论计算^[9],结合本实验结果给出 $C_2H_5^+$ 离子的产生及碎裂反应过程如下



从图 2 可见,在碘乙烷的 REMPI-MS 中没有 $C_2H_4^+$ 离子 ($m/z = 28$),这与以上碎裂过程是一致的。 C_2H^+ 离子在飞行时间质谱中未出现,是由于 C_2H^+ 离子易脱氢全部转化为离子 C_2^+ 或者 C^+ 所致。 $C_2H_3^+$ 离子在 C_2H_5I 分子中光电离出现势为 $11.5\text{ eV}^{[11]}$,故从 $C_2H_5^+$ 至 $C_2H_3^+$ 需再吸收一光子能量。根据参考文献[8],在我们的实验条件下,形成 C^+ 需吸收 9 个光子的能量。此外,最大熵理论^[9] 计算结果表明由 C_2H^+ 离子形成 C_2^+ 离子分支比为 15%, C_2H^+ 离子形成 C^+ 离子分支比为 36%,由于存在 C_2^+ 离子到 C^+ 离子的转化,使得 C_2^+ 离子与 C^+ 离子的比值低于 24%。我们在 478 nm 处所得到的 C_2^+ 与 C^+ 的比值为 21.4%,在一定程度上定量地验证了参考文献[9]中最大熵理论的结论。

图 3 给出了 C_2H_5I 分子的 REMPI 产生的三种主要离子强度随波长变化谱图,可看出有 3 个谱带,一个在波长 $\lambda < 476\text{ nm}$ 处,一个在 $476 \sim 480\text{ nm}$ 之间,还有一个在 $\lambda > 480\text{ nm}$ 处。位于中间的谱带,最大值在 478 nm 处,其他两个谱带由于染料激光能量的限制,在本实验中未能完整地给出。

A 带在电子自旋-轨道耦合作用下($5p\pi, \sigma^*$) 产生 5 个分量: A_1, A_2 及 3 个 E 激励态^[12]。参照 CH_3I 分子的振动能级数据^[13],我们认为中间谱带属于 C_2H_5I 分子基电子态 $1A_1$ 态至 A 带中的 $2A_1$ 态的跃迁, $\lambda < 476\text{ nm}$ 与 $\lambda > 480\text{ nm}$ 两个谱带分属于基电子态 $1A_1$ 态至 $3E$ 及 $1A_2$ 态

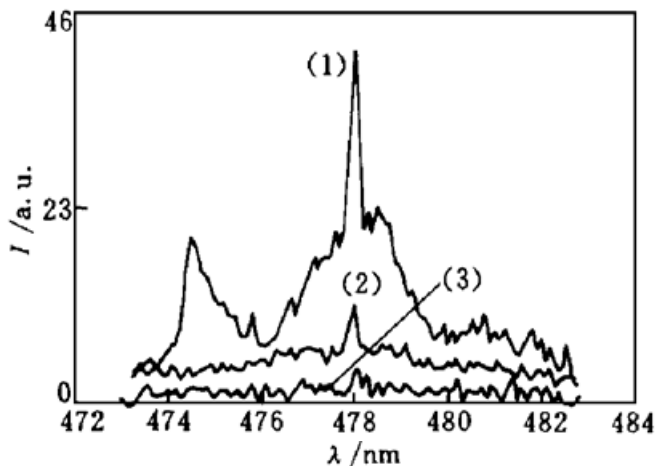


图 3 C_2H_5I 分子的 REMPI-MS
Fig. 3 The REMPI-MS of C_2H_5I
(1) $C_2H_5^+$; (2) C^+ ; (3) I^+

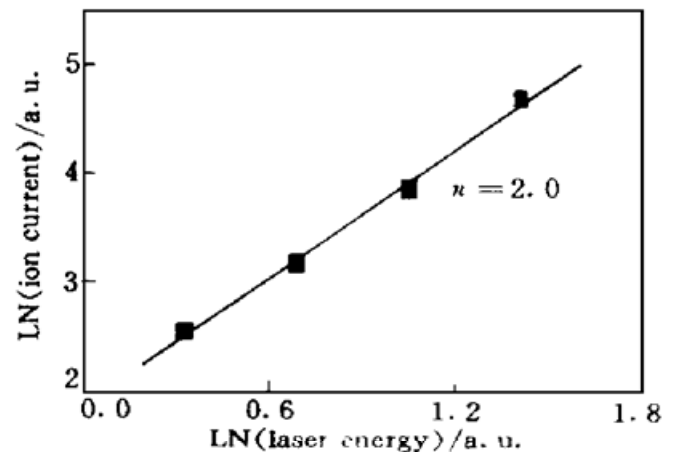


图 4 在 478 nm 处 $C_2H_5^+$ 离子的 LN-LN 图
Fig. 4 Laser energy dependence of $C_2H_5^+$ ion
produced in MPI of C_2H_5I at 478 nm

的跃迁。

对于 CH_3I 分子, A_2 和 E 态碎裂产生基态 $\text{I}({}^2P_{3/2})$, A_1 态碎裂产生激励态 $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ ^[13]。在波长 478 nm 处 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子吸收双光子激光能量跃迁至 $2A_1$ 态后, 与 CH_3I 分子类比, 可预计产生激励态 $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ (7603 cm^{-1})^[14]。基态 $\text{I}({}^2P_{3/2})$ 的电离势为 84340 cm^{-1} ^[14], 由此可知激励态 $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ 电离势为 76737 cm^{-1} , 而波长 478 nm 激光的单光子能量为 20921 cm^{-1} , 所以形成 I^+ 离子需四光子 478 nm 激光的能量。 I 的 $5s^25p^46s(6s^{\prime\prime}S_{1/2})$ 态能量为 70355 cm^{-1} ^[14], 它与 $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ 的能级间隔恰与 478 nm 激光的三个光子的能量相当, 故 I^+ 离子是由中性碎片 $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ 三光子共振四光子电离产生的。

C_2H_5^+ 离子信号强度比 I^+ 离子的信号强度大得多, 原因在于: 乙基经过了双光子电离过程, 比 $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ 的三光子共振四光子电离的吸收截面大。

3.3 C_2H_5^+ 离子信号强度与激光强度的关系

图 4 为激光光强与 C_2H_5^+ 离子信号强度的 Log-Log 关系图, 直线拟合的斜率给出光强指数。由于 C_2H_5^+ 离子是由母体分子双光子共振激发碎裂后, 再吸收两光子电离产生的, 其光强指数应为 4, 但实验所测值为 2.0, 这表明从基态 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子到形成 C_2H_5^+ 离子的多光子过程已出现了饱和吸收。

4 结 论

在扩散分子束条件下, 得出了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子在 473~ 483 nm 波段内的飞行时间质谱。结果表明: 在该波段范围内, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分子吸收两光子共振到 A 带的 $3E$, $2A_1$ 及 $1A_2$ 态, 碎裂成中性碎片, 中性碎片再进一步吸收光子形成碎片离子。在这三个态内均有 C^+ 及 C_2H_5^+ 出现, 而 I^+ 离子只在 $2A_1$ 态出现。 I^+ 离子来源于母体分子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 双光子共振到 A 带的 $2A_1$ 激发态解离后的碎片离子 $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ 的 $(3+1)$ REMPI; 解离的另一中性碎片离子激发态乙基自由基 C_2H_5^* 进一步吸收两光子产生 C_2H_5^+ 离子。其他碎片离子是由 C_2H_5^+ 离子进一步吸收光子经过一系列脱 H 或 H_2 形成的。

参 考 文 献

- 1 S. P. Goss, D. C. McGilvery, J. D. Morrison *et al.*. The photodissociation of some alkyl iodide cations. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(4): 1820~ 1828
- 2 P. Brewer, P. Das, G. Ondrey *et al.*. Measurement of the relative populations of $\text{I}({}^2P_{1/2}^0)$ and $\text{I}({}^2P_{3/2}^0)$ by laser induced vacuum ultraviolet fluorescence. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**(2): 720~ 723
- 3 T. Donohue, J. R. Wiesenfeld. Photodissociation of alkyl iodides. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**(7): 3130 ~ 3135
- 4 H. Kühlewind, H. J. Neusser, E. W. Schlag. Laser multiphoton dissociation of alkyl cations: 1. Fragmentation mechanism of homologous alkyl cations produced from their iodides. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(26): 5593~ 5599
- 5 Cao Jian-tu, Wen Ye, Zhu Qihe *et al.*. The reaction channels and fragment energy distributions. *Acta Physico-chemica Sinica* (物理化学学报), 1988, **4**(3): 256~ 261 (in Chinese)
- 6 W. C. Price. The far ultraviolet absorption spectra and ionization potentials of the alkyl halides, Part I. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**: 547~ 551
- 7 D. H. Parker, R. Pandolfi, P. R. Stannard *et al.*. Two-photon MPI spectroscopy of alkyl iodides. *Chem. Phys.*, 1980, **45**: 27~ 37

- 8 D. H. Parker, R. B. Bernstein. Multiphoton ionization-fragmentation patterns of alkyl iodides. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(1): 60~ 66
- 9 J. Silberstein, N. Ohmichi, R. D. Levine. The dominant fragmentation pathways in multiphoton ionization of alkyl iodides. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(26): 5606~ 5613
- 10 A. Cornu, R. Massot. Compilation of mass spectral data. 2nd Ed., Vol. 2, Heyden: London, 1979. 508
- 11 G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure $\bar{}$. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. Van Nostrand Company, Inc., Princeton New Jersey, 1966. 647
- 12 S. Felps, P. Hochmann, P. Brint *et al.*. Molecular rydberg transitions. The lowest-energy rydberg transitions of s-type in CH_3X and CD_3X , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I . *J. Mol. Spectrosc.*, 1976, **59**(3): 355~ 379
- 13 Y. Amatatsu, K. Morokuma. *Ab initio* potential energy surfaces and trajectory studies of A -band photodissociation dynamics: $\text{CH}_3\text{I}^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$ and $\text{CH}_3 + \text{I}^*$. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(7): 4858~ 4876
- 14 C. E. Moore. Atomic energy levels, vol. $\bar{}$. *Natl. Bur. Stand. Circ.*, 1971, **35**: 106~ 107

Resonance Enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectra of $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$

Zhang Liandi Wei Jie Fang Li

Zhang Shudong Guo Wenyue Zhang Bing Cai Jiye

(*Laser Spectroscopy Laboratory, Auhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Auhui 230031*)

Abstract The multiphoton ionization spectra of ethyl iodide are obtained by a time-of-flight mass spectrometer in the 473~ 483 nm region. It is found that parent molecules are firstly 2-photon resonantly excited to intermediate states of $3E$, $2A_1$ and $1A_2$ in the A -band, and then dissociated. C_2H_5^+ and I^+ ions are produced by ionization of the neutral fragments. C_2H_5^+ ions dissociate to a certain degree when absorbing photons further.

Key words ethyl iodide, multiphoton ionization, time-of-flight mass spectrum