

XeCl 激光诱导的 CS₂ 多光子电离质谱

关一夫 韩景诚 刘颂豪
(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

本文报道了 CS₂ 在 XeCl 准分子激光(波长为 308 nm)诱导下的多光子电离质谱实验。我们测量了各种离子(S⁺、CS⁺、S₂⁺和 CS₂⁺)强度相对激光强度和样品气量的变化规律,根据这些结果和一些相应的计算建立了 CS₂ 多光子电离的动力学模型和每一种离子的具体生成过程。

一、引 言

分子多光子电离(Multiphoton ionization, 以下记为 MPI)是近几年发展起来的一门新型的激光光谱技术,它与传统的质谱技术的结合所得到的多光子电离质谱提供了分子多光子电离过程的微观动力学信息,可以加深人们对激光与分子相互作用内在关系的认识 and 了解。

我们利用 XeCl 准分子激光(波长为 308 nm)进行了 CS₂ 多光子电离质谱实验,分别测量了各种离子(S⁺、CS⁺、S₂⁺和 CS₂⁺)强度相对激光强度和样品气量的变化规律,确立了其动力学模型。

二、实 验 装 置

CS₂ 多光子电离质谱实验装置由激光光源、分子束装置、质谱测量和信号处理三部分组成,实验装置框图如图 1 所示。

激光光源是自制的紫外光预电离 XeCl 准分子激光器,该器件的主放电电极是由两条长 72 cm、宽 1.5 cm 的黄铜电极平行组成,电极表面为圆柱型,极间距离为 10 mm,主放电电极两侧是电容阵列式预电离电极。激光器的谐振腔由透过率 >90% 的石英平面镜和曲率半径为 3 m 的全反镜组成,全反腔置于腔外,这样可以避免激光工作气体对全反镜镀膜的腐蚀,同时可以方便地调整全反镜以获得最佳模式和最大能量。激光工作气体 Xe、He 的纯度为 99.99%, HCl 为自己制备,纯度优于 95%,气体的比例是 HCl:Xe:He=5:20:1370 (Torr),在工作电压为 28.5 kV 时,激光器单脉冲能量可达 60 mJ,能量波动小于 5%,激光脉冲宽度为 10 ns,谱线宽度为 10 Å,在 3 Hz/sec 的工作频率下,激光器连续工作 4 小时能量不见下降。

分子束真空室由不锈钢材料制成,其四周设有激光输入窗口、真空排气口、观察窗口、分

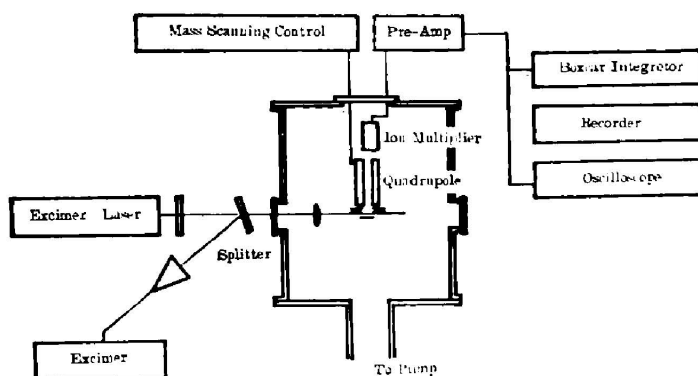


Fig. 1 Schematic diagram of MPI mass spectrum experiment

子束喷管以及电极法兰。真空排气口直接与抽速为 450 l/s 的涡轮分子泵 (FB-450) 相接, 可使真空室的极限真空度达 10^{-7} Torr。分子束喷管是内径为 1 mm 的不锈钢管, 顶部有一直径为 0.3 mm 的毛细管作为分子束喷孔。待测样品经由喷孔在真空室中扩散形成分子束。

激光束从垂直于分子束方向上经由一石英窗口进入真空室中, 由焦距为 70 mm 的透镜会聚后与分子束相交, 激光焦点的光束截面为 $0.1 \times 0.3 \text{ mm}^2$, 透镜焦点与两束的交点重合, 两束的轴线位于同一水平面。分子束喷孔与激光束焦点之间的距离为 5 mm。

本实验利用国产 ZP-4001 型四极质谱仪进行质谱测量。为了满足既可进行激光电离又可进行电子轰击电离的目的, 我们设计了新的电离室。它的侧面具有四个小孔, 其中相对的两个供激光出入之用, 另外相对的两个供分子束出入之用。电离室底面有一圆孔正对着热电子发射灯丝和电离电极, 保证了热电子能进入到电离室中实现电子轰击电离, 电离室顶面有一圆孔正对四极场入口, 使得在电离室中心产生的离子能顺利地进入四极场中。改变电离室上各电极电压可以得到不同的质谱, 通过调整电离电压和灯丝发射电流可以阻止热电子进入电离室中, 从而得到单纯的多光子电离质谱。四极质谱探头安装在分子束真空室顶部, 探头的轴线通过分子束和激光束的交点并同时垂直于分子束和激光束。

产生的离子在加速电压下通过电子透镜聚焦进入四极场中, 经过四极场分离出由电子倍增器接收, 此信号再经输入阻抗为 $10^9 \Omega$ 的电流放大器后送入 Boxcar 积分器, 最后由 X-Y 记录仪绘出多光子电离质谱。

三、实验结果

CS₂ 多光子电离质谱如图 2 所示 (图中略去了无意义的杂质离子峰)。在质荷比 m/e 为 32、44、64、76 处出现的高度不等的离子峰分别对应着 S⁺、CS⁺、S₂⁺ 和 CS₂⁺。通过截断激光束和调节电离室的各电极电压, 可以断定图 2 中所出现的离子确是激光电离 CS₂ 的产物。为了对比, 我们又进行了相同条件下的电子轰击电离质谱 (见图 3), 它与多光子电离质谱有明显的差异。

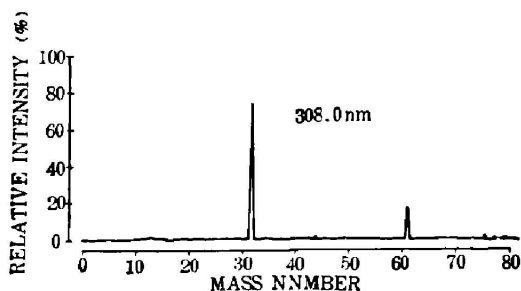


Fig. 2 CS_2 MPI mass spectrum induced by laser at 308 nm

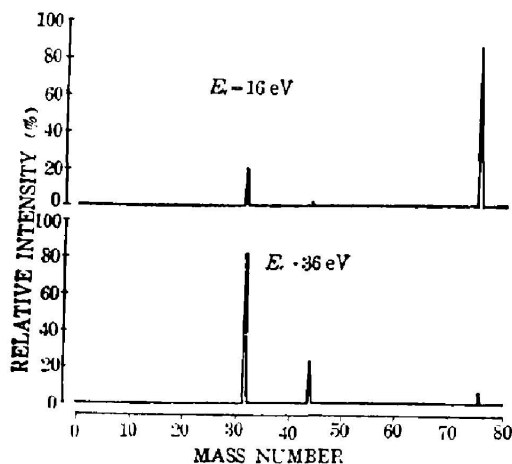


Fig. 3 Electron bombing mass spectra of CS_2

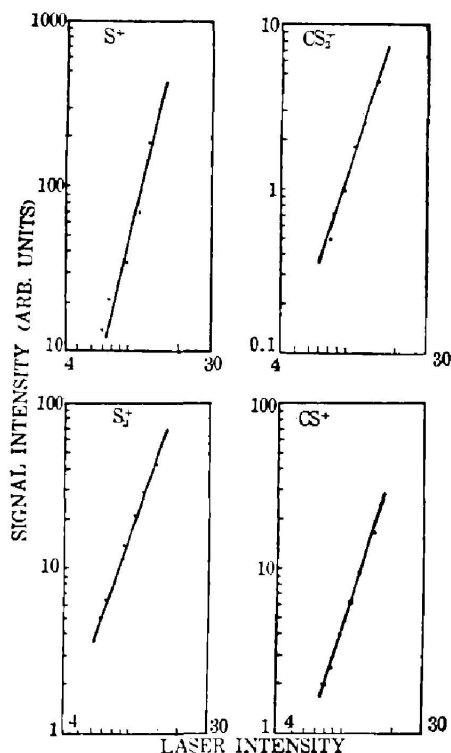


Fig. 4 Intensities of ions as function of laser intensity

Table 1 The laser intensity dependence of various ions in CS_2 MPI mass spectra

	S^+	CS^+	S_2^-	CS_2^-	
308 nm	3.58 ± 0.22	2.72 ± 0.16	2.88 ± 0.16	2.77 ± 0.26	
193 nm	1.8	1.1	1.1	1.2	[1]
266 nm	3.4	3.5	3.6	3.5	[1]

图 4 是四种离子的绝对强度随激光强度变化的实验结果, 这里的离子强度对应着多光子电离质谱中离子峰的峰值高度, 利用最小二乘法对其进行拟合并得到相应的直线斜率, 它们反映了各离子与激光强度的依赖程度(见表 1 所示)。

激光强度的变化还使得诸离子的相对强度(即每一种离子强度占总离子强度的百分数)有所变化, 如图 5 所示。表 2 中列出了 CS_2 在三种激光激发下所产生的各离子的相对强度值。在图 5 中随着激光强度的增加, S^+ 的相对强度随之增加, 而其余三种离子的相对强度却不断地减小, 但是激光强度的变化没有改变离子相对强度的顺序, 这与电子轰击电离质谱的结果完全不同, 轰击电子能量的变化不仅改变了离子的相对强度而且还改变了离子相对强度的顺序(参见图 3)。

离子信号强度相对于样品进气量的变化从另外一个角度提供分子多光子电离的微观动力学信息, 实验结果见图 6。图中各数据点拟合后所得到的压强指数因子列于表 3 中。

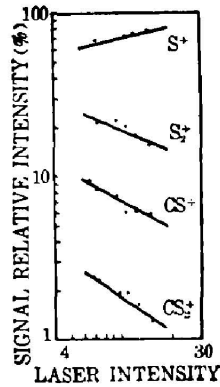


Fig. 5 Relative intensities of ions as function of laser intensity

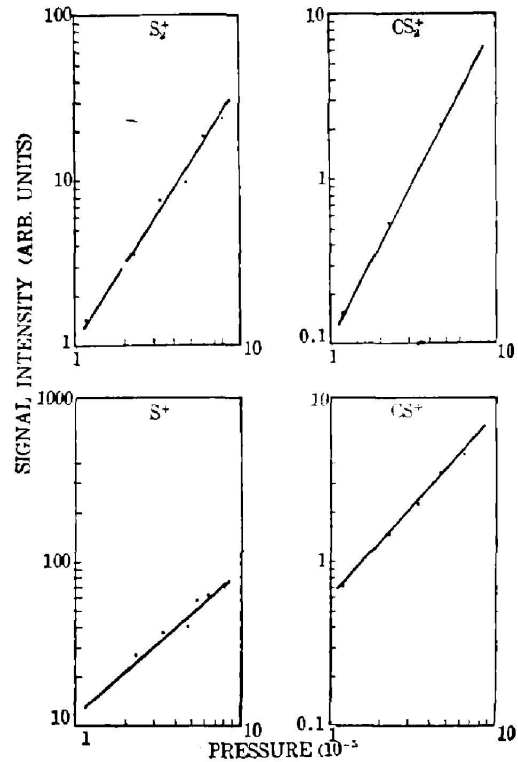


Fig. 6 Intensities of ions as a function of sample pressure

Table 2 The relative intensities of various ions in CS_2 MPIMS (%)

	S^+	CS^+	S_2^+	CS_2^+	
308 nm	77.1	5.8	15.4	0.7	
193 nm	4.9	86	1.5	7.7	[1]
266 nm	27.9	53.9	3.5	14.6	[1]

Table 3 The pressure dependence of various ions in CS_2 MPIMS

	S^+	CS^+	S_2^+	CS_2^+	
308 nm	0.89 ± 0.05	1.06 ± 0.04	1.57 ± 0.08	1.84 ± 0.18	
193 nm	0.8	0.6	1.6	1.8	[1]
266 nm	1.0	1.0	0.9	1.0	[1]

四、分析与讨论

Seaver 曾报道了 CS_2 在 193 nm 和 266 nm 激光电离下的多光子电离质谱结果^[1], CS_2 在 308 nm 激光电离下的多光子电离质谱与之有明显的不同, 根据已得的实验结果和图 7 中所给出的 CS_2 分子能级、离子能级以及相应的离解极限, 我们对 CS_2 的多光子电离动力学过程作一分析。

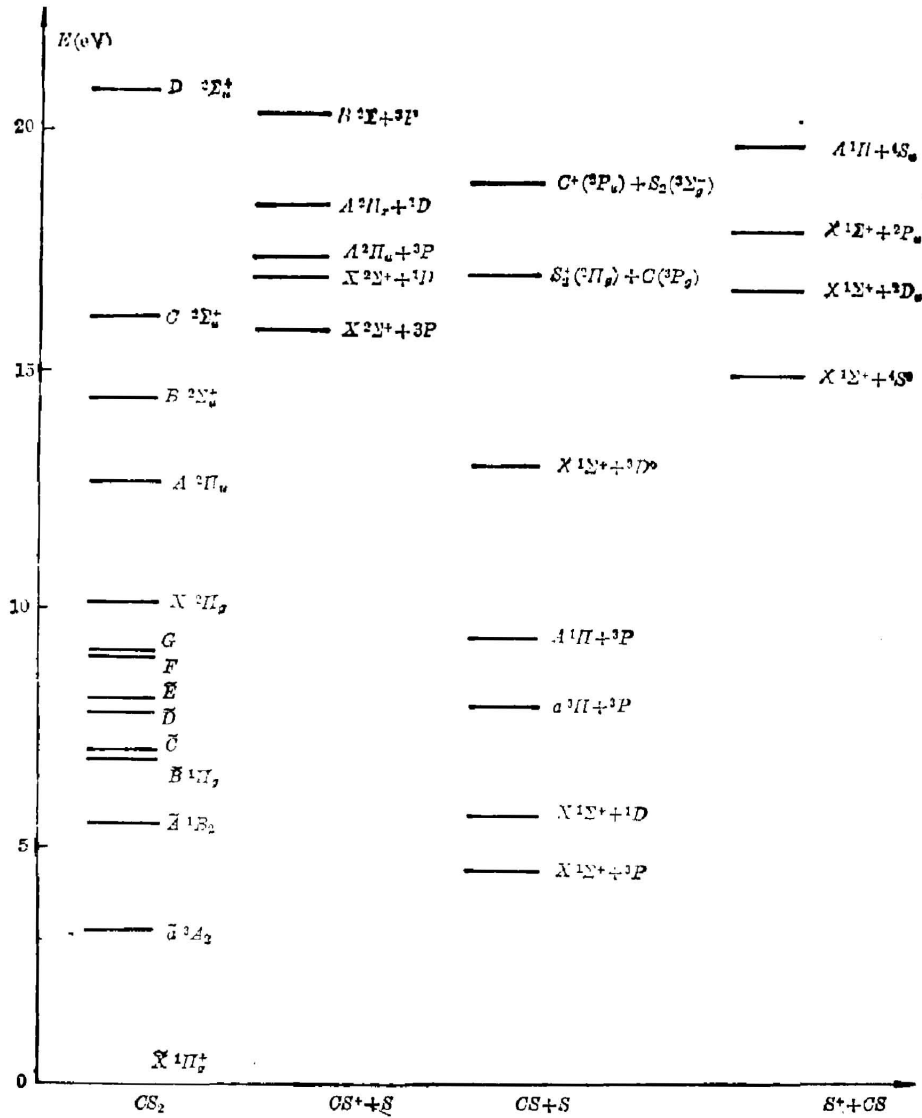


Fig. 7 Energy level diagrams of CS₂ and CS₂⁺ as well as their dissociating limits

由图 7 可知 CS⁺ 的表观势能 (Appearance potential) 是 15.83 eV, 若要用母体离子离解模型解释它的生成, 则 CS₂ 需要吸收 4 个光子, 但表 1 中的实测的光强指数因子小于此光子数。对于 S₂⁺ 也有同样的情况存在, 并且只有当母体分子吸收了 5 个光子后成为高激发态的母体离子时才能离解产生 S₂⁺, 按照图 7 中的离解极限值, 这时的母体离子也会离解生成 C⁺, 但实验中没有观察到 C⁺。另一方面, 表 3 指出 CS₂⁺ 和 S₂⁺ 的压强指数因子大于 1, 这是两体过程的特征, 不应出现在离子离解的单分子过程中。因此母体离子离解模型不能解释 CS₂ 的多光子电离过程。

CS₂ 的基态分子构型是线型的, 激发态分子具有 C_{2v} 群的三角构型, 在光激发过程中, 分子构型发生很大的变化, CS₂ 的键角 ∠SCS 由 180° 减小到 150°, C—S 键长由 1.55 Å 增大到 1.66 Å, 这使得分子在光激发过程中受到较高的振动激发^[2], 这有助于分子的离解。

另一方面,对于 CS₂ 这样的小分子,所吸收的光子能量在各个模式间传递的较快,而且每一振动模所分配到的能量也较多,这就意味着 CS₂ 在激光激发后,不仅具有离解的可能性,而且还会有很大的离解速率。

我们利用 RRKM 理论^[3] 计算了分子的离解速率。CS₂ 的高振动激发导致了 CS₂ 的离解,由于反对称伸缩振动 ν_3 和弯曲振动 ν_2 的激发,使得 S—C 键的 S 原子线性轨道发生偏离,从而对 CS 施于一转矩,对其产生转动激发。考虑到这种情况,我们用 Whiten-Rabinoritch 近似来计算离解速率 $K(E^*)$

$$K(E^*) = \frac{1}{h} \cdot \frac{1}{N^*(E^*)} \int_0^{E^*} P(E_{v,r}^+) dE_{v,r}^+, \quad (1)$$

其中

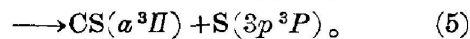
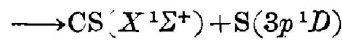
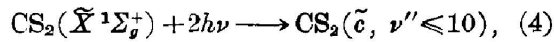
$$\int_0^{E^*} P(E_{v,r}^+) dE_{v,r}^+ = W(E_{v,r}^+) = \frac{Q_r^+(E_{v,r}^+ + aE_{v,r}^+)^{s^+ + \frac{r^+}{2}}}{(KT)^{\frac{s^+}{2}} \Gamma\left(s^+ + \frac{r^+}{2} + 1\right) \prod_{i=1}^{s^+} h\nu_i^+}, \quad (2)$$

$$N^*(E^*) = \frac{dW(E_{v,r}^+)}{dE_{v,r}^+} \cdot \frac{Q_r^+(E_{v,r}^+ + aE_{v,r}^+)^{s^+ + \frac{r^+}{2} - 1}}{(KT)^{\frac{s^+}{2}} \Gamma\left(s^+ + \frac{r^+}{2}\right) \prod_{i=1}^{s^+} h\nu_i^+} \left[1 - \beta \frac{dW}{dE^*}\right], \quad (3)$$

式中 r, s 分别是转动、振动自由度, Q 是转动配分函数, a 和 β 均是经验常数。计算所得的 CS₂ 离解速率曲线如图 8 所示。

基于上面的分析, CS₂ 多光子电离过程可描述如下。

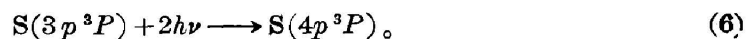
CS₂ 首先经双光子激发过程跃迁到高激发态上,接着离解产生中性碎片



由于 S 原子是重原子,因此 CS₂ 的离解过程不必严格遵守自旋相关规则^[4]。

由分子束流的平动速度,可以计算出在分子与激光相互作用时,单个分子的位移只有 10^{-2} mm 左右,这远小于激光束的截面尺寸,这样可以把 CS₂ 视为在激光电离区中一个静止不动的粒子。因此,CS₂ 的离解产物会继续与激光相互作用。

当 S 原子的一个外层电子激发到 $4p$ 轨道上时,其能级为 64889 cm^{-1} ^[5],这恰好与双光子能量 64938 cm^{-1} 相近,这样 S 原子将通过双光子共振过程布居到 $4p^3P$ 能级上



S 原子的 $4p$ 轨道是一个里德堡轨道,它的结构接近于原子离子的轨道结构,因此该能级上原子具有较大的电离跃迁速率

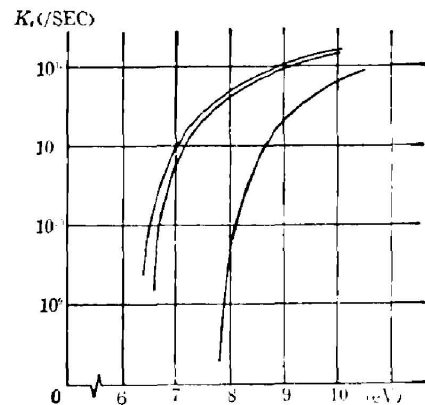
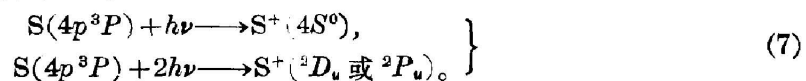
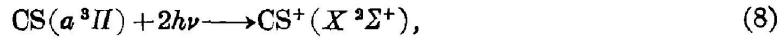


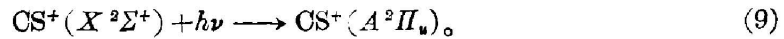
Fig. 8 Dissociation rate curves of CS₂

由 $3p^1D$ 能级上的 S 原子产生 S^+ 是一个非共振的三光子过程, 因跃迁几率很小可略去。由于 S 原子在双光子共振激发过程和电离过程中都具有较大的跃迁速率, 从而使多光子电离质谱中 S^+ 具有很大的相对强度。

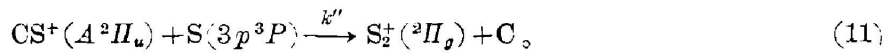
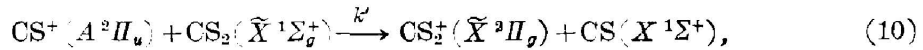
CS^+ 是 CS 直接的双光子电离过程的结果



生成的基态离子还会在激光的进一步激发下到达激发态



S_2^+ 和 CS_2^+ 的压强指数因子已表明它们是两体过程的产物, 因为它们的光强指数因子与 CS^+ 相近, 因此它们是 CS^+ 的反应产物



由于 CS^+ 分别通过两个离子—分子反应生成了其它的离子, 从而大大地减小了自身的相对强度。同时又由于 S 原子的化学活性较强, 因此(11)式的反应速率大于(10)式的反应速率, 这就决定了多光子电离质谱中 S_2^+ 具有较大的强度, 而 CS_2^+ 的则很小。

利用速率方程近似方法分析 CS_2 多光子电离过程可以得到各离子信号强度的解析表达式, 理论结果和实验结果的比较所得到的结论能够解释一些实验现象。

参加本工作的还有徐绍绩、陈晋藩、纪玉峰等同志。

参 考 文 献

- [1] M. Seaver, J. W. Hudgens *et al.*; *Chem. Phys.*, 1982, **70**, No. 1 (Jan), 63.
- [2] M. Shapiro, R. Bersohn; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 8 (Aug), 3810.
- [3] P. J. Robison, K. A. Halbrook; *«Unimolecular Reactions»*, (A Wiley-Interscience, New York, 1972), 68.
- [4] 田秀雄著;《小分子光化学》, (吉林人民出版社, 1983), 78.
- [5] S. Bashkin, J. O. Stoner; *«Atomic Energy Level and Grotrian Diagrams»*, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1978), Vol. 2, 2.

CS_2 multiphoton ionization mass spectra induced by a XeCl laser

GUAN YIFU, HAN JINGCHENG AND LIU SONGHAO

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 9 February 1985; revised 18 June 1985)

Abstract

CS_2 multiphoton ionization (MPI) mass spectra induced by a XeCl laser are reported. The dependence of ion intensity on laser intensity and sample pressure is measured. Based on the experimental results and some calculations, the MPI model of CS_2 and the forming pathways of ions are described.