

CH₃I 分子多光子电离和碎裂的机理*

韩景诚 关一夫 刘须豪

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

本文报道了 CH₃I 分子在 308 nm 激光作用下多光子电离质谱, 测量了 I⁺ 和 CH₃I⁺ 离子产率对样品气体压强和激光脉冲能量的依赖关系, 指出在 308 nm 处, CH₃I 分子同时存在两种碎裂通道的碎裂机理。

一、引 言

近年来, 由于分子多光子电离具有灵敏度高和选择性好等特点, 所以这方面的研究工作发展很快^[1~3]。为了弄清多光子电离过程中离子产生的机理, 不少多光子电离的研究工作是采用质量数分析来完成的, 这方面的实验和理论研究结果^[4~5]表明: 高能离子碎片的产生机理目前已广为人们所接受的有三种: (A) 中性碎片电离模式, 中性碎片是由中间共振态的离解或预离解形成的, 然后再吸收一个或几个光子而被电离; (B) 母体离子碎裂模式, 先由共振多光子电离形成母体离子, 而后母体离子碎裂成碎片离子; (C) 自由离子爬梯模式, 通过多光子吸收, 分子被激发到电离势以上的中性分子的高激发态, 然后被离解电离形成各种离子碎片。

本文所研究的 CH₃I 分子在 25000 cm⁻¹~32000 cm⁻¹ 光谱区, 属于(B)类碎裂模式, 在大于 32500 cm⁻¹ 的光谱区, 属于(A)类碎裂模式。文中通过选择 λ=308 nm 的 XeCl 准分子激光器作为激励光源, 研究 CH₃I 分子从(A)类过渡到(B)类碎裂模式的光谱区, 多光子电离和碎裂的机理。

二、实 验 装 置

图 1 示出多光子电离质谱的实验装置, 它由三部分组成: 激光光源、分子束装置以及信号探测和处理装置。其中激光光源是 XeCl 准分子激光器, 其输出波长为 308 nm, 脉冲重复频率为 5 pps, 脉冲宽度为 10 ns, 单脉冲能量可达 40 mJ, 能量波动小于 5%。

分子束真空室由不锈钢制成, 它由抽速为 450 l/s 的涡轮分子泵 (FB-450) 抽空, 真空室极限真空度为 10⁻⁷ Torr, 分子束喷嘴直径为 0.3 mm, 激光束由焦距为 1500 mm 的凹面镜会聚后再经过真空室的石英窗射入, 然后由焦距为 70 mm 的石英透镜会聚到电离室中心, 并与由同一水平垂直射入的分子束相交, 激光焦点的光束截面为 0.1×1.3 mm²。

收稿日期: 1985年12月10日; 收到修改稿日期: 1986年1月13日

* 本文曾在 1985年11月中国光学学会年会上报告。

改装后的 2P-4001 型四极质谱仪用于质量分析。电离室为不锈钢圆桶，壁上有两对相互垂直的圆孔，激光束通过其中一对圆孔入射，分子束通过另一对圆孔入射，电离室底面还有一个圆孔，对着热电子发射灯丝和电离电极，它用作电子轰击电离，当激光电离时，可将发射灯丝的电

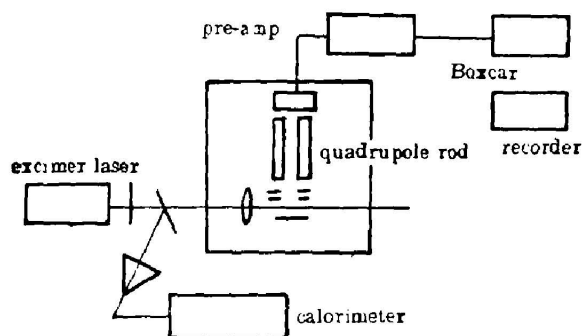


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

互垂直的圆孔入射，激光束通过其中一对圆孔入射，分子束通过另一对圆孔入射，电离室底面还有一个圆孔，对着热电子发射灯丝和电离电极，它用作电子轰击电离，当激光电离时，可将发射灯丝的电

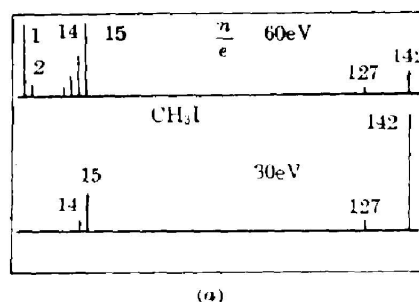
三、实验结果和讨论

图 2 示出 CH_3I 分子的电子轰击质谱图和在 308 nm 激光作用下多光子电离质谱图。由图 2 可见，当轰击电子能量由小变大时，母体离子峰变小，而碎片离子峰变大，但 I^+ 峰一直很小。由多光子电离质谱图可见，在质荷比为 15、127、142 处分别出现 CH_3^+ 、 I^+ 和 CH_3I^+ 离子峰， I^+ 峰一直最强， CH_3^+ 峰强度很小，且无 C^+ 峰出现，当激光能量由小变大时，各离子峰的强弱顺序没发生变化。

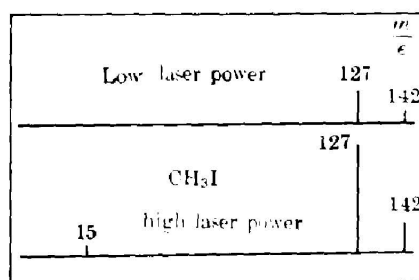
图 3、图 4 分别给出 I^+ 、 CH_3I^+ 离子产率与气体压强和激光能量之间依赖关系。由图 3 可知 I^+ 、 CH_3I^+ 离子产率随压强成线性的变化关系，这说明 I^+ 、 CH_3I^+ 离子是由单分子过程产生的； I^+ 离子的功率指数为 3.19，而 CH_3I^+ 离子的功率指数随激光能量而变，高功率时为 3.22，低功率时为 1.7。

CH_3I 的 A 带是一个连续带，在 32500 cm^{-1} 附近开始，峰值位于 38000 cm^{-1} ，它涉及 $5p\pi$ 非键碘电子到反键 σ^* 分子轨道的前进带，A 带吸收中涉及的组态是 $a_1^2e^4 - a_1^2e^3(a_1^*)$ ，在自旋-轨道作用下，($5p\pi, \sigma^*$) 产生 5 个分量分别为 A_1 、 A_2 和三个 E 激励态^[6]。

当激励光子能量大于 32500 cm^{-1} 时，单光子吸收就能达到并进入 $5p\pi - \sigma^*$ 吸收带，A 带激励态的离解速率大大超过上泵浦速率， CH_3I 很容易碎裂，碎片继续吸收光子产生碎片离子。所以，在这一波段 CH_3I 分子的碎裂模式属于 A 类模型。



(a)



(b)

Fig. 2 Mass spectra from both electron impact (a) and multiphoton ionization (b) of CH_3I

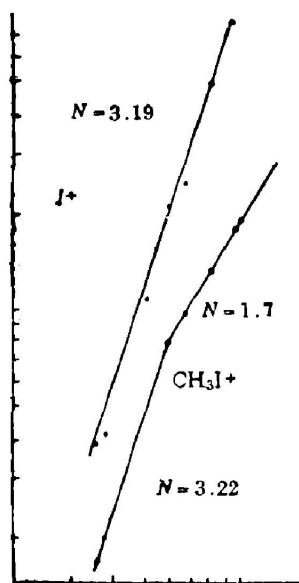


Fig. 3 Yields of CH₃I⁺ and I⁺ as a function of 308 nm laser pulse energy

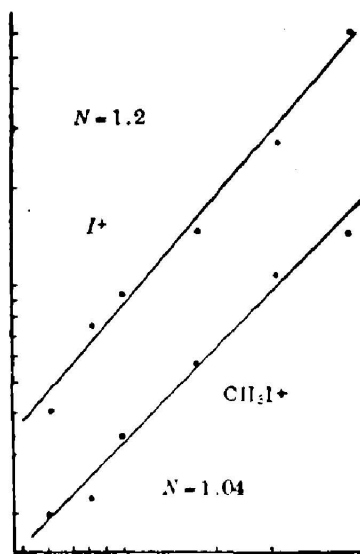


Fig. 4 Pressure dependence of CH₃I⁺ and I⁺ yields pumped by 308 nm laser

当激励光的能量大于 32000 cm^{-1} 时, 单光子吸收不能进入 $5p\pi-\sigma^*$ 带, 二光子吸收与 $(5p\pi, 6p)$ 里德堡态共振, 该能级寿命比较长, 处于这些激励态的粒子离解速率小于上泵浦速率, 它进一步吸收光子形成母体离子, 而后母体离子再吸收光子而碎裂, 故在这一波段, CH₃I 分子的碎裂为(B)类。

本工作使用的激励波长为 308 nm, 它的单光子能量大于 32000 cm^{-1} , 而小于 32500 cm^{-1} , 处于过渡区。

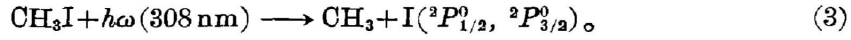
由图 2 可见, 在 308 nm 光作用下, CH₃I 母体离子峰低于 I⁺ 峰, 且在不同激光功率作用下, 均有 CH₃I⁺ 峰存在, 此外, CH₃I⁺ 离子产率的气压指数近似等于 1, 这就说明, CH₃I⁺ 不可能是由碎片离子碰撞产生, 而是直接由电离产生, 又因三光子能量超过 CH₃I 的电离势, 那么 CH₃I 是由二光子共振三光子电离过程产生的, 中间二光子共振态为 $(5p\pi, 5p)$ 里德堡态。即



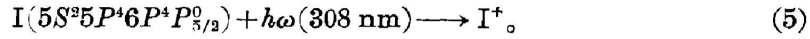
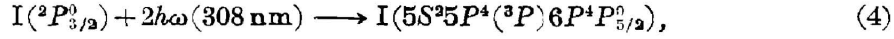
说明(B)类碎裂通道是存在的, 但如果在 308 nm 处, CH₃I 的电离仅存在(B)类碎裂通道, 那么低激光功率时应只有 CH₃I⁺ 峰, 且随着功率增加, 碎片离子开始出现, 进而 I⁺ 峰超过 CH₃I⁺ 峰, 各种离子峰的强度顺序发生逆转, 但由实验数据得知, 在低激光强度时就有 I⁺ 出现, 且当激光功率变化, I⁺ 峰一直很强, 这些说明不仅存在(B)类碎裂通道的假设, 在低激光强度的情况下, I⁺ 的形成存在另一种碎裂通道, 即先由 CH₃I 碎裂, 而后通过中性碎片再电离形成 I⁺ 的(A)类模型。

事实上, 也能用(A)类碎裂的存在很好地解释实验中所测得的 I⁺ 的功率依赖关系。因为基态到 A₂ 的跃迁是单光子禁戒跃迁, 所以 CH₃I 分子只能通过单光子的吸收跃迁到 A₁

态和 E 态, A_1 态碎裂产生激发态($^3P_{1/2}$)I 原子, E 态碎裂产生基态($^2P_{3/2}$)I 原子^[7], 因而表征跃迁发生的表达式为



但对于 $\lambda=308 \text{ nm}$ 的光子而言, 二光子能量恰好和 $^2P_{3/2}$ 到 $5S^25P^46P^4P_{5/2}^0$ 态的跃迁共振, 跃迁后的 I 原子再吸收一个光子而被电离, 即



CH_3I 分子多光子电离能级图示于图 5^[6,8], 由图 5 可知 I 原子经过了一个 (2+1) 多光子

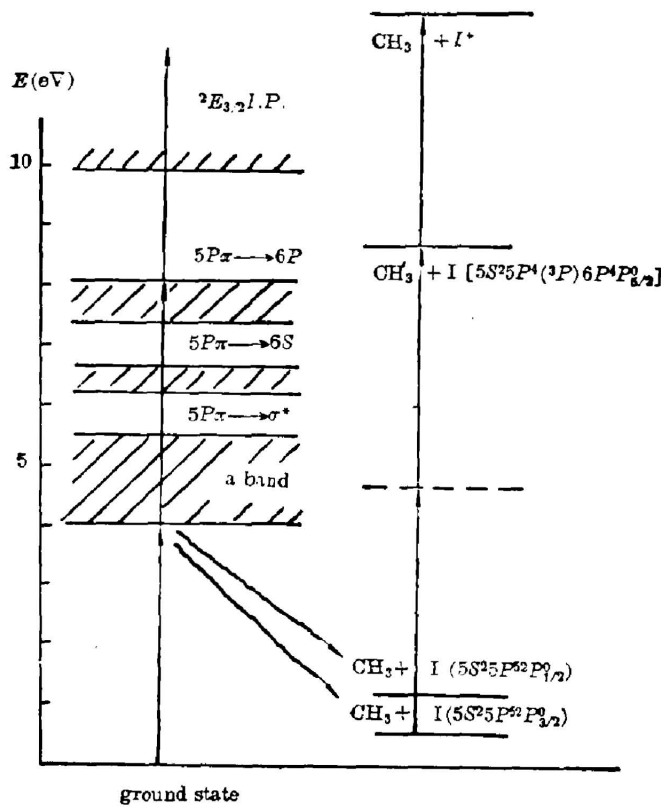


Fig. 5 Energetics of ionization and fragmentation of CH_3I

光子电离过程, I^+ 的功率指数应为 4, 但由于原子电离截面相当大, 在低激光功率时, 电离这一步已经饱和, 这将使得 I^+ 的功率指数由 4 降到 3, 与实验测得的 3.19 是相符合的; 当激光功率变强时, CH_3I^+ 产率的功率指数为 1.7, 这一方面表明出现饱和电离的情况。另一方面, CH_3I^+ 离子在高激光功率下, 进一步激励和碎裂也可使 CH_3I^+ 离子数大大降低。

但 CH_3I^+ 的碎裂引起的 I^+ 离子的增加并未使 I^+ 的功率指数明显增加, 可见在 $\lambda=308 \text{ nm}$ 激光作用下, (A) 类碎裂通道在 CH_3I 碎裂中起主要作用。

CH_3^+ 峰非常小, 且只在高激光功率下存在, 它的形成通道很可能是由激励态 CH_3I^+ 碎裂造成的。

四、结 论

实验结果的动力学分析表明, 母体离子的形成是一个两光子共振三光子电离过程, 而 I^+ 离子的形成经历了中性母体分子碎裂和碘原子的二光子共振三光子电离过程, 母体离子的激励和碎裂是 I^+ 离子形成的另一类碎裂通道, 两种离子形成碎裂通道的共存和竞争是 (A) 类机理到 (B) 类机理过渡区的多光子电离和碎裂的特征。

徐绍基、陈晋藩、纪玉峰等同志参加部分实验工作。

参 考 文 献

- [1] V. S. Antonov *et al.*; *Sov. Phys. Usp.*, 1984, **27**, No. 2 (Feb) 81.
[2] Mau-Song Chou; *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **114**, No. 3 (Feb) 279.
[3] J. S. Chou *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **100**, No. 3 (Oct) 209.
[4] B. D. Koplitz *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, No. 6 (Sep) 2271.
[5] K. R. Newton; *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, No. 12 (Jun), 2246.
[6] A. Gedanken *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, No. 10 (May) 4798.
[7] T. Donohue, J. R. Wiesenfeld; *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, No. 8 (Oct), 3130.
[8] C. E. Moore; *Atomic Energy Levels*, U. S. Government Printing Office; 1971, Vol. III, December, 103.

Mechanism of multiphoton ionization and fragmentation of CH₃I

HAN JINGCHENG, GUA YIFU AND LIU SONGHAO

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

(Received 10 December 1985; revised 13 January 1986)

Abstract

The experimental multiphoton ionization (MPI) mass spectrum of CH₃I at 308 nm is reported. The dependence of the yields of I⁺ and CH₃I⁺ ions on the sample pressure and laser pulse energy have been measured. The fragmentation mechanism of CH₃I at 308 nm is suggested, which involves competition between two MPI-fragmentation pathways.