

NH₃ 多光子电离和裂解动力学过程分析

李书涛 刘厚祥 韩景诚 吴存恺
(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

本文分析了在 XeCl 准分子激光作用下 NH₃ 分子的多光子电离质谱形成机理。所建立的动力学模型包括主要由经过中间态 $\tilde{B}(0)$ 和 $\tilde{C}(1)$ 的 (2+1) 共振多光子电离, 生成 NH₃⁺; 离子-分子反应形成大量的 NH₄⁺; 经 $\tilde{B}(0)$ 态的 (2+2) 共振多光子电离, 可能产生低产额的 NH₂⁺。这个模型的速率方程解与实验测量符合得很好, 并在离子流强度对激光脉冲宽度的依赖关系中预示直接电离或间接电离机制的信息。

关键词: 多光子电离质谱; 氨分子; 动力学分析; 紫外激光。

一、引 言

速率方程近似方法是研究分子多光子电离和裂解过程的一个重要理论分析方法^[1]。它对于大多数分子多光子电离实验条件来说 (ns 激光脉冲, 脉冲相干时间远小于脉冲长度) 已为密度矩阵方法证明了其可行性^[2]。速率方程方法能够在较大范围内较好地描述分子中发生的多光子过程^[3], 特别在共振多光子电离条件下速率方程的解正是含时的 Bloch 方程解的时间平均^[4]。

Baba^[5] 和 Robin^[6] 等分别利用速率方程近似法处理了中性分子电离模型, 母体离子裂解模型以及自电离模型的多原子分子的多光子电离和离解过程。较成功地说明了母体离子和各碎片离子的动力学规律。

本文根据我们对 NH₃ 所做的多光子电离质谱实验的结果, 考虑了 NH₃⁺ 离子与 NH₃ 分子的离子-分子反应过程等, 提出了 NH₃ 分子多光子电离过程的母体离子裂解-离子分子反应动力学模型。利用速率方程方法分析了各类离子形成的动力学过程。导出了各离子产额的解析表达式, 计算出各离子产额的光强度指数因子和分支比。理论计算结果与实验结果基本符合。

二、实验结果与分析

我们用 XeCl 准分子激光光源研究了在分子束条件下 NH₃ 分子的多光子电离质谱^[7], 实验观察到 NH₂⁺, NH₃⁺ 和 NH₄⁺ 激光诱导质谱信号, 分别对应于质荷比 $m/e=16, 17, 18$, 见图 1。其中 NH₄⁺ 相对产额非常大, 可达 34.6% (相对于 NH₃⁺ 产额)。实验测量了各离子产额对样品气量 (分子数密度) 和激光强度的依赖关系, 其中 NH₂⁺ 和 NH₃⁺ 信号强度随气量增加而线性增长, 在高气量区稍有饱和现象发生, 而 NH₄⁺ 信号强度与气量的平方成正比。

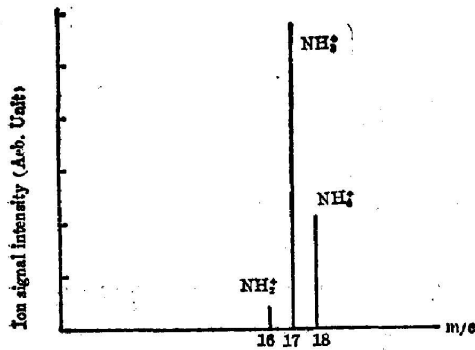


Fig. 1 NH₃ MPI mass spectrum induced by XeCl excimer laser

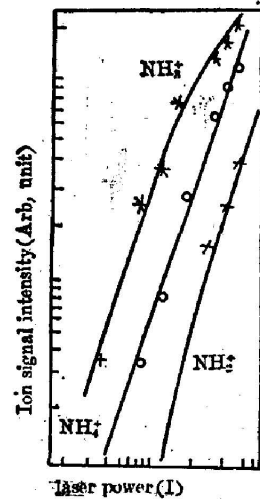


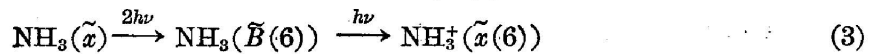
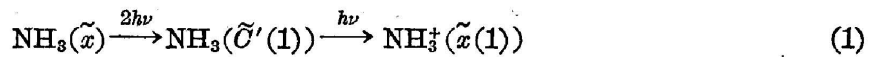
Fig. 2 The log-log plots of ion intensity versus laser power

Note: The solid lines in the figure are the calculation results and the mark-point are our experimental data

各离子信号的光强依赖关系(图2)则反映 NH₃⁺ 和 NH₂⁺ 离子经三光子过程形成, 而 NH₊ 离子经四光子过程形成。

NH₃ 分子的电子激发态 $\tilde{B}(v)$ 和 $\tilde{C}'(v)$ 部分重迭^[8], 尤其是 $\tilde{B}(6)$ 和 $\tilde{C}'(1)$ 振动能级同时处在 XeCl 准分子激光波长 308 nm 的双光子波长上。根据实验结果可确认各离子经过如下过程形成:

处于基态 \tilde{x} 的 NH₃ 分子经共振双光子吸收跃迁至 Rydberg 态 $\tilde{B}(6)$ 和 $\tilde{C}'(1)$ 处, 这些态的分子再继续吸收一或两个光子, 达到 NH₃⁺ 的电子基态 \tilde{x} 和第一激发态 \tilde{A} 。NH₃⁺ 离子和 NH₃ 电子激发态均具有 D_{3h} 几何构型, 它们的势能曲线形状完全类似^[9]。根据 Franck-Condon 原理, 激发态 NH₃ 光电离产生的离子 NH₃⁺, 其内能态主要分布于 $\Delta v=0$ 附近, 即振动态选择性电离^[10]。



显然(2+2)多光子电离效率远小于(2+1)多光子电离效率, 因此 NH₃⁺ 产额主要来自(2+1)多光子电离过程(1)和(3)。

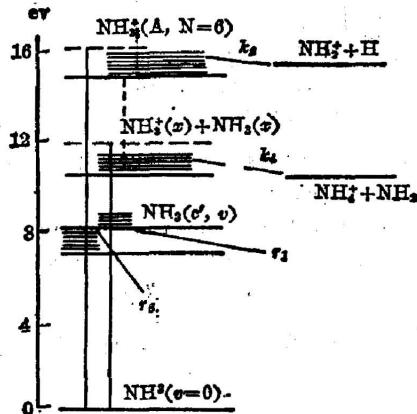
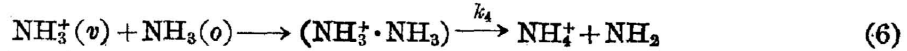
308 nm 光子能量(4.01 eV)不足以诱发 NH₃⁺($\tilde{A}(v)$) $\xleftarrow{4.78 \text{ eV}}$ NH₃⁺($\tilde{x}(v)$)^[12, 13], 因此我们认为 NH₃⁺($\tilde{A}(v)$)主要来自(2+2)多光子过程(2)和(4)。

NH₂⁺ 主要来源于 NH₃⁺($\tilde{A}(v)$)的裂解^[11]



NH_3^+ 的热力学解离阈能是 15.7 eV。但在多光子电离情况下, 解离阈能约低 0.8 eV^[12]。文献[9]给出在 $\text{NH}_3(2+1)$ 多光子电离过程中, 对于 $\tilde{B}(v>4)$ 和 $\tilde{C}'(v>0)$ 态, NH_3^+ 约有百分之几的产额。可预言随振动量子数增加, 这个通道益发重要。根据一些理论^[11]和实验^[14]分析, 裂解过程(5)的速率相当大 ($K_2 \geq 10^{12} \text{s}^{-1}$)。

电离区生成的 NH_3^+ , 在加速电场作用下获得横向速度与该区域中存在的大量 NH_3 分子碰撞发生离子-分子反应^[18]:



放热的质子转移反应(6)是个振动相关的反应, 其反应截面值随 $\text{NH}_3^+(v)$ 振动激发增大而减小。在典型实验条件下, 经(1)和(3)通道生成 $\text{NH}_3^+(\tilde{x}(v))$ 的效率之比为 $f(v=6)/f(v=1) \approx 20\%$ ^[13]。因此可认为 NH_3^+ 主要经由通道(1)和(6)生成。

与 NH_3^+ 一样, NH_3 多光子电离的另一产物 NH_2^+ 也具有较强活性。它与中性分子 NH_3 碰撞发生放热的电荷转移过程^[15]:



从实验结果来看, NH_2^+ 信号的产量指数因子近于

1, 可见经两体过程(8)产生的 NH_3^+ 产额对总 NH_3^+ 信号影响很小。

以上描述的 NH_3 多光子电离动力学过程归纳成图3。

三、速率方程分析

在给出上述模型的速率方程组之前, 首先说明所涉及的一些简化过程:

(1) 电荷转移反应(7)对 NH_3^+ 离子的损耗和生成过程作用相抵消, 所以在速率方程组中没有列出。

(2) 根据实验结果分析, 电荷转移反应(8)对 NH_3 产额贡献比其它过程的贡献小得多, 所以忽略这一项。于是得到相应的速率方程组为:

$$\dot{N}_g = -(\sigma'_{01} + \sigma'_{06}) I^2 N_g \quad (9)$$

$$\dot{N}_1 = \sigma'_{01} I^2 N_g - (\sigma_{11} I + r_1) N_1 \quad (10)$$

$$\dot{N}_6 = \sigma'_{06} I^2 N_g - (\sigma_{16} I + \sigma'_{06} I^2 + r_6) N_6 \quad (11)$$

$$\dot{N}_{31}^+ = \sigma_{11} I N_1 - k_4 N_g N_{31}^+ \quad (12)$$

$$\dot{N}_{36}^+ = \sigma_{16} I N_6 \quad (13)$$

$$\dot{N}_{3e}^+ = \sigma'_{06} I^2 N_g - k_2 N_{3e}^+ \quad (14)$$

$$\dot{N}_4^+ = k_4 N_g N_{31}^+ \quad (15)$$

$$\dot{N}_2^+ = k_2 N_{3e}^+ \quad (16)$$

式(9)~(11)描述了 NH₃ 在基态和双光子共振振动能级上数密度的变化。式(12)~(16)描述了各离子数密度的变化。其中第一脚标表示离子种类 NH₂⁺, NH₃⁺ 和 NH₃⁺, 第二脚标表示离子态。σ'_{ij} 代表光吸收截面或光电离截面, 撇号表示双光子吸收, 脚标 ij 表示态 i→j 跃迁。r_i 表示态之衰减过程速率。k₂ 和 k₄ 分别表示反应式(5)和式(6)的反应速率。

激发态分子 NH₃ 的电离速率 σ_{ij}I (~10⁸ s⁻¹) 远大于基态分子 NH₃ 的双光子吸收速率 σ'₀₁I² (~10⁶ s⁻¹)。因此激发态分子 NH₃ 的数密度可作稳态近似处理^[9], 即 $\dot{N}_6 = \dot{N}_1 = 0$ 。那么有

$$N_6 = \frac{\sigma'_{06} N_g I^2}{\sigma_{i6} I + \sigma'_{06} I^2 + r_6} \quad (17)$$

$$N_1 = \frac{\sigma'_{01} N_g I^2}{\sigma_{i1} I + r_1} \quad (18)$$

求解式(11)~(16), 考虑到 σ'_{ij}I² ≪ σ_{ij}I 和 r_i, 得各离子产额的解析表达式:

$$N_2^+ = \frac{\sigma'_{06} \sigma'_{01} N_g I^4}{\sigma_{i6} I + r_6} \left[T + \frac{1}{k_2} (e^{-k_2 T} - 1) \right], \quad (19)$$

$$N_4^+ = \frac{\sigma_{i1} \sigma'_{01} N_g I^3}{\sigma_{i1} I + r_1} \left[T + \frac{1}{k_4 N_g} (e^{-k_4 N_g T} - 1) \right], \quad (20)$$

$$\begin{aligned} N_3^+ &= N_{31}^+ + N_{36}^+ + N_{3e}^+ \\ &= \frac{\sigma_{i1} \sigma'_{01} N_g I^3}{\sigma_{i1} I + r_1} \cdot \frac{1}{k_4 N_g} (1 - e^{-k_4 N_g T}) \\ &\quad + \frac{\sigma_{i6} \sigma'_{06} N_g I^3}{\sigma_{i6} I + r_6} \left[T + \frac{\sigma'_{06} I}{\sigma_{i6} k_2} (1 - e^{-k_2 T}) \right], \end{aligned} \quad (21)$$

T 为激光脉冲宽度。前面提到 k₂ ≥ 10¹² s⁻¹, 那么 e^{-k₂T} ≪ 1, $\frac{1}{k_2} \ll T$, 式(19)和(21)进一步简化为:

$$N_2^+ = \frac{\sigma'_{06} \sigma'_{01} N_g T I^4}{\sigma_{i6} I + r_6} \quad (18')$$

$$N_3^+ = N_g I^3 \left[\frac{\sigma_{i1} \sigma'_{01}}{\sigma_{i1} I + r_1} \cdot \frac{1}{k_4 N_g} (1 - e^{-k_4 N_g T}) + \frac{\sigma_{i6} \sigma'_{06} T}{\sigma_{i6} I + r_6} \right]. \quad (21')$$

式(19)~(21)分别反映了三种离子强度随样品气量, 激光强度以及激光脉冲宽度等的变化规律。从分子参数 σ_{ij} 和 r_i 等对离子强度的影响以及与 NH₃ 多光子电离实验结果比较, 将使我们进一步认识其动力学机理。

在 NH₃ 多光子电离实验^[12]中观察到 \tilde{B} 态与 \tilde{C}' 态的电离截面大致相同。Ashfold^[9] 等实验分析了 NH₃ 的 \tilde{C}' 态和 \tilde{B} 态的预离解动力学, 认为它们的预离解均由于激发态与强烈离解态 \tilde{A} (¹A₂[']) 高能级的非绝热耦合引起。对于能量相同的能级, $\tilde{C}'(v)$ 的预离解速率高于 $\tilde{B}(v)$ 的预离解速率。由此可见随 I 增大, 1/(σ_{i6}I + r₆) 较 1/(σ_{i1}I + r₁) 因子光呈现光强饱和和效应。由于衰减因子 (1 - e^{-k₄N_gT}) 使得 (21)' 式中第二项大于第一项, 即 N₃⁺ 强度随 1/(σ_{i6}I + r₆) 首先饱和。这就解释了实验结果中 NH₂⁺ 和 NH₃⁺ 光呈现饱和的现象。将式(19)~(21)展开还可看出各离子强度的气量 N_g 变化关系也与实验规律一致。级数展开式还反映出一个有趣的现象, 即由直接电离产生的离子, 如 NH₃⁺, 与激光脉冲宽度 T 成正比; 而间接电离产生的离子, 如离解反应产物 NH₂⁺ 和离子分子反应产物 NH₃⁺, 与激光脉冲宽度

Table 1 The power indices of log-log plots for various ion signals

	NH ₂ ⁺		NH ₃ ⁺		NH ₄ ⁺	
	I	II	I	II	I	II
exp. ^[7]	—	3.1	2.9	1.8	2.9	2.9
cal.	3.6	3.1	2.8	2.2	2.8	2.7

Note: I and II denote low and high laser power region, respectively.

的平方成正比。此为正确判断分子多光子电离动力学机理提供了一种判据。

将 $\sigma'_{01}/\sigma'_{00} \approx 1.5^{[13]}$, $k_4 \approx 4.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1[13]}$, $r_1 = 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1[14]}$, 代入式 (19)~(21)

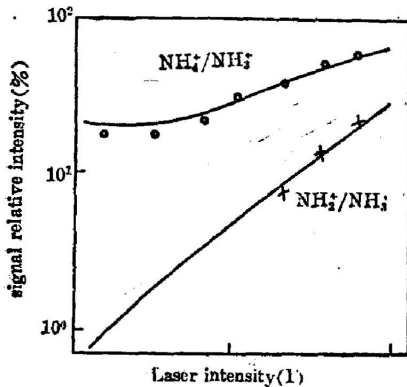


Fig. 4 Relative intensities of the ions as function of laser power.

(to see Fig. 2's Note)

设 $\sigma_{ij} = 5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, $\sigma'_{ij} = 10^{-48} \text{ cm}^2 \text{ s}$, $r_1/r_6 = 10$ 。模拟典型的实验条件, 计算出各离子强度随激光强度变化的关系曲线(图 2), 其光强指数(表 1)与实验测量很好地符合。

从式(19)~(21)可导出离子强度比表达式:

$$\frac{N_4^+}{N_3^+} = k_4 N_0 T \left(1 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-k_4 N_0 T)^n}{(n+2)!} \right) \times \frac{\sigma_{i1} \sigma'_{01}}{\sigma_{i6} \sigma'_{00}} \cdot \frac{\sigma_{i6} I + r_6}{\sigma_{i1} I + r_1}, \quad (22)$$

$$\frac{N_2^+}{N_3^+} = \frac{\sigma'_{60} I}{\sigma_{i1}} \left(1 + \frac{\sigma'_{06}}{\delta'_{01}} \times \frac{\sigma_{i1} I + r_1}{\sigma_{i6} I + r_6} \cdot \frac{k_4 N_0 T}{1 - e^{-k_4 N_0 T}} \right). \quad (23)$$

由分子热力学方法估计电离室中分子束数密度约为 $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。计算结果由图 4 给出。典型数值为: $N_4^+/N_3^+ \approx k_4 N_0 T = 27\%$, $N_2^+/N_3^+ \approx 10^{-2}$ 。如上结果与实验^[7,10]测量定性符合。

本实验工作还有朱荣、关一夫和丁佩贤同志参加; 作者对中国科学院研究生院客座教授陆光祖给予的有益讨论表示感谢。

参 考 文 献

- [1] D. H. Parker; "Ultrasensitive Laser Spectroscopy", (Edited by D. S. Kliger, Academic Press, Inc., New York, 1983), 257~266.
- [2] J. R. Ackerhalt, J. H. Eberly; *Phys. Rev.*, 1986, **A14**, No. 5 (May), 1705~1710.
- [3] J. H. Eberly, S. V. O'Neil; *Phys. Rev.*, 1979, **A19**, No. 3 (Mar), 1161~1168.
- [4] J. R. Ackerhalt, B. W. Shore; *Phys. Rev.*, 1977, **A16**, No. 1 (Jan), 277~282.
- [5] M. Baba *et al.*; *Chem. Phys.*, 1984, **83**, No. 1 (Jan), 221~233.
- [6] G. J. Fisanick *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, No. 10 (May), 5571~5580.
- [7] 韩景诚等;《光学学报》, 1987, **7**, No. 3 (Mar), 216~222.
- [8] J. H. Glowonia *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 9 (Nov), 4296~4309.
- [9] M. N. R. Ashfold *et al.*; *Chem. Phys.*, 1984, **88**, No. 3 (Aug), 463~478.
- [10] W. E. Conaway *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **113**, No. 5 (Feb), 429~434.
- [11] C. Krier *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, No. 9 (May), 4073~4075.
- [12] J. H. Glowonia *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, No. 1 (July), 68~76.
- [13] Tomas Baer *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, No. 9 (Nov), 4477~4484.
- [14] 解金春等;《物理化学学报》, 1986, **2**, No. 4 (Aug), 371~380.

- [15] D. Van Pijkeren, *et al.*; *Chem. Phys.*, 1985, **95**, No. 3 (July), 449~457.
[16] A. J. Grimley, B. D. Kay; *Chem. Phys.*, 1983, **98**, No. 4 (July), 359~362.

Dynamics analyses of NH₃ multiphoton ionization and fragmentation

LI SHUTAO, LIU HOUXIANG, HAN JINGCHENG AND WU CUNKAI
(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

(Received 5 November 1986; revised 27 January 1987)

Abstract

This paper analyses the formation mechanism in NH₃ multiphoton ionization mass spectra induced by an XeCl excimer laser. Established model includes that NH₃⁺ are mainly yielded in (2+1) multiphoton ionization via the Rydberg states *B*(6) and *C'*(1), and NH₂⁺ formed from ion-molecule reaction, NH₃⁺(NH₃, NH₂)NH₂⁺ and very low-yield NH₂⁺ most probably produced from (2+2) multiphoton ionization via resonant intermediate state *B*(6). The rate equation solution for this model is in good agreement with our experimental results. It predicts that the information on direct or indirect ionization mechanisms are involved in the dependences of ion intensity on laser pulse duration.

Key Words: MPI mass spectra; Ammonia molecule; Dynamics analysis; UV laser.