

XeCl 准分子激光诱导的 氮分子多光子电离

韩景诚 关一夫 刘厚祥 吴存恺

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学实验室)

朱 荣 李书涛

(中国科学院安徽光学精密机械研究所一室)

提 要

本文采用分子束和改装过的质谱装置,进行了氯化氙准分子激光诱导的氮分子紫外光电离的研究。我们不仅在 $(m/e)=16, 17$ 处分别观察到 NH_2^+ 和 NH_3^+ 离子峰,而且还在 $(m/e)=18$ 处观察到 NH_4^+ 离子峰。为搞清各种离子特别是 NH_4^+ 离子的产生机理,测量了各种离子产率与样品压强和激光功率的依赖关系。

关键词: 多光子电离; 多光子过程。

一、引 言

目前,多光子电离(MPI)为离子-分子反应动力学的研究提供了一种制备振动选态离子的诱人手段。由于氮分子 \tilde{B} 态和 \tilde{C}' 态和氮离子 \tilde{a} 态均具有平面平衡的几何构型,由Franck-Condon原理可见,它的 $\Delta v=0$ 跃迁在电离这一步中将具有很强的优势,因而氮分子是通过共振增强的多光子电离(REMPI)进行振动选态的理想分子,基于上述原因,氮的研究工作^[1-6]目前又进一步活跃起来。

Washida等^[6]研究了 NH_3 的真空紫外光解,给出 $\text{NH}(C'\pi)$ 的转动布居和 NH 的形成势。Castleman Jr.^[3]使用可调谐激光进行了氮分子 \tilde{B} 态和 \tilde{C}' 态共振多光子电离的研究,给出 NH_3 分子的多光子电离光谱。Zare^[2]研究了内能和平动能对 $\text{NH}_3^+(\nu)+\text{D}_2$ 离子-分子反应的影响,指出交换通道($\text{NH}_2\text{D}^++\text{HD}$ 或 $\text{H}+\text{D}$ 由于离子振动激励而得到增强,而 $\text{NH}_3\text{D}^++\text{D}$ 通道几乎不受影响。

本文使用XeCl准分子激光器作为激励源,采用分子束和质谱仪装置,取得 NH_3 分子在各种气压和激光能量下的质谱,对各种离子的形成机理进行了探讨,对 $\text{NH}_2^+(\text{NH}_3\cdot\text{NH}_2)\text{NH}_4^+$ 离子-分子反应进行了研究,发现在我们实验条件下,该反应具有较大的优势。

二、实验装置

实验装置如图1所示。激励光源为XeCl准分子激光器,激光输出波长为308nm左

收稿日期: 1986年4月11日; 收到修改稿日期: 1986年6月16日

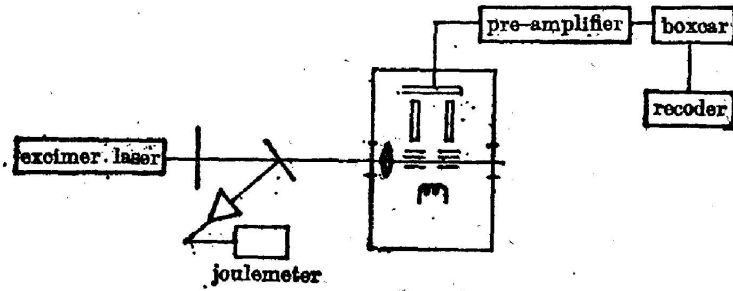


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

右, 脉冲重复频率为 5 Hz, 脉冲宽度为 10 ns, 单脉冲能量约为 80 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/sec 的涡轮分子泵抽空, 真空室极限真空度可达 10^{-7} Torr, 分子束喷嘴内径为 0.3 mm, 激光束由焦距为 1500 mm 的凹面反射镜会聚, 然后再经过真空室的石英窗射入, 最后由焦距为 70 mm 的石英透镜会聚到电离室中心, 并与由同一水平面垂直射入的分子束相交, 激光焦点的光束截面为 $0.1 \times 1.5 \text{ mm}^2$ 。

改装后的四极质谱仪用于质量数分析, 电离室为不锈钢圆桶, 壁上有两对相互垂直的圆孔, 激光束穿过一对圆孔, 分子束通过另一对圆孔, 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, 它用于电子轰击电离, 仅使用激光电离时, 可将发射灯丝的电流切断。产生的正离子在加速场作用下, 通过电子透镜聚焦进入四极场, 然后正离子由电子多通道倍增器进行探测, 输出的电流信号经电流放大器放大后, 再由 Boxcar 积分器平均, 而后记录在 X-Y 记录仪上。

三、实验结果和讨论

图 2 示出 NH_3 分子在 XeCl 准分子激光作用下的质谱图, 在质量数为 16, 17, 18 处分别观察到 NH_2^+ , NH_3^+ 和 NH_4^+ 质谱峰, 其中 NH_3^+ 离子峰最强, NH_4^+ 次之, 而 NH_2^+ 峰最小, 而且比前两个质谱峰要小得多。

图 3 示出作为激光脉冲能量函数的离子产率, 在低激光能量时, NH_3^+ 离子信号的光强指数为 2.93, 当激光功率增高时, 该指数为 1.84。而 NH_2^+ 离子只有在激光单脉冲能量超过 20 mJ 左右时才能被观察到, 它的强度指数为 3.14, 而 NH_4^+ 离子的光强指数为 2.95。

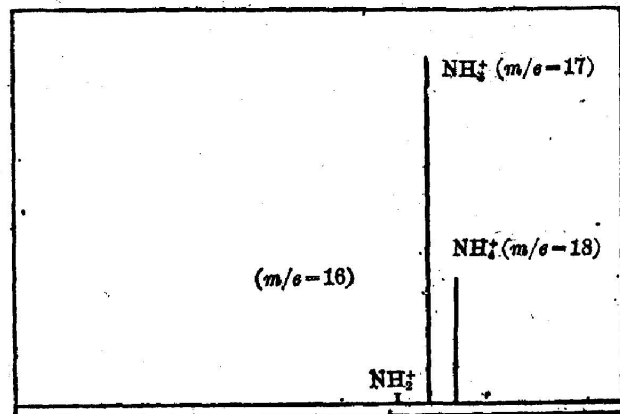


Fig. 2 Multiphoton ionization mass spectra for NH_3

由图 4 示出各种离子的压强依赖关系, 可以看出 NH_2^+ 离子的压强指数为 0.95, 而在高压下, 压强指数为 0.46, NH_3^+ 离子的压强指数为 1.89, NH_4^+ 的压强指数为 1.07; 高压压

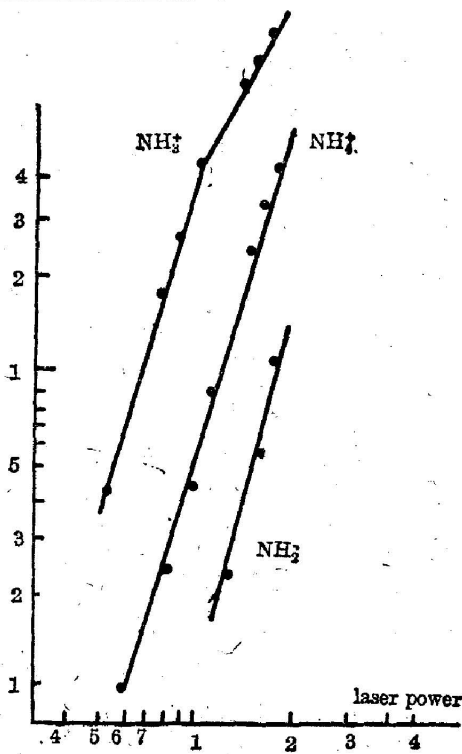


Fig. 3. Yields of various ions as a function of laser power under the action of XeCl excimer laser

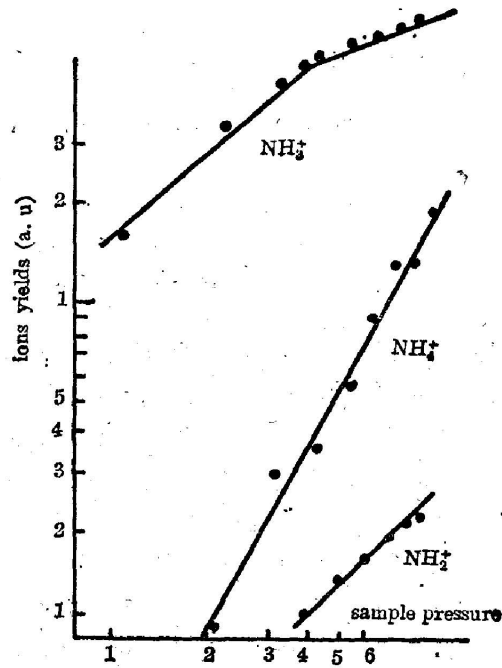
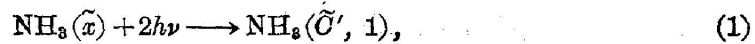


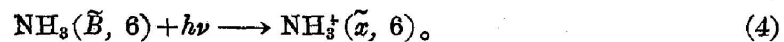
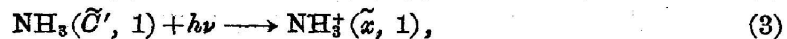
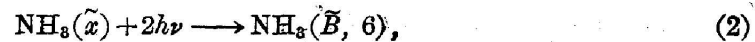
Fig. 4. Pressure dependence of various ions yields under the action of XeCl excimer laser

下气压指数变小。

氯化氙准分子激光输出波长为 3080 \AA , 3082.5 \AA , 3079 \AA , 3085.5 \AA , 3075 \AA 等, 其中前两条输出线较强^[7]。而 $\tilde{B}(6)$ 和 $\tilde{O}'(1)$ 两个振动能级靠得很近, 在由 Castleman Jr.^[8] 给出的 NH_3 分子多光子电离光谱中, 可以看到 $\tilde{O}'(1)$ 和 $\tilde{B}(6)$ 两振动带部分重叠, 而我们使用的分子束装置是发散束, 两振动带的重叠现象将更为严重, 两个 XeCl 准分子激光的光子能量正好将 NH_3 分子激励到 $\tilde{B}(6)$ 或 $\tilde{O}'(1)$ 态, 而三光子能量超过 NH_3 分子的电离势 (10.15 eV), $\tilde{B}(6)$ 和 $\tilde{O}'(1)$ 为里德伯态, 寿命比较长, 虽然, NH_3^+ 离子的形成应是一个二光子共振三光子电离过程。我们实验中得出的 NH_3^+ 离子光强指数 (约为 3) 和高光强时出现的饱和电离, 以及 NH_3^+ 离子的气压指数为 1 左右, 这些都支持 NH_3^+ 离子的形成是 (2+1) 过程这一观点, 即

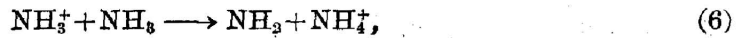


或



(3)、(4) 两式表明 NH_3 分子经历了振动选态电离, 如前所述, 这是由于分子激发态与离子基态具有类似的平面平衡构型而造成的。

NH_2^+ 离子的形成可有以下几个途径



但是实验样品氨的纯度很高,不会含有 H_2 , 而 NH^+ 离子的出现势相当高, 为 21.2eV , 在 XeCl 准分子激光作用下, NH_3 分子经多光子电离和碎裂生成 $\text{NH}^+ + \text{H}_2$ 的几率相当小, 所以在实验过程中,基本上无 H_2 出现, 故(5)式表示的过程基本上不会发生; 一般说来, 在分子束膨胀过程中, $(\text{NH}_3)_2$ 分子的含量与外界条件有关, 低喷嘴温度, 高滞留气压情况下, 更易形成 $(\text{NH}_3)_2$, 我们使用的实验装置属扩散束, 喷嘴温度比较高, 滞留气压相当低, 很难形成 $(\text{NH}_3)_2$ 二聚物, 因此, (8)式所表征的过程对 NH_2^+ 的产率贡献极少; 虽然通过下面的(9)式和(10)式能产生 H 原子, 但产量相当少, 且产物粒子 H 和 NH_3 之间的碰撞截面相当小, 故(7)式表征的过程不可能产生这样强的 NH_2^+ 信号。所以, NH_2^+ 离子主要来自(6)式表征的

离子-分子反应。该过程为释热的原子或质子转移反应, $Q=0.737\text{eV}$ 。由于有大量的 NH_3 分子注入和大量的 NH_2^+ 离子产生, 且两者运动方向成 90° , 所以碰撞截面相当大。实验得出的 NH_2^+ 和 NH_2^+ 离子光强指数在低光强时相等, 而气压指数相差 1 也支持这一反应为 NH_2^+ 形成的主要过程。

在 \tilde{B} 和 \tilde{C}' 振动态作为共振能级的(2+1)多光子电离过程中, 直接选态电离是主要机理^[1], NH_2^+ 碎片离子的出现势为 15.8eV , 如图 5 所示, NH_3 分子吸收两个光子到达 $\tilde{B}(6)$ 或 $\tilde{C}'(1)$ 振动态, 这时有两种可能的上泵浦通道, 即可能再吸收两个光子直接碎裂(如(9)式和(10)式所示); 又可能吸收第三个光子形成选态离子 $\text{NH}_2^+(v)$ (如(3)式和(4)式所示), 然后 $\text{NH}_2^+(v)$ 离子再吸收两个光子碎裂(如(11)式和(12)式所示)。

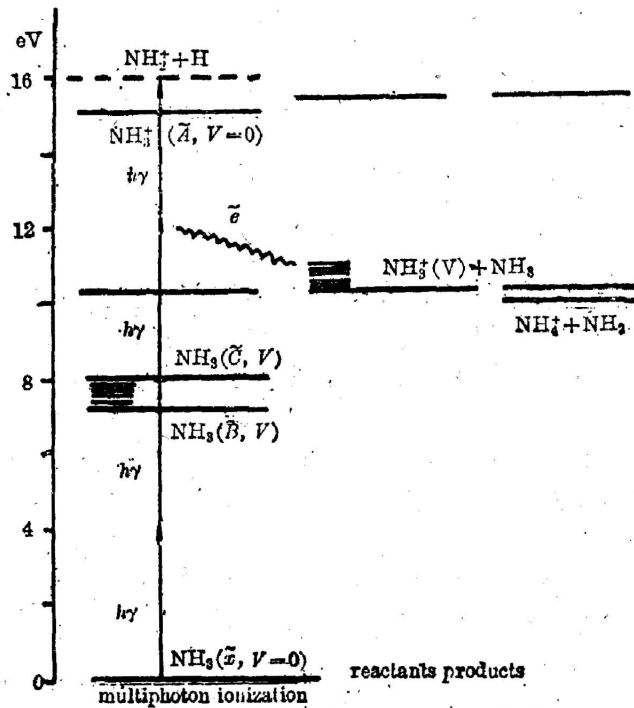
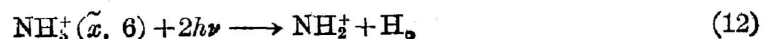
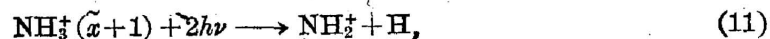
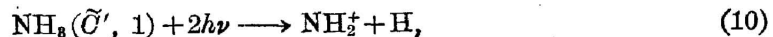
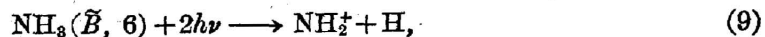
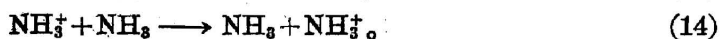
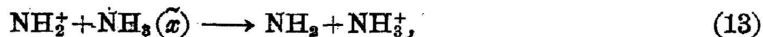


Fig. 5 Schematic diagram of multiphoton ionization mechanism for NH_3 molecule

但后一通道总共需要吸收 5 个光子, 几率相当小, 前一个通道只需吸收 4 个光子, 可能性较大, 我们所得到的 NH_2^+ 离子光强指数为 3.14, 这也支持了 NH_2^+ 离子主要来自前一通道的观点。图 5 中还标出两个过程



(14) 式表征的过程为电荷转移反应, 它不产生新的产物。由于 NH_2^+ 的产率很小, 所以由 (13) 式表征的过程产生的 NH_2^+ 离子数量相当小, 对于质谱图中 NH_2^+ 离子峰不起多大作用。

由图 5 示出的多光子电离过程图, 我们可以列出描述系统布居变化的微分方程组

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_g}{dt} &= - \left[\sum_{rv} \sigma_{rv}^{(2)} I^2 + \sum_{\nu} k_{\nu} N_{1\nu} \right] N_g + \sum_{rv} (\sigma_{rv}^{(2)} I^2 + S_{0rv}) N_{rv}, \\ \frac{dN_{rv}}{dt} &= - [\sigma_{rv}^{(2)} I^2 + S_{0rv} + S_{rv} + \sigma_{rv}^{(1)} I + \sigma_{rv}'^{(2)} I^2] N_{rv} + \sigma_{rv}^{(2)} I^2 N_g, \\ \frac{dN_{1\nu}}{dt} &= \sum_r \sigma_{rv}^{(1)} I N_{rv} - k_{\nu} N_g N_{1\nu}, \\ \frac{dN_{II}}{dt} &= \sum_{\nu} k_{\nu} N_{1\nu} N_g, \\ \frac{dN_{III}}{dt} &= \sum_{rv} \sigma_{rv}'^{(2)} I^2 N_{rv} - k' N_g N_{III}, \\ \frac{dN_I'}{dt} &= k' N_{III} N_g, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

式中 N_g 和 N_{rv} 分别为分子基态 g 和共振激发态, r 的第 ν 振动能级布居数密度。 $\sigma_{rv}^{(2)}$ 和 $\sigma_{rv}^{(1)}$ 分别为基态到共振态的双光子激发截面和共振态单光子电离截面。 S_{0rv} 和 S_{rv} 分别为共振态的自发辐射及非辐射弛豫速率。 $N_{1\nu}$, N_{III} , N_{II} 和 N_I' 分别为母体离子布居数密度, 产生的碎片粒子 NH_2^+ 的布居数密度, NH_2^+ 离子布居数密度和由碎片离子与 NH_3 反应产生的母体离子布居数。 k_{ν} 和 k' 分别为 $\text{NH}_2^+ + \text{NH}_3$ 以及 $\text{NH}_2 + \text{NH}_3$ 的反应速率。 $\sigma_{rv}'^{(2)}$ 为共振能级双光子电离截面。(15) 式是由一系列线性方程和非线性方程组成的方程组, 只有借助数值方法才能严格地解此方程组。为了得到物理上简明的结果, 我们根据实验条件作一定近似, 首先, 由 $\sigma_{rv}^{(2)} I^2 \tau \ll 1$ 和 $k_{\nu} N_{1\nu} \tau \ll 1$ 得到 $(dN_g/dt) = 0$, 将方程组线性化, 然后运用稳态近似于双光子共振态, 就可得方程组的近似解, 具体过程参照文献 [8]。由近似解可以得到三种离子的布居数密度。因为本实验中共振能级 rv 为 \tilde{B}_0 和 \tilde{C}'_1 , 代入布居数密度表达式, 即可得出离子流强度与光强和气量间的关系

$$\begin{aligned} i_{\text{NH}_2^+} &\propto \frac{\sigma_{B_0}^{(1)} \sigma_{B_0}^{(2)} I^3}{S_{0B_0} + S_{B_0} + \sigma_{B_0}^{(1)} I} N_0 \left(1 - \frac{1}{2} N_0 k_{B_0} \tau + \dots \right) \\ &\quad + \frac{\sigma_{C'_1}^{(1)} \sigma_{C'_1}^{(2)} I^3}{S_{0C'_1} + S_{C'_1} + \sigma_{C'_1}^{(1)} I} N_0 \left(1 - \frac{1}{2} N_0 k_{C'_1} \tau + \dots \right), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} i_{\text{NH}_3^+} &\propto \frac{k_{B_0} \sigma_{B_0}^{(1)} \sigma_{B_0}^{(2)} I^3}{S_{0B_0} + S_{B_0} + \sigma_{B_0}^{(1)} I} N_0^2 \left(1 - \frac{1}{6} N_0 k_{B_0} \tau + \dots \right) \\ &\quad + \frac{k_{C'_1} \sigma_{C'_1}^{(1)} \sigma_{C'_1}^{(2)} I^3}{S_{0C'_1} + S_{C'_1} + \sigma_{C'_1}^{(1)} I} N_0^2 \left(1 - \frac{1}{6} N_0 k_{C'_1} \tau + \dots \right), \end{aligned} \quad (17)$$

$$i_{\text{NH}_2^+} \propto \frac{\sigma_{B_6}^{(1)} \sigma_{B_6}^{(2)} I^4}{S_{0B_6} + S_{B_6} + \sigma_{B_6}^{(1)} I} N_0 \left(1 - \frac{1}{2} N_0 k' \tau + \dots\right) + \frac{\sigma_{C_1}^{(2)} \sigma_{C_1}^{(1)} I^4}{S_{0C_1} + S_{C_1} + \sigma_{C_1}^{(1)} I} N_0 \left(1 - \frac{1}{2} N_0 k' \tau + \dots\right), \quad (18)$$

式中 τ 为激光脉冲宽度, N_0 为氨基态布居数密度, I 为激光光强, 由(16)~(18)式可知, 低气量时 $N_0 k' \tau \ll 1$, 则 τ^n ($n=1, 2, \dots$) 项可忽略, 于是 $i_{\text{NH}_2^+} \propto N_0$, $i_{\text{NH}_2^+} \propto N_0^2$, $i_{\text{NH}_2^+} \propto N_0$, 这与实验得出的 $i_{\text{NH}_2^+} \propto N_0^{0.95}$, $i_{\text{NH}_2^+} \propto N_0^{1.89}$, $i_{\text{NH}_2^+} \propto N_0^{1.07}$ 基本一致。高气量时, 由于 $(N_0 k' \tau / 2)$ 项不可忽略, 离子流出现饱和, 这也由实验结果反映出来。

正因为直接选态电离, 所以只有少数 NH_3 分子是经历了 $(2+2)$ 过程碎裂成 NH_2^+ 离子, 而绝大部分氮分子形成振动选态离子后很难再吸收两个光子碎裂成 NH_2^+ 离子, 所以 NH_2^+ 离子产率应很小, 这点也由图 2 示出的质谱图所证实。

由于振动量子数愈高, NH_3 分子经 $(2+2)$ 多光子电离过程产生 NH_2^+ 的几率愈大^[3], 所以即使是很少量的 NH_2^+ 离子, 也主要来自 $\tilde{B}(6)$ 为共振态的 $(2+2)$ 多光子电离过程, $i_{\text{NH}_2^+}$ 应主要取决于(18)式的第一项。

在 $\text{NH}_2^+(\text{NH}_3, \text{NH}_2)\text{NH}_2^+$ 离子-分子反应过程中, 已知近似的 Langevin 反应截面随着 $\text{NH}_2^+(\alpha, v)$ 振动能的增加而减少^[3], 例如, 对于碰撞能 1 eV (k_0/k_1) ~ 0.1 ^[3] 所以, NH_2^+ 主要是由 $\tilde{C}'(1)$ 为共振态的 $(2+1)$ 多光子电离产生的 NH_2^+ 与 NH_3 反应产生的, $i_{\text{NH}_2^+}$ 应主要取决于(17)式的第二项。探测到的 NH_2^+ 离子则取决于 $\tilde{B}(6)$ 为共振态的多光子电离过程, 因而 $i_{\text{NH}_2^+}$ 也应由(16)式的第一项决定。

低光强时只有 NH_2^+ 和 NH_2^+ 两种离子出现, 由(16)式和(17)式可知, $i_{\text{NH}_2^+} \propto I^3$, $i_{\text{NH}_2^+} \propto I^3$, 这与实验结果是一致的。

但高光强时, $S_{0B_6} + S_{B_6} < \sigma_{B_6}^{(1)} I$, $i_{\text{NH}_2^+} \propto I^2$, $i_{\text{NH}_2^+} \propto I^3$, 即 $\tilde{B}(6)$ 为共振态的多光子电离为饱和电离, 光强指数下降, 这与实验结果是一致的。由于 $\sigma_{B_6}^{(1)} \approx \sigma_{C_1}^{(1)}$ 而 $S_{B_6} < S_{C_1}$, 因此 $\tilde{C}'(1)$ 态的饱和光强高于 $\tilde{B}(6)$ 态的饱和光强, 我们实验中用的高光强 I 正处于下列范围:

$$[(S_{0B_6} + S_{B_6}) / \sigma_{B_6}^{(1)}] < I < [(S_{0C_1} + S_{C_1}) / \sigma_{C_1}^{(1)}],$$

$\tilde{C}'(1)$ 态并未饱和, 所以 NH_2^+ 离子的光强指数未下降, 仍为 3 左右, 这也与实验中观察到的 NH_2^+ 离子光强指数一直为 2.95 是一致的。

由图 3 可以看出, 在我们的实验条件下, NH_2^+ 离子产率占相当大的比例, $(\text{NH}_2^+ / \text{NH}_3) \sim 30\%$, 适当改变实验条件, 该比值还可增大, 可见 XeCl 准分子作用下 NH_3 分子的多光子电离, 使得 $\text{NH}_2^+(\text{NH}_3, \text{NH}_2)\text{NH}_2^+$ 离子-分子反应具有很大的优势。

四、结 论

总之, 在 XeCl 准分子激光作用下, NH_3 分子多光子电离过程是相当复杂的, 少量 NH_3 分子经历了一个 $(2+2)$ 多光子电离过程碎裂成 NH_2^+ , 而绝大部分 NH_3 分子则经历一个 $(2+1)$ 过程直接选态电离形成 NH_2^+ 离子, 而后部分振动选态离子 $\text{NH}_2^+(\nu)$ 又经历了一个离子-分子反应形成 NH_2^+ 离子, 虽然各种离子的共振态并不完全相同, 有的过程偏重于 $\tilde{B}(6)$

态共振,有的过程偏重于 $\tilde{O}'(1)$ 态共振,但这些过程绝不是截然分开的。

纪玉峰,丁佩贤同志为该项研究实验装置的正常运转做了大量的工作,顾建平,柯文新同志参加部分实验工作,作者在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R. N. Zare *et al.*; *Chem. Phys. Letters.*, 1985, **113**, No. 5 (Feb), 429.
- [2] R. N. Zare *et al.*; *Chem. Phys. Letters.*, 1985, **113**, No. 5 (Feb), 435.
- [3] A. W. Castleman Jr. *et al.*; *Appl. Phys. (B)*, 1983, **32**, No. 1 (Jan), 35.
- [4] D. Van Pijkeren *et al.*; *Chem. Phys.*, 1985, **95**, No. 2 (Feb), 449.
- [5] N. Washida *et al.*; *Chem. Phys. Letters*, 1985, **114**, No. 3 (Mar), 274.
- [6] James H. Glowia *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, No. 1 (Jul), 68.
- [7] Tellinghuisen J. *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, No. 6 (Mar), 2468.
- [8] M. A. El-Sayed. *et al.*; *«Advances in Laser Chemistry, series of Chemical Physics»*, (Springer, Berlin, 1978), 320.
- [9] T. Baer *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, No. 10 (Nov), 4477.

XeCl excimer laser induced multiphoton ionization of ammonia molecule

HAN JINGCHENG, GUAN, YIFU, LIU HUOXIAN, WU CUNKAI
(Laboratory of Laser Spectroscopy Anhui Institute of Optics and Fine
Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

ZHU RONG AND LI SUTAO
(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

(Received 11 April 1986; revised 16 June 1986)

Abstract

XeCl excimer laser induced multiphoton ionization and fragmentation of NH_3 are investigated, using a molecule-beam apparatus and modified quadrupole mass spectrometer. We have observed two mass peaks due to NH_2^+ and NH_3^+ at $m/e=16$ and 17, also found very strong mass peak of NH_4^+ at $m/e=18$. The yield dependences for various ions on the parent molecular pressure and laser power were measured in order to have a better understanding of the generation mechanism for various ions, particularly NH_4^+ ion.

Key Words: Multiphoton ionization; Multiphoton process.