

SO₂ 在 308 nm 的多光子电离飞行 时间质谱研究*

钱谊乐 李昭临 刘厚祥 李书涛 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, 合肥)

提 要

我们在超声分子束条件下, 利用 308 nm 波长的 XeCl 准分子激光对 SO₂ 分子进行了多光子电离飞行时间质谱实验研究。实验中我们观测到了 S⁺、SO⁺ 和 SO₂⁺ 的质谱信号, 测量了各离子信号强度随激光强度的变化关系, 并探讨了可能的多光子电离/解离机制。

关键词: 多光子电离解离; 飞行时间质谱; 超声分子束。

一、前 言

二氧化硫是简单的多原子分子之一, 由于其重要的化学性质和物理性质, 长期以来一直是广大科研人员所感兴趣的研究对象之一, 国内外都有以它为对象的研究报道, 但到目前为止在理论上和实验上仍还有很多问题有待澄清。如在紫外激光作用下, 它的多光子电解除离质谱分布并不完全遵循统计规律, 并且在大多数情况下都观测不到分子离子信号 SO₂⁺^[1~3]。Brehm 认为 SO⁺ 的出现势非常靠近生成 SO₂⁺ 的 C₂²B₂、D₂²A₁ 和 E₂²B₁ 态的阈值, 因而经由这些态生成的 SO₂⁺ 完全预解离为基态的 SO⁺+O^[3]。Weiss^[4] 认为 SO₂⁺ 在这些态上只是部分的预解离成 SO⁺ 和 S⁺。在 220 nm 波长激光作用时, Asscher 探讨了两种可能的多光子解离机制: 一是首先形成分子离子 SO₂⁺, 然后其继续吸收光子而碎裂为 SO⁺+O 和 S⁺+O₂; 另一途径是 SO₂ 首先吸收两个 220 nm 光子裂解为 SO+O, 然后继续吸收光子形成 SO⁺, 通过吸收第四个光子而得到 S⁺^[5]。SO₂ 分子在多光子电离过程中究竟经历了什么电解除离过程, 这仍然是一个有争议的问题。因此我们用波长为 308 nm 的紫外激光在超声分子束条件下, 利用飞行时间质谱技术进行了进一步的实验研究工作。本文将对这一研究结果作一报道。

二、实验装置

本实验装置原理如图 1 所示, 样品分子在较高的背景气压下, 通过一个直径的 0.15 mm 由脉冲电磁阀控制的喷嘴进入三级差分式真空系统, 形成超声分子束; 气体脉冲宽度约为 0.25 ms, 重复率为 3Hz, 由延时器控制与激光脉冲同步。光电离区的真空度在静态时约为 7×10⁻⁸Torr, 动态时约为 10⁻⁷Torr 量级。308 nm 波长的激光束经一个 f=70 mm 的透

收稿日期: 1988年3月16日; 收到修改稿日期: 1990年7月2日

* 本工作得到国家自然科学基金会的资助。

镜聚焦后与超声分子束垂直相交;激光脉宽约 15 ns。光强由光路中加入的光学衰减片来调节。经激光作用而形成的离子在引出电场和加速电场的作用下进入无场自由飞行区,经过质量分析后,依质量大小先后由电子倍增器接收,由瞬态记录仪和多道分析仪采集和叠处加理,最后得到质谱分布图。

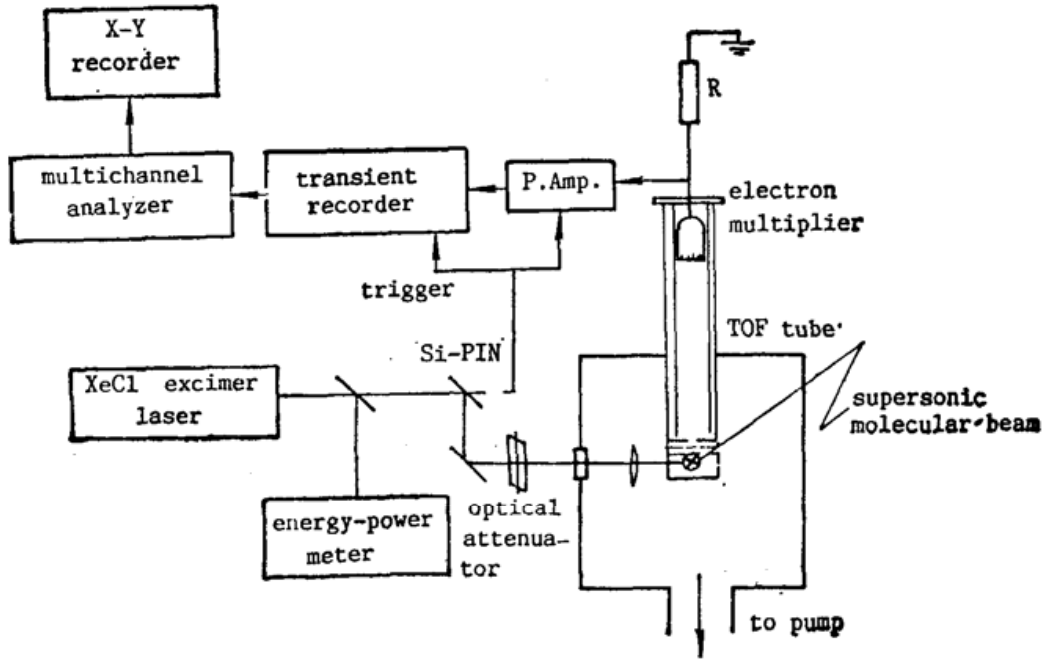


Fig. 1 Experimental setup of MPI of SO₂

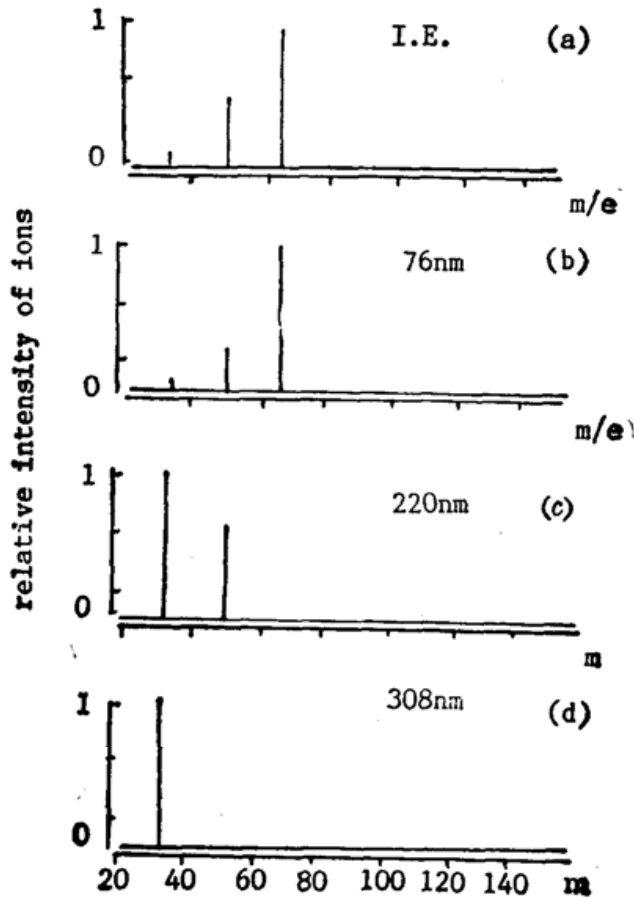


Fig. 2 Mass Spectra of SO₂

三、实验结果

当 SO₂ 气体在样品室中的压强为 2 atm 时, 我们得到的多光子电离解离质谱分布如图 2 中的 (d) 图所示。由于各离子的飞行时间可在多道分析仪上读出 (T_m), 因而利用简化公式 $T_m = A\sqrt{m} + B$ 可以确认质谱图中的三个信号峰分别来自于 $m/e = 32, 48$ 和 64 , 它们分别对应于 S⁺、SO⁺ 和 SO₂⁺。式中 A 和 B 为待定常数, 在相同的实验条件下由已知信号峰来测定。通过改变中性衰减片来调节所作用的激光强度, 我们得到质谱分布中各离子信号强度随光强的变化关系 (图 3)。用最小二乘法拟合这些数据可得到 S⁺、SO⁺ 和 SO₂⁺ 的光强指数分别为 2.5、2.7 和 1.2。各离子信号强度占总离子信号强度的分支比随光强的变化关系示于图 5。

当 SO₂ 样品气体的压强为 150 Torr 时, 在样品室内充以载气 Ar 至 3 atm; 此时我们得到的质谱分布如图 6 所示。此时在各种光强下始终未出现分子离子 SO₂⁺ 的信号, SO⁺ 信号也较弱, 且随着光强的降低而迅速消失。对于较强的信号峰 S⁺, 测得其随光强的变化关系如图 7 所示, 拟合得光强指数为 2.72。

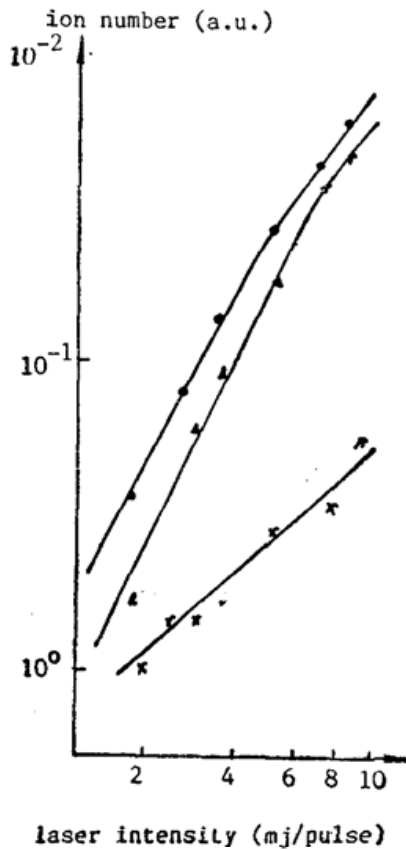


Fig. 3 Dependence of the observed number of ions on the laser intensity

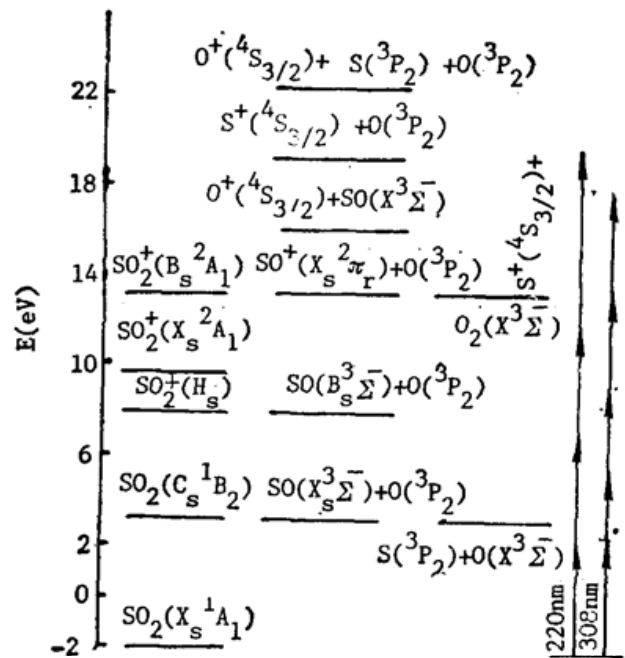


Fig. 4 Energetics in the MPI/fragmentation of SO₂

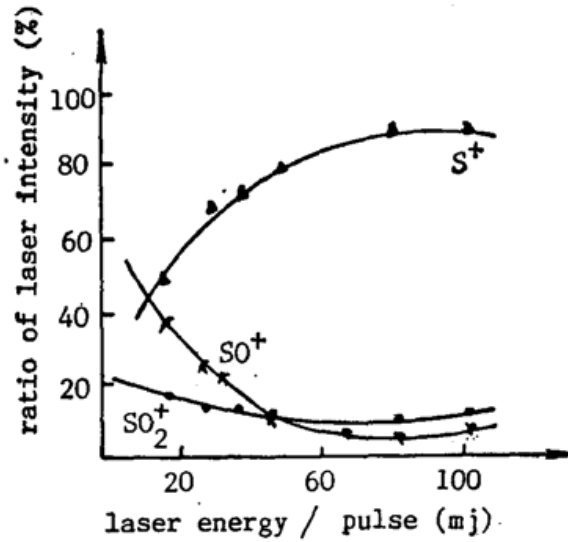


Fig. 5 Fraction of S⁺(triangles), SO⁺ (cross), and SO₂⁺ (points) vs. laser energy/pulse (mj) at 308 nm

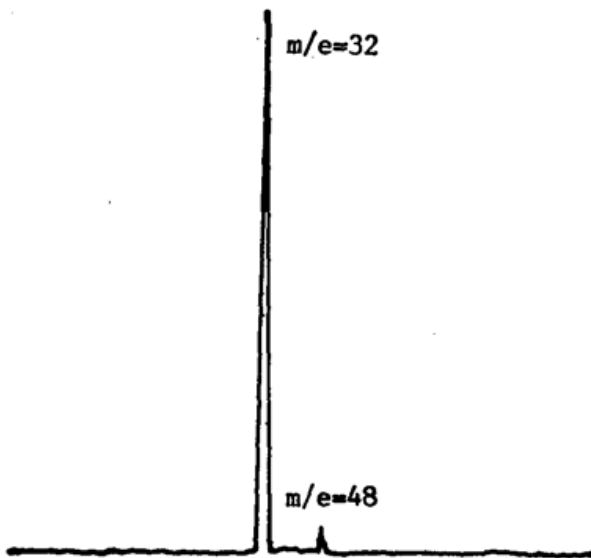


Fig. 6 TOF mass spectrum distribution of SO₂ at 308 nm, 150 Torr SO₂ with a 3 atm, backing pressure of Ar carried gas

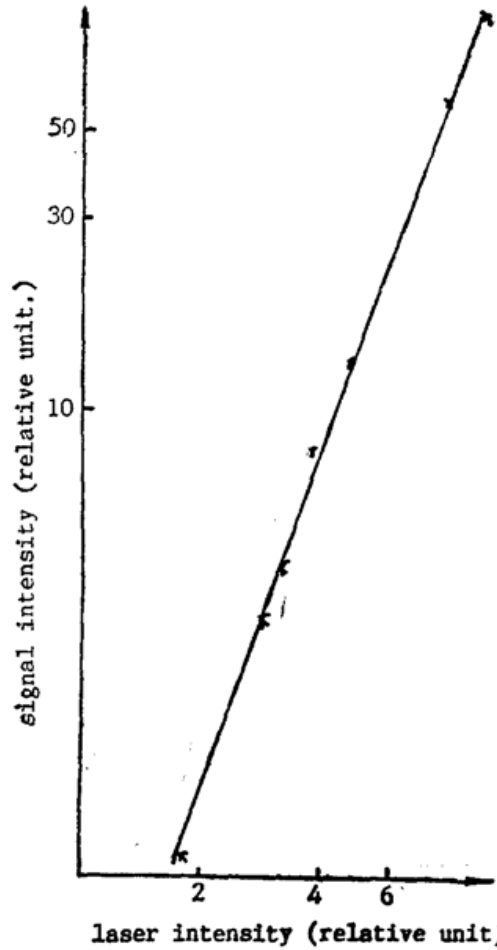
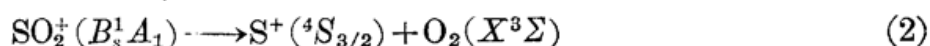
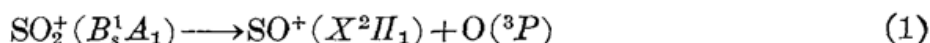


Fig. 7 Log-log plot of S⁺ signal v.s. laser intensity

四、讨 论

一般来说,对多光子电离解离过程的描述主要有三种模型:(1)母体离子解离模型;(2)母体分子解离—中性碎片电离模型;(3)自电离模型。

根据 SO₂ 的能级图(图 4), 以及 D. Golomb^[2,5]的光电离结果, 在 102.3 nm 附近, 即对应于 3 个 308 nm 光子的能量时, SO₂ 可被激发到高里德堡电子激发态 H_s 以上, 并形成基态母离子 SO₂⁺(X^2A_1); 此基态的 SO₂⁺ 可再吸收第四个光子而形成激发态的母离子 SO₂⁺($B_s^1A_1$); 由于所吸收的能量远大于 SO₂⁺ 的碎裂阈值, 所以下述过程可迅速发生^[1]:



SO⁺ 还有可能进一步吸收光子而解离为 S⁺ + O。

由图 4 以及 Erickson^[1] 和 Wilson^[6]的研究结果我们还可以看到, 对应于两个 308 nm 光子的能量附近还存在着一系列的振动激发态能级 D_s 和 E_s 等, 这些态的寿命大于准分子激光的脉宽; 因而在这些态上存在着强烈的解离竞争:



然后碎片 SO 和 S 再吸收光子而电离成 SO⁺ 和 S⁺。因此, SO₂ 的多光子电离过程应该是两个通道 A 和 B 共同作用的结果。

在我们的第一部分实验中, SO₂ 样品气体的压强为 2 atm; 我们得到的质谱分布图中有三种离子信号: SO₂⁺、SO⁺ 和 S⁺, 它们的光强指数分别为 1.2、2.7 和 2.5。从它们的分支比随光强的变化关系(图 5)来看, 在较小的激光能量下, SO⁺ 和 S⁺ 的分支比比较接近, 同时存在一定比例的 SO₂⁺; 随着激光能量的增加, S⁺ 的比例迅速增大, 而 SO⁺ 却相应减少, S₂⁺ 也稍有减少; 中等光强以后, 各离子的分支比趋于稳定。这说明在 SO₂ 的多光子电离过程中, 存在着强烈的解离通道与电离通道(过程(1)(2)与(3)(4))的竞争; S⁺ 部分地来源于 SO⁺ 和 SO₂⁺ 的进一步解离, 部分地来源于碎片 S 的电离。S⁺ 的光强指数为 2.5, 小于 SO⁺ 的 2.7, 这一事实表明形成 S⁺ 所需的光子数要略少于 SO⁺, 因而通道(4)应占有一定的权重, 并且解离过程中的剩余能量主要分布在碎片 S 上。

在第二部分的实验中, SO₂ 样品气体的压强降为约 150 Torr, 再充以载气 Ar, 形成 3 atm 的背景气压。此时我们得到的质谱图中只有 SO⁺ 和 S⁺ 的信号(图 6)。SO⁺ 信号强度较弱, 且随着光强的降低而迅速消失; S⁺ 的光强指数为 2.72, 其强度随光强的变化关系如图 7 所示。由于在各种光强下始终没有分子离子出现, 因此我们认为此时 SO₂ 分子的多光子电离解离过程所经历的通道应为(3)与(4), 即分子解离-中性碎片电离通道。

由于在我们的两部分实验中, 其它条件均无变化, 不同的是样品气体的压强。根据激光多光子电离的态选择性, 这两部分实验所经历的通道应该相同; 质谱分布不应有大的差别。所以我们认为, SO₂ 分子在 308 nm 激光作用下所经历的 MPI/D 过程虽是由 A 和 B 两个通道组成, 但主要通道应是 B, 即分子解离-中性碎片电离通道。由于在我们的第一部分实验中, 样品的背景气压不够高, 不能完全消除碰撞作用, 因而在激光作用时 SO₂ 分子不能完全处于基态, 这就导致了 MPI/D 过程向 A 通道偏移。

五、结 论

在我们用 308 nm 的 XeCl 准分子激光对 SO₂ 分子进行的多光子电离解离飞行时间质

谱研究中,不同于以往的实验,我们改变了样品分子的浓度,得到了不同的质谱分布;根据这种质谱分布随样品分子浓度的变化,我们可以推断,SO₂分子在308 nm激光作用时,不遵循统计规律,而优先选择分子解离-中性碎片电离通道;但背景气压和样品分子之间的碰撞作用对这种选择会产生一定的影响。

作者感谢郑海洋同志在整个实验中所做的大量工作,陈俊德同志在数据采集上给予的帮助,以及赵亚萍同志给予的实验帮助。

参 考 文 献

- [1] J. Erickson, C. Y. Ng; *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, No. 4 (Aug), 1650~1657.
- [2] M. Asscher *et al.*; *Laser Chem.*, 1985, **5**, No. 5, 239~255.
- [3] B. Brehm *et al.*; *J. Mass Spectro. Ion Phys.*, 1973, **12**, No. 1, 197~203.
- [4] M. J. Weiss *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, No. 2 (Jul), 567~574.
- [5] D. Golomb *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, No. 4 (Feb), 958~961.
- [6] M. W. Wilson *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, No. 8 (Oct), 1837~1841.

The TOF mass spectra study on MPI/D process of SO₂ at 308 nm

QIAN YILE, LI ZHAOLIN, LIU HOUXIANG, LI SHUTAO AND WU CUNKAI

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

(Received 16 March 1988; revised 2 July 1990)

Abstract

With supersonic molecular beam and time-of-flight (TOF) mass spectra technique, we studied multiphoton ionization/dissociation (MPI/D) process of SO₂ at 308 nm laser radiation. In our experiment S⁺, SO⁺ and SO₂⁺ signals were observed. We also measured the dependance of each ion signal on laser intensity, and discussed the possible multiphoton ionization/dissociation mechanics.

Key words: multiphoton ionization dissociation; time of flight mass spectra; supersonic molecular beam.