

# Fe(CO)<sub>5</sub> 双色共振增强多光子电离研究

李书涛 钱谊乐

(中国科学院安徽光学精密机械研究所一室)

刘厚祥 李昭临 韩景诚 吴存恺

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱实验室)

## 提 要

利用超声分子束、强激光多光子电离和飞行时间质谱探测装置研究了 Fe(CO)<sub>5</sub> 分子在 355 nm、532 nm 和 355 nm+532 nm 单、双色激光作用下的多光子电离质谱。实验结果证明了双色激光的共振增强电离作用。由飞行时间质谱的展宽峰型结构估算了 Fe(CO)<sub>5</sub> 等分子的光解离寿命与 Fe<sup>+</sup> 和 Fe(CO)<sub>5</sub> 离子分子反应截面。

关键词: 飞行时间质谱, 双色多光子电离, 超声分子束。

## 一、引 言

激光多光子电离法是研究多原子分子的一种重要方法<sup>[1,2]</sup>。由于过渡金属有机化合物在光催化和化学合成等<sup>[3,4]</sup>领域的重要作用,近年来对这类化合物的光物理和光化学性质的研究受到广泛的重视。作者曾利用扩散分子束和四极质谱探测装置研究了 Fe(CO)<sub>5</sub> 分子在 308 nm 强激光作用下的多光子电离动力学过程<sup>[5]</sup>,结果表明,大量 Fe<sup>+</sup> 主要是由 Fe(CO)<sub>5</sub> 分子快速解离产生的 Fe 原子再经共振吸收电离过程而产生的。据报道<sup>[4]</sup>, Fe(CO)<sub>5</sub> 这类化合物的光解离速率很大,而且过剩能量几乎都留在裸金属原子 Fe 上,所以在不同能量光子作用下,裸金属原子有可能处于不同的状态,如基态  $\alpha^5D$  或第一激发态  $\alpha^5F$ 。此外,由于 Fe 原子的低位能级间隔较宽,而高位能级间隔较密,所以第一激发态 Fe 原子易于实现共振增强多光子电离过程。本文报道利用超声分子束和飞行时间质谱探测装置对 Fe(CO)<sub>5</sub> 分子在 355 nm、532 nm 和 355 nm+532 nm 单、双色激光作用下的多光子电离研究结果。

## 二、实验装置和结果

实验装置如图 1 所示。Fe(CO)<sub>5</sub> 蒸汽与载气(Ar)的混合气体通过脉冲式超声分子束系统而形成超声分子束,在反应区与聚焦的激光束垂直相交。经激光多光子电离作用而产生的离子被电场驱入无场自由飞行区,由通道离子倍增器(RTC56P-17-2)探测和前置放大器(Tectronix Am 502)放大,然后由瞬态记录仪(Gould Biomation 8100)和多道分析仪

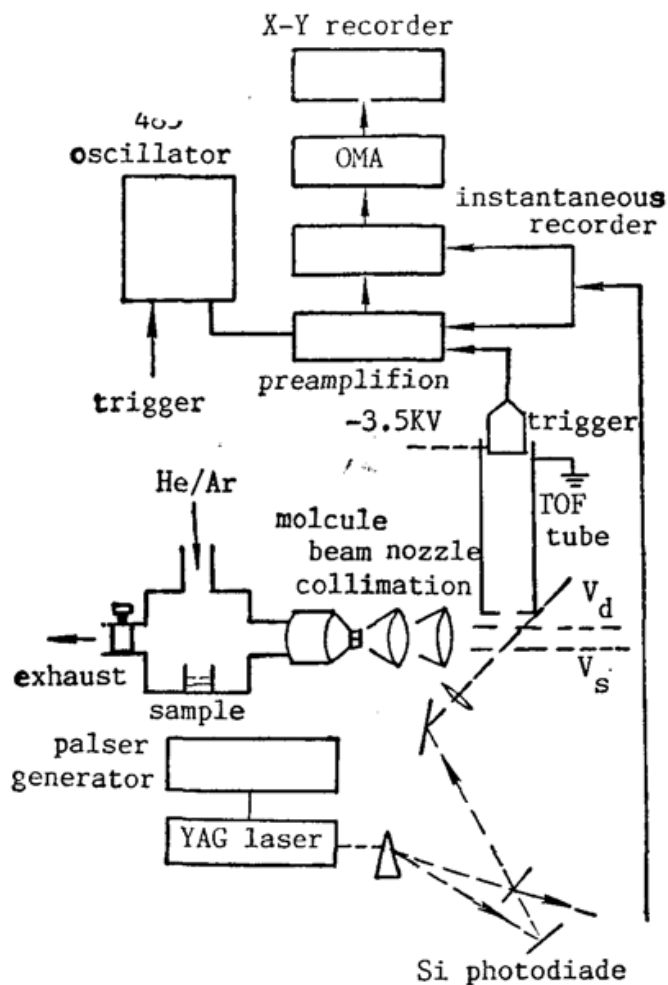


Fig. 1 Diagram of the apparatus for MPI mass spectrometry experiment

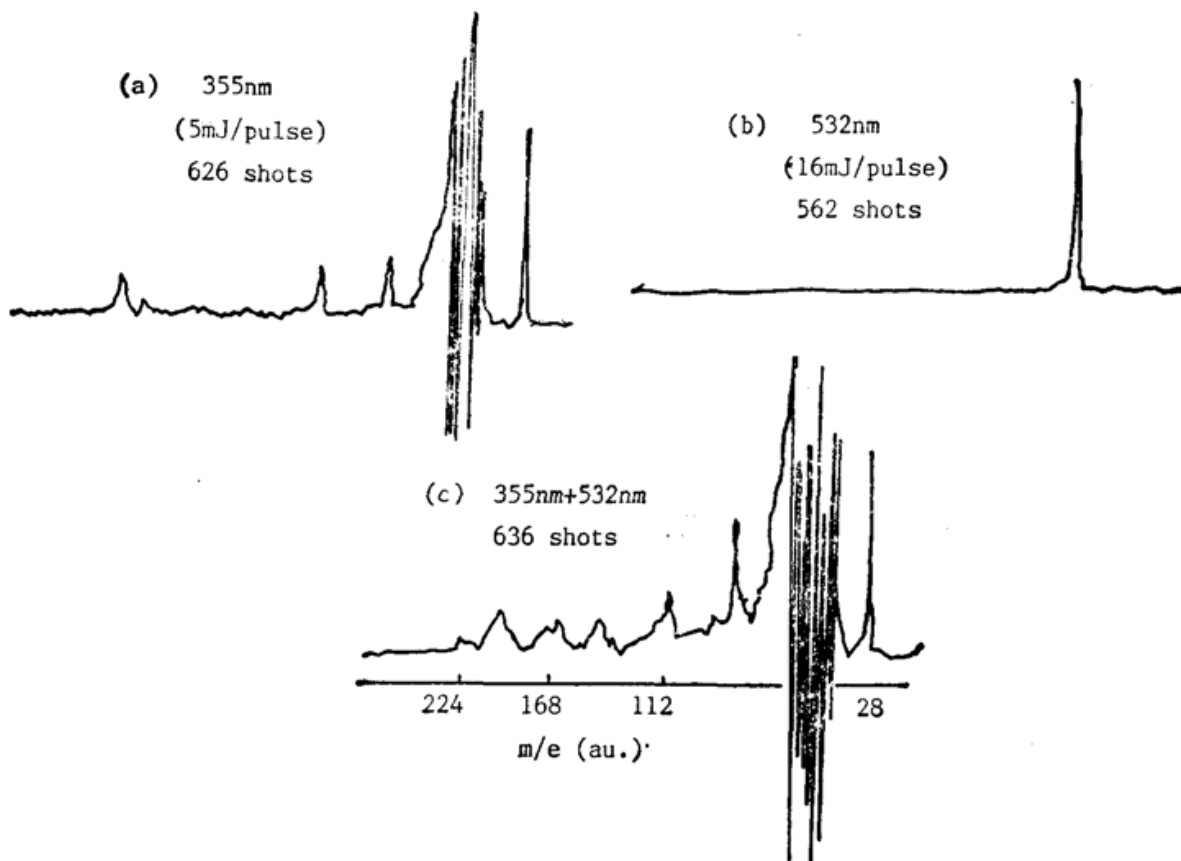


Fig. 2 TOF mass spectra of Fe(CO)<sub>5</sub> irradiated  
(a) 355 nm laser; (b) 532 nm laser; (c) 355nm + 532 nm laser

(Norland/ion-tech Model 5400) 进行处理和叠加, 最后, 送入 X-Y 记录仪绘出多光子电离质谱图。

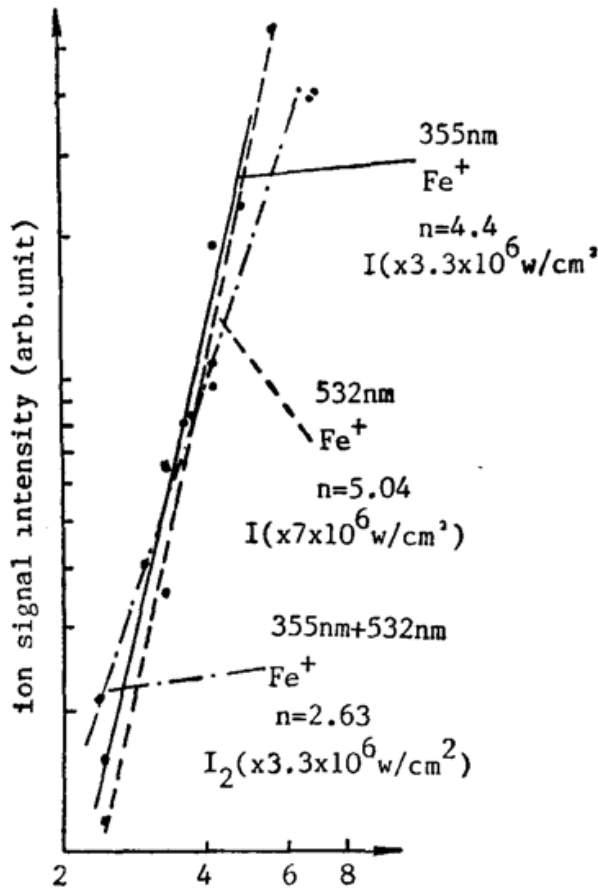


Fig. 3 Laser intensity dependance of  $\text{Fe}^+$  signal

(a) 355 nm; (b) 532 nm; (c) 355 nm+532 nm

实验中激光能量为 50 mJ/pulse (532 nm) 和 10 mJ/pulse (355 nm), 焦点光强分别可达约  $10^{27}$  和  $10^{26}$  photon/cm<sup>2</sup>/sec, 激光脉宽约为 10 ns, 线宽  $<1 \text{ \AA}$ , 重复率为 2~5 Hz, 背景真空约  $8 \times 10^{-8}$  Torr,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  样品为分析纯并在实验前经液氮脱气处理。

实验中测得  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分子在 355 nm 和 532 nm 单、双色激光作用下的多光子解离和电离飞行时间质谱信号如图 2 所示。通过改变激光能量, 测量了  $\text{Fe}^+$  信号对光强的依赖关系, 其数据点和最小二乘拟合直线如图 3 所示。直线的斜率为光强指数。在三条件下分别为  $n=4.4$  (355 nm),  $n=5.04$  (532 nm) 和  $n=2.63$  (355 nm+532 nm)。

### 三、分析与讨论

#### 1. 飞行时间质谱中离子峰质量数的标定

由飞行时间质谱仪的原理和物理规律, 导出离子飞行时间  $T$  与质量  $m$  的关系

$$\left. \begin{aligned} T &= \frac{v_1 - v_0}{b} + \frac{v_2 - v_1}{c} + \frac{D}{v_2}, \\ b &= \frac{eE_s}{m}, \quad c = e \frac{E_d}{m}, \\ v_1 &= \sqrt{v_0^2 + 2bs}, \quad v_2 = \sqrt{v_1^2 + 2cd}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中  $E_s$ 、 $E_d$  分别为飞行时间质谱仪的引出电场和加速电场 (71 V/cm, 1000 V/cm),  $s$  和  $d$  分别为引出区和加速区长度 (0.7 cm, 1.0 cm),  $e$  为单位电荷量,  $v_0$  为离子初始平动速度,  $v_1$  和  $v_2$  分别为离子进入加速区和进入无场飞行区时的初速度。

利用 (1) 式对各主要离子峰的质量数进行标定, 由小到大分别为  $\text{CO}^+$ 、 $\text{Fe}^+$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_n^+$  ( $n=1, 2, 3, 4, 5$ ) 和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4^+$ , 如图 2 所示。

#### 2. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分子光解离动力学分析

由图 2 可见, 与 355 nm 和 532 nm 单色激光作用相比, 355 nm+532 nm 双色激光质谱中的  $\text{Fe}^+$  信号远强于二单色激光作用的质谱中  $\text{Fe}^+$  信号之和, 作者认为这一现象可用双色激光共振增强过程来解释: 由图 4 所示的  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  多光子过程从能量角度来看, 在单色激光作用下, 光解所产生的 Fe 原子主要布居在基电子态上 ( $a^5D$ ), 这时距 355 nm 和 532 nm 波长最近的可能跃迁波长分别为 352.6 nm ( $a^5D_2 \rightarrow z^5P_3$ )、548.7 nm ( $a^5D \rightarrow a^3P$ ) 和 253.1 nm (双光子跃迁:  $a^5D_2 \rightarrow y^7P_3$ )<sup>[8]</sup>、波长差值均大于激光线宽 (0.1 nm), 难以实现共振吸收跃

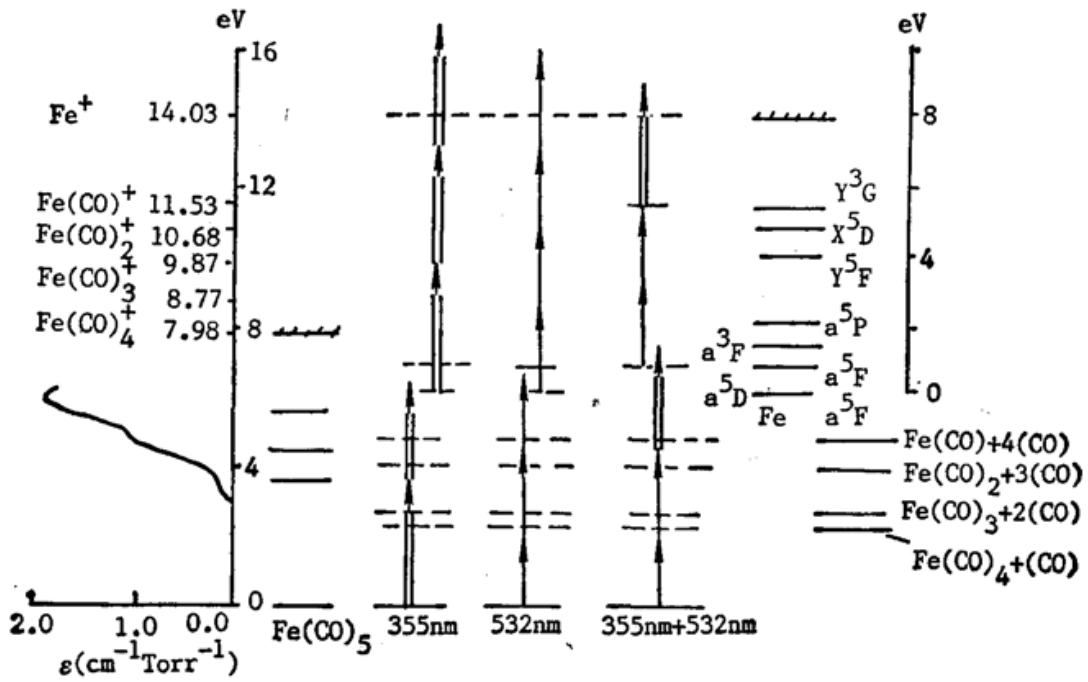


Fig. 4 Energy level diagram of Fe(CO)<sub>5</sub>

迁。另外，两个单色激光单独作用时，各自要经历三光子和四光子过程才能离化 Fe 原子，这使得 Fe 原子电离几率大大削弱；在双色激光作用时，由于 532 nm 激光强度要比 355 nm 激光高出一个数量级；且 532 nm 的双光子波长(266 nm)又对应于 Fe 原子的共振跃迁  $a^5F \rightarrow y^3G$  (266.04 nm)<sup>[8]</sup>，因此光解后产生的  $a^5F$  态布居的 Fe 原子，实现  $2 \times 532 \text{ nm} + 355 \text{ nm}$  的两步多光子过程具有较高的几率，从而使 Fe<sup>+</sup> 信号大大增强。由此作者提出如图 5 所示的 Fe(CO)<sub>5</sub> 分子多光子解离和电离的动力学模型。

由此动力学模型可写出一组各有关能级布居的速率方程。在这里对 N<sub>2</sub> 能级作了稳态近似<sup>[9]</sup>，并考虑到  $\gamma_v$  和  $\gamma_g$  极大 ( $\geq 10^9 \text{ sec}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>。在 355 nm 单色激光作用下，Fe<sup>+</sup> 信号强度 N<sub>14</sub> 可表为：

$$N_{14} \approx \sigma_{01}\sigma_{10}\sigma_{r1}\sigma_{t1}I_1^4 N_0 \left\{ \frac{t^4}{4!} - \frac{t^5}{5!} [\sigma_{t1}I_1 + \beta_1 + \sigma_{01}I_1 + \sigma_{10}I_1 + \tau_1] \right\}. \quad (2)$$

在 532 nm 激光作用下，Fe<sup>+</sup> 信号强度可表为：

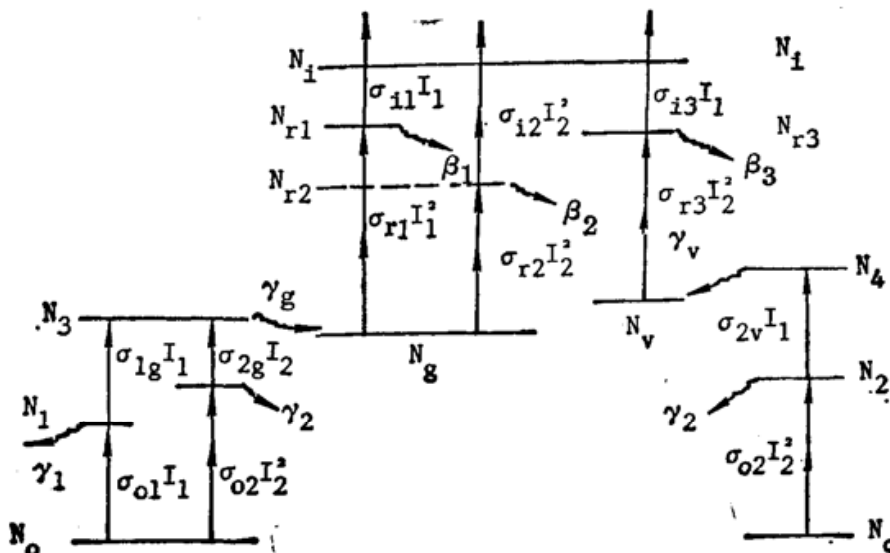


Fig. 5 Dynamic model of MPIP process for Fe(CO)<sub>5</sub>

$$N_{2i} = \frac{\sigma_{02}\sigma_{20}\sigma_{2i}I_2^5 N_0}{\sigma_{20}I_2 + \tau_2} \left\{ \frac{t^3}{3!} \sigma_{r2} I_2^2 - \frac{4^4}{4!} [(\sigma_{i2} I_2^2 + \beta_2)^2 + (\sigma_{r2} I_2^2)^2 + \sigma_{r2} I_2^2 (\sigma_{i2} I_2^2 + \beta_2)] \right\}. \quad (3)$$

在 355 nm + 532 nm 双色激光作用时, 由新通道产生的  $\text{Fe}^+$  信号强度  $N_{3i}$  可表为

$$N_{3i} = \frac{2\sigma_{02}\sigma_{2r}\sigma_{i3}\sigma_{i3}I_2^4 I_1^2 N_0}{\sigma_{20}I_2 + \sigma_{2r}I_1 + \tau_2} \left\{ \frac{t^3}{3!} - \frac{t^4}{4!} (\sigma_{01}I_1 + \tau_0) + \dots \right\}. \quad (4)$$

式中  $t$  为激光脉冲宽度,  $N_0$  为基态  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  数密度;  $N_1$  和  $N_2$  分别为  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  低位激发态布居数密度;  $N_3$  和  $N_4$  为相应的  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  激发态布居数密度;  $N_g$ 、 $N_{ri}$  和  $N_i$  分别为  $\text{Fe}$  原子基态、中间态和离化态布居数密度;  $\sigma_{ri}$  等为图示相应单光子或双光子跃迁截面;  $\gamma_i$  和  $\beta_i$  分别为相应能级的总弛豫速率;  $I_1$  和  $I_2$  分别为 355 nm 和 532 nm 激光强度, 因此, 双色激光对  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  作用的多光子电离过程应为图 5 所示的三个主要过程的叠加, 即总的  $\text{Fe}^+$  信号强度可近似地表为 (2)、(3)、(4) 三式的总和。

### 3. 与实验结果的比较

由 (2) 式可得,  $N_{1i} \propto I_1^5$ , (2) 式中括号里第二项将稍稍降低  $\text{Fe}^+$  信号的光强指数, 使之介于 4 和 5 之间。在 (3) 式中, 因  $I_2$  很强, 单光子吸收速率  $\sigma I_2 \geq 10^9 \text{ sec}^{-1}$  (取典型值  $\sigma \sim 10^{-18} \text{ cm}^2$ ); 对于  $\text{Fe}$  原子高激发态取典型振子强度值  $f \approx 0.1$ , 由公式  $f = 1.5 \beta \lambda^2 S_n / S_m$ , 估计  $\beta \leq 10^8 \text{ sec}^{-1}$ , 因此 (3) 式给出:  $N_{2i} = I_2^6 [1 - O(\sigma I_2^2)]$ , 即光强指数介于 4 与 6 之间。以上讨论与本文实验中测得的光强指数 (355 nm、 $n = 4.4$ ; 532 nm、 $n = 5.04$ ) 定性符合。

对双色激光作用的情况, 保持 532 nm 激光强度不变, 即 (3) 式近似为常数, 只改变 355 nm 激光强度, 则  $\text{Fe}^+$  信号强度对于  $I_1$  的依赖关系主要由 (2) 式和 (4) 式来确定。取典型值: 双光子吸收截面  $\sim 10^{-49} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ , 单光子吸收截面  $\sim 10^{19} \text{ cm}^2$ , 共振双光子吸收截面  $\sim 10^{-48} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ ; 则  $N_{3i}$  约比  $N_{1i}$  高一个数量级。这对  $\text{Fe}^+$  信号对  $I_1$  的依赖关系主要由  $N_{3i}$  支配。这表明, 双色激光协同共振增强多光子电离通道占有优势, 使得 355 nm 激光的光强指数降低, 这一分析与本文的实验结果  $n = 2.63$  基本符合。

### 4. 飞行时间质谱结构分析

飞行时间质谱的峰型取决于离子渡越无场飞行区的飞行时间, 它包含有离子形成的动力学过程信息, 特别是离子峰的非对称型加宽, 反映离子来自不同的形成通道。通常认为离子峰加宽的因素有: (a) 在加速场提取离子信号的时间内, 发生离子解体或组合从而形成新离子如亚稳离子解离<sup>[11]</sup>和多体过程形成新离子<sup>[12]</sup>; (b) 离子具有较高的初始平动能分布; (c) 离子在不同空间位置上形成。

根据本实验条件, 将 (1) 式对电离区位置  $s$  求导数, 得到空间发散效应加宽为

$$\Delta T_s = \frac{\partial T}{\partial S} \Delta S = \left( \frac{1}{v_1} - \frac{b}{c} \frac{v_2 - v_1}{v_1 v_2} - \frac{Db}{v_2^3} \right) \Delta S. \quad (5)$$

实验的聚焦激光束线度  $\Delta S$  约为 1 mm, 由此而造成的离子峰加宽不超过  $0.6 \times 10^{-3} \mu\text{s}$ , 故可忽略。同样, 在本实验条件下, 各离子信号出现的时间范围为  $8 \sim 25 \mu\text{s}$ 。由 (1) 式可估计, 至少要相当于 40 eV 的初始平动能才能产生约  $1 \mu\text{s}$  数量级的离子峰加宽。因此, 可以认为, 在本文的实验条件下, 离子峰型的加宽主要受因素 (a) 的影响。

根据对  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  在 308 nm 激光作用下的多光子电离质谱研究表明<sup>[5]</sup>:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  首先吸收光子迅速光解成为  $\text{Fe}$  原子、 $\text{Fe}$  原子再经多光子电离过程形成  $\text{Fe}^+$ 。分子离子则主要



Table 1 Relative Yield of Each Fragment Ions With 355 nm Laser

	Fe(CO) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Fe(CO) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Fe(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Fe(CO) <sup>+</sup>	Fe <sup>+</sup>
High Mass Terminal	3.0	1.5	1.0	3.5	4.5	39.0
Low Mass Terminal	1.0	2.5	3.0	9.0	10.5	140.0
Sharp Peak of Fe <sup>+</sup>						1302.6

\* The data in this table come from the area of ion peak. The data at high terminal come from ion peak area of ion-molecule reaction channel; and the data at low mass terminal come from the ion peak area of neutral-fragment ionization/dissociation channel.

Table 2 The lifetime of Fe(CO)<sub>5</sub> and Fe(CO) dissociation at photon excited state (355 nm)

	$I(\text{photons}/\text{cm}^2/\text{s})$	$\sigma_i(\text{cm}^2)$	$R_i$	$\gamma_i(\text{sec.})^{[b]}$	$\gamma_i(\text{sec.})^{[7]}$
Fe(CO) <sub>5</sub>	$1.2 \times 10^{27}$	$6.0 \times 10^{-19[14]}$	0.122	$1.6 \times 10^{-10}$	$1.0 \times 10^{-10}$
Fe(CO)	$1.2 \times 10^{27}$	$1.0 \times 10^{-18[a]}$	0.116	$0.96 \times 10^{-10}$	

\*  $\sigma_i$  value come from the transition cross section from molecular ground state to ionic state.

[a] The typical value of single-photon ionization cross section.

[b] Our estimated value.

$$P_i = \frac{P}{N_i} = N_n \frac{\sigma}{\pi e} \sqrt{\frac{E}{2\alpha}} \quad (13)$$

估算出 Fe<sup>+</sup> 与 Fe(CO)<sub>5</sub> 的离子分子反应截面  $\sigma \cong 1.08 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , 其中各量取值为: 碰撞前体系的相对平动能  $E$  取典型值  $0.5 \text{ eV} \sim 10^5 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ; 中性分子极化率  $\alpha$  取典型值  $4 \times 10^{25} \text{ cm}^3$ ; 分子束中 Fe(CO)<sub>5</sub> 分子数密度  $N_n \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ;  $N_i$  为 Fe<sup>+</sup> 离子数密度。

作者感谢陈俊德、郑海洋、纪玉峰和王进进等同志对实验工作的大力帮助。

### 参 考 文 献

- [1] D. A. Gobelt, J. J. Yang *et al.*; *Chem. Rev.*, 1985, **85**, No. 6(Jun), 529~554.
- [2] D. H. Parker; *«Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, Ed. by D. S. Kliger», (Academic Press., New York, 1983), 233~238.
- [3] J. P. Collman, L. S. Hegeudus; *«Principle & Applications of Organotransition Metal Chemistry»*, (Unive. Sci. Books, Millralley CA, 1980).
- [4] R. L. Whetten, K. J. Fu *et al.*; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, **104**, No. 15 (Aug), 4270~4272.  
R. L. Whetten, K. J. Fu. *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, No. 10 (Oct), 4899~4911.
- [5] 李书涛等; *«化学物理学报»*, 1988, **1**, No. 2 (Feb), 101~109.
- [6] Z. Karny, R. Naaman *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **59**, No. 11 (Jan), 33~37.
- [7] J. T. Yardley *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, No. 1 (Jan), 370~378.
- [8] W. W. Harrison, D. M. Rider *et al.*; *Int. J. Mass Spectros. & Ion Proc.*, 1985, **65**, 59.
- [9] D. H. Parker *et al.*; *«Advances in Laser Chemistry*, Ed. by A. H. Zewil», (Academic Press, New York, 1978), 320.
- [10] 冈田秀雄; *«小分子光化学»*, (吉林人民出版社, 长春, 1982), 26.
- [11] J. L. Durant *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, No. 5 (May), 1817~1831.
- [12] D. A. Lichtin, R. B. Bernstein *et al.*; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, **104**, No. 7 (Apr), 1830~1834.
- [13] P. Ausloos; *«Kinetics of Ion Molecule Reaction»*, (Plenum Press, New York & London, 1978), 65.
- [14] D. V. Horak, J. S. Winn *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, No. 2 (Feb), 265~269.

## Resonance enhanced multiphoton ionization induced by two-color-lasers in Fe(CO)<sub>5</sub>

LI SHUTAO AND QIAN YILU

(No. 1 Department, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei)

LIU HOUXIANG, LI ZHAOLIN, HAN JINGCHENG AND WU CHUNKAI

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

(Received 17 October 1988; revised 17 November 1989)

### Abstract

Laser multiphoton ionization mass spectra of Fe(CO)<sub>5</sub> were studied at 355 nm, 532 nm and 355 nm + 532 nm, with a supersonic molecular beam and a time-of-flight mass spectrometer. Our experimental results show the resonance enhancement in the two-color laser multiphoton ionization of Fe(CO)<sub>5</sub>. We have estimated the cross-section and the lifetime of ion-molecule reaction between Fe<sup>+</sup> and Fe(CO)<sub>5</sub>, and the dissociation lifetimes of photo-excited Fe(CO)<sub>5</sub> and Fe(CO) by examining the broadening and structure of ion peaks in the time-of-flight mass spectra.

**Key words:** time-of-flight mass spectra; two-color multiphoton ionization; supersonic molecular beam.

### 我国第一台微微秒自动调谐参量激光器

由中国科学院上海光学精密机械研究所研制成功用锁模 Nd:YAG 激光单脉冲的二次谐波(0.532 μm)泵浦的微微秒自动调谐参量激光器,已于 1990 年 4 月 2 日由中国科学院组织的专家鉴定通过。

该系统采用 Mg:LiNbO<sub>3</sub> 作为产生参量效应的非线性晶体,它既具有 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的较大非线性系数、不潮解、价格低廉等优点,又克服了室温下 LiNbO<sub>3</sub> 晶体于相位匹配时,在兼并点附近出现一段空缺和功率破坏阈值低的缺点。

该激光器采用一对 Mg:LiNbO<sub>3</sub> 晶体,便可在 0.7~2.2 μm 宽波段内进行调谐;重复频率为 1、2、5、10 pps;脉冲宽度 <30 ps,峰值功率为 0.1~1 MW;光谱宽度 <2 nm(兼并点附近 4 nm 左右),波长自动控制精度优于 1.5 nm。它是我国第一台微微秒自动调谐参量激光器,是宽波段波长扫描红外超短脉冲光源。

(乙 民供稿)