

紫外激光作用下环氧乙烷的 TOF 质谱研究*

钱谊乐 方 黎 郑海洋 赵亚萍 吴存恺

(中国科学院安徽光机所激光光谱学实验室, 合肥 230031)

余技广 秦启宗

(复旦大学物理二系, 上海 200433)

提 要

本文采用超声分子束技术, 分别在 308 nm 和 355 nm 的紫外激光下, 对环氧乙烷分子进行了多光子电离飞行时间 (TOF) 质谱研究。在 308 nm 激光作用时, 观测到 $C_2H_4O^+$ 、 $C_2H_3O^+$ 、 CHO^+ 和 CH_2^+ 等离子的信号; 在 355 nm 激光作用时, 则没有观测到分子离子的信号。在两种激光作用下最强的信号都是 CHO^+ 。但是两种激光下各碎片离子信号的光强指数有一定差别, 表明在两种情形下, 环氧乙烷分子经历了不同的电理解离过程。

关键词: 多光子电理解离, 飞行时间质谱。

一、前 言

环氧乙烷分子具有独特的环状结构, 化学性质十分活泼, 在激光作用下极易发生一系列的电理解离和重排等行为; 因此为广大科研工作者所重视。文献 [1, 2] 中曾报道过对它的多光子电离光谱、多光子解离荧光光谱和光电子能谱研究结果; 本文中报道它的多光子电理解离飞行时间质谱研究结果。

二、实 验 装 置

实验装置以前曾有详细介绍^[3], 本实验的光源采用 XeCl 准分子激光器和 Nd:YAG 激光器, 308 nm 激光单脉冲输出能量为 ~ 70 mJ, 355 nm 激光单脉冲能量为 ~ 15 mJ, 超声分子束通过三级差分式真空系统来获得, 脉冲超声分子束与激光的同步由自制的同步脉冲电源来控制, 数据的采集和处理由 Biomation 8100 瞬态记录仪和 IT-5400 多道分析仪进行; 光强的改变通过更换中性衰减片来实现。

三、实 验 结 果

在 308 nm 和 355 nm 的激光作用下, 实验得到的多光子电理解离飞行时间质谱分布情况分别如图 1 所示。在 308 nm 激光作用时, 得到的离子信号有 $C_2H_4O^+$ 、 $C_2H_3O^+$ 、 CHO^+ 、

收稿日期: 1990年12月24日; 收到修改稿日期: 1991年3月7日

* 本工作得到国家自然科学基金会的支持。

CH_3^+ 和 CH_2^+ , 其它较弱的信号为 CH_3O^+ 、 C_2H_3^+ 、 CH_4^+ 、 OH^+ 和 O^+ 。改变光强得到主要离子信号随光强的变化关系如图 1(a) 所示, 用最小二乘法拟合得它们的光强指数分别为: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ ($n=5.1$)、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ($n=6.6$)、 CHO^+ ($n=5.3$)、 CH_3^+ ($n=5.5$) 和 CH_2^+ ($n=6.7$)。其它离子信号未能准确测定它们的光强指数。

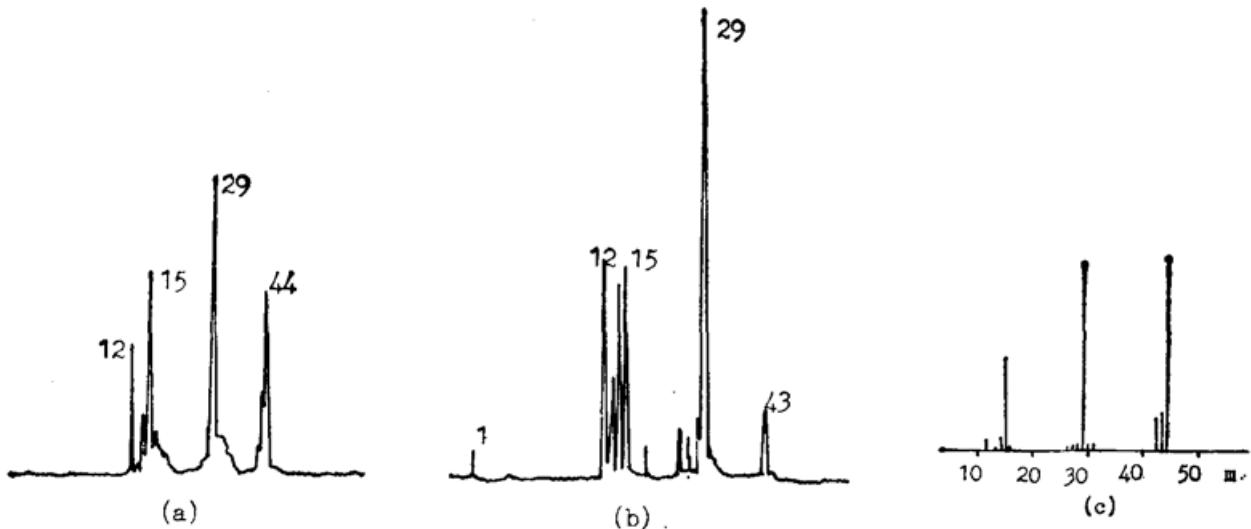


Fig. 1. Mass Spectra Distribution of Oxirane at (a) 308 nm, (b) 355nm, and (c) Electron Impact

在 355 nm 激光作用下, 各碎片离子信号随光强的变化关系如图 1(b) 所示, 拟合得各碎片离子的光强指数为: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ($n=2.4$)、 CHO^+ ($n=6.0$)、 CH_3^+ ($n=5.4$)、 CH_2^+ ($n=4.4$) 和 CH^+ ($n=4.1$)。

四、讨 论

比较两种激光作用下的飞行时间质谱分布和电子轰击质谱[如图 1(c) 所示], 可以看到, 各离子信号的相对强度有一定的不同。下面根据飞行时间质谱分布及其随光强的变化关系来分析环氧乙烷分子在这两种紫外激光作用下的多光子电离解离过程。

1. 308 nm

实验结果表明, 在 308 nm 波长的激光作用下, 信号的分布可依光强的变化分为两个区域来考虑, 即饱和区和非饱和区。在非饱和区得到的离子信号及其光强指数分别为: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ (5.1)、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ (6.6)、 CHO^+ (5.3)、 CH_3^+ (5.5) 和 CH_2^+ (6.7); 在饱和区, 质谱分布中开始出现 CH_3O^+ 、 O^+ 、 OH^+ 和 H^+ , 此时所有离子信号的光强指数均在 1~2 之间。

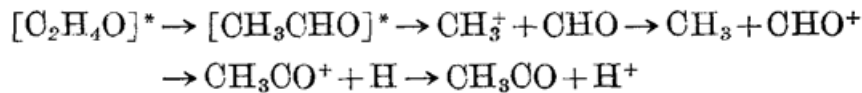
根据各离子信号分支比随光强的变化, CH_3^+ 、 CHO^+ 和 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 的分支比均随光强的增加而减小, 其余各碎片离子信号分支比随光强的变化均不甚明显, 但除 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 外, 它们都在饱和区才出现。由各离子相对产额随光强的变化可以推断, 除了 O^+ 和 OH^+ 部分地来源于 CHO^+ 和 CH_3O^+ 的进一步解离外, 其余各离子信号强度的变化并无明显的依赖关系。

由 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的紫外吸收谱可以看到, 在紫外区存在着几个连续吸收带, 其中 $\text{C} \leftarrow \text{X}$ (157.5~150 nm) 对应着 308 nm 激光的双光子波长, 在波长小于 118 nm 的真空紫外区还存在着强烈的连续吸收带^[4], 这表明 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 在 308 nm 激光作用时, 既有可能发生 2+1 的共振多光

子电离过程,也有可能发生三光子和四光子的共振吸收过程;考虑到实验所用的 308 nm 波长激光具有较高的单脉冲能量,焦点处的光子数密度较大,这种多光子吸收的可能性较大,同时,电子能谱的研究也表明,这些超激发态具有较大的吸收截面^[2]。因此可以认为环氧乙烷在 308 nm 激光作用下平均约吸收了五个光子到达超激发态,在此超激发态上,环氧乙烷分子被电离、异构、并解离出各碎片离子。其中部分分子离子异构为较稳定的异构离子^[5]:



而另一些超激发态分子异构为乙醛进而解离为碎片离子和中性碎片:



这就是本文的质谱图和乙醛的 MPID 质谱相近的原因^[6],当激光能量达到饱和强度时,这些碎片将经历进一步的解离和电离过程而形成本文所得到的质谱分布结果。由于实验所用的激光具有较高的输出能量,此过程较易发生。

2. 355 nm

实验所用的 355 nm 波长激光的能量要低于 308 nm 波长激光,约 15 mJ/pulse;其它实验条件均不变。图 2 的质谱分布显示了不同的结果,没有出现分子离子信号 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$;从拟合得到的光强指数来看, CHO^+ 约吸收了六个光子, CH_3^+ 、 CH_2^+ 和 CH^+ 平均吸收五个光子, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 约平均吸收三个光子,整个过程中饱和现象不明显。由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可见, CHO^+ 的分支比随光强的增加而增加, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 随光强的增加而减少,其它各碎片离子的分支比随光强的变化关系较为反常。根据各离子相对产额随光强的变化,除了 CH_3^+ 和 CHO^+ 相对 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 的比值随光强的增加而增加外,其余各离子相对产额的光强依赖关系并不明显。由此可推论: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 在 355 nm 激光作用

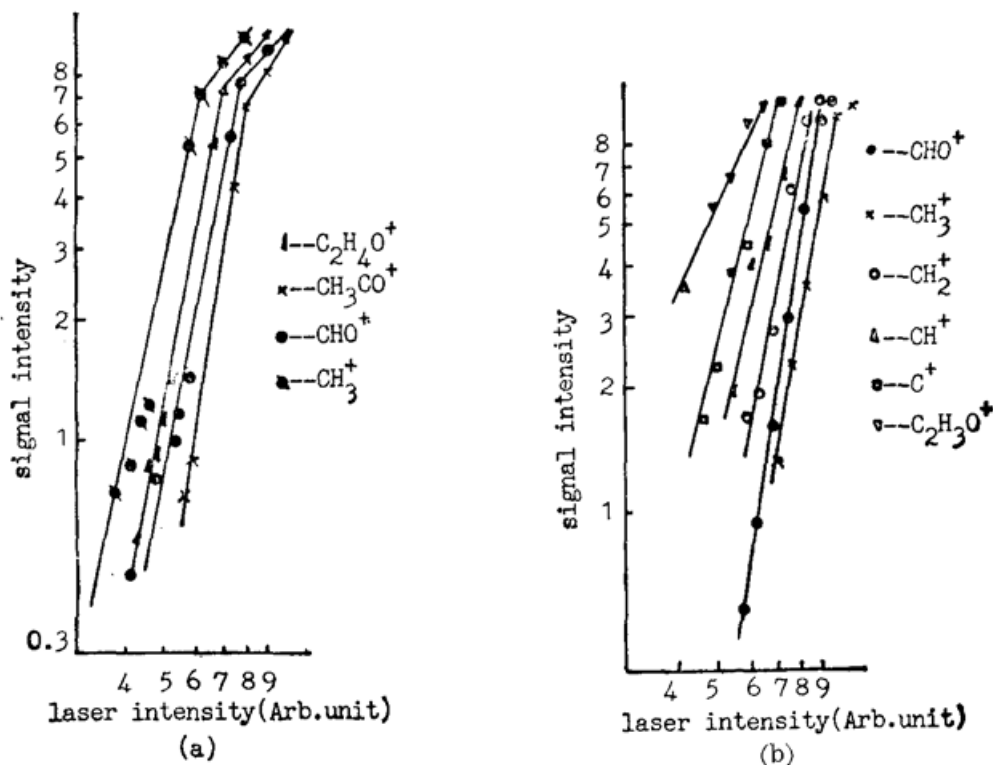
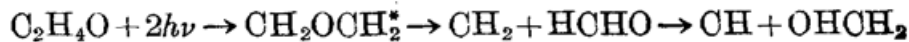
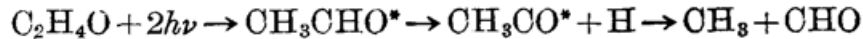


Fig. 2 Log-Log Plot of Laser Intensity Dependence of each Fragment ions of Oxirane at (a) 308, and (b) 355 nm

时所经历的主要过程应为母体分子解离——中性碎片电离过程。因为环氧乙烷的 C—C 键和 C—O 键的解离能均较低，而环氧乙烷分子的基态向第一激发态的吸收跃迁 $A \leftarrow X$ (2120~1600 Å) 与两个 355 nm 光子共振，在此共振中间态上，环氧乙烷极易发生 C—C 或 C—O 键的断裂而经历异构和解离过程：



这些碎片继续吸收光子而电离为实验所探测到的碎片离子。

参 考 文 献

- [1] M. E. Jacox; *Chem. Phys.*, 1982, **69**, No. 2, 407.
 [2] K. Johnson, T. Powis *et al.*; *Chem. Phys.*, 1982, **70**, No. 2, 1982, 329.
 [3] 钱谊乐, 李昭临等; 《光学学报》, 1990, **10**, No. 10(Oct), 911~916.
 [4] Ta-Kong Liu, A. B. F. Duncan; *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, No. 1, 241
 [5] C. C. Van de Sande, F. W. McLafferty; *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, No. 16, 4613.
 [6] 朱 荣, 韩景诚等; 《物理学报》, 1987, **36**, No. 4, 461。

UV laser MPID time-of-flight mass spectra study on Oxirane

QIAN YILE, FANG LI, ZHENG HAIYANG, ZHAO YAPING AND WU CUNKAI

(Lab. of Laser Spectroscopy, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031)

YU ZHIGUANG AND QIN QIZHONG

(No. 2 Physics Department, Fu Dan University, Shanghai 200433)

(Received 24 December 1990; revised 7 March 1991)

Abstract

We studied the Multiphoton Ionization Dissociation (MPID) time-of-flight mass spectra of oxirane with ultrasonic molecular beam system at 308 nm and 355 nm laser radiation. In our experiments, the mass spectra distributions showed a certain extend of difference between two conditions. Under 355 nm laser radiation, there is no molecular ion signal and under 308 nm we got a high laser intensity index for each fragment ions. Differing from electron impact ionization, the most intensive ion signal came from CHO^+ . With the laser intensity dependence of each fragment ion and its branch ratio we investigated the MPID process and mechanism of Oxirane at these two laser radiations.

Key words: multiphoton ionization dissociation, time-of-flight mass spectra.