

紫激光作用下四甲基硅多光子电离 TOF 质谱研究*

施德恒

熊永建

(空军第一航空学院基础部, 信阳 464000) (信阳师范学院物理系, 信阳 464000)

陆庆正 孔繁敖** 余枝广 马兴孝

(中国科技大学近代化学系, 合肥 230026)

摘 要 本文采用超声分子束技术,以飞行时间质谱仪,在 396~387 nm 内的紫激光作用下对四甲基硅进行了多光子电离飞行时间质谱的研究,在较高的激光能量作用下检测到了 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1,2,3$)、 Si^+ 及 C_2^+ 等多种离子的信号,在较低的激光能量作用下只检测到了 Si^+ 、 C_2^+ 等离子的信号,表明四甲基硅在不同激光能量作用下经历了不同的多光子电离过程。

关键词 四甲基硅, 飞行时间质谱, 多光子电离。

1 引 言

二十多年来,人们对四甲基硅的远紫外和真空紫外吸收谱进行了细致的研究^[1,2]。但直到1982年,文献[3]才报道四甲基硅在 395~371 nm 内的多光子电离(MPI)光谱,得出了这个分子的多光子电离机理为 A 类光化学行为的结论;1987年,Brewer^[4]报道了四甲基硅在 410~404 nm 及 457~453 nm 二个波长范围内的多光子电离光谱,同时也报道了前一波长范围内由四甲基硅解离所产生的硅原子的双光子激光诱导荧光(LIF)光谱,得到了这个分子的多光子电离机理为 B 类光化学行为的结论;作者^[5,6]报道了四甲基硅在 404~391 nm 及 383~373 nm 二个波长范围内较低能量激光作用下的多光子电离光谱及某些波长点处的飞行时间(TOF)质谱,得到了这个分子的多光子电离机理为 B 类光化学行为的结论;本文报道在 396~387 nm 内不同能量的紫激光作用下,对这个分子的多光子电离飞行时间质谱的研究结果。

2 实 验

测定四甲基硅飞行时间质谱的实验装置以前曾有详细描述^[5,6]。本实验采用 XeCl 准分子激光器(308 nm)作为泵浦光源,该光源输出激光的单脉冲能量在 80~90 mJ 之间;染料激光器

收稿日期:1993年2月22日

* 国家自然科学基金资助项目。

** 现在中国科学院化学研究所,北京 100080。

(FL3002, Lambda Physik)所用染料为 QUI,在染料增益曲线峰值处的单脉冲能量约 2.6 mJ. 超声分子束是在脉冲喷嘴进样的条件下,通过三级差分式真空系统来获得的. 超声分子束、准分子激光器及数字存贮示波器(Philips PM3311)等由同步脉冲控制电源来控制其间接同步. 飞行时间质谱信号的采集和处理由数字存贮示波器进行,最后输入到 x-y 记录仪中画出质谱. 四甲基硅的来源、纯化及其质谱峰的标定方法均与文献[5]相同.

3 实验结果

选择染料激光器的扫描步长为 0.01 nm,准分子激光器的重复频率为 2 Hz,于飞行时间质谱仪中从 396 nm 开始向短波方向扫描至 387 nm,在数字存贮示波器中观察飞行时间质谱信号的变化. 可以看到,当染料激光的单脉冲能量较高时(2.60~2.10 mJ),飞行时间质谱分布中都出现了 C_2^+ 、 Si^+ 、 $Si(CH_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3,$) 等离子的信号,当染料激光的单脉冲能量较低时(1.90~1.00 mJ)只有 Si^+ 、 C_2^+ 及 $Si(CH_3)^+$ 等离子的信号,甚至只有 C_2^+ 及 Si^+ 离子的信号(1.00 mJ 以下),且各离子信号强度的变化没有十分明显的依赖关系. 作者选择其中几个典型的波长点所记录的飞行时间质谱,如图 1、图 2 所示. 遗憾的是,在飞行时间开头的几个微秒,由于电干扰较严重,很难分清质谱峰,因而无法检测飞行时间较短的 CH_3^+ 、 C^+ 等离子是否存在. 值得一提的是,当激光能量较高时于某些波长点处,在飞行时间为 15 μs 处还有一质谱峰,经标定为 SiC_2^+ ,从文献上看, SiC_2^+ 是在 SiH_4 与 CH_4 混合气中用辉光放电方法得到的^[7],在多光子电离过程中产生碳化硅离子的报道尚未见到过.

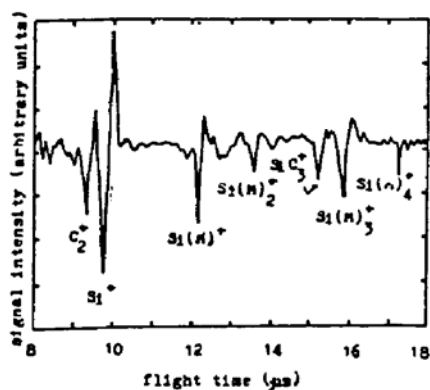


Fig. 1 MPI mass spectra distribution of $Si(CH_3)_4$ at higher laser energy. laser wavelength: 393.20 nm; laser energy: 2.21 mJ. The symbol M represents CH_3 radical

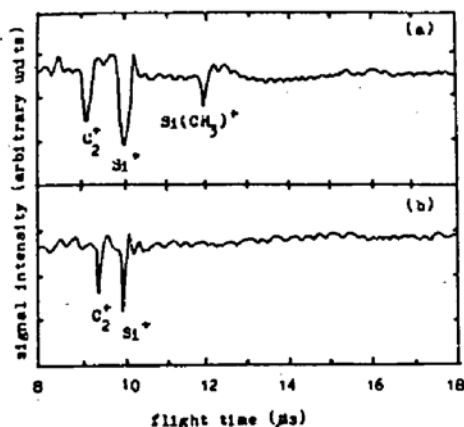
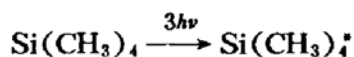


Fig. 2 MPI mass spectra distribution of $Si(CH_3)_4$ at lower laser energy. laser wavelength: (a) 388.28 nm, (b) 395.20 nm; laser energy: (a) 1.02 mJ, (b) 0.83 mJ

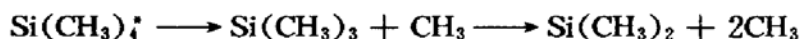
4 讨 论

下面根据飞行时间质谱分布及其随光强的变化来分析四甲基硅在这一波长范围内的多光子电离过程. 由四甲基硅的真空远紫外吸收谱可以看到,这个分子在真空远紫外区有三个连续吸收带,尤其是在波长短于 139.47 nm 的真空远紫外区还存在着强烈的连续吸收带^[2],这正好对应于实验区域内的三光子波长,表明四甲基硅进行多光子电离的第一步,是经由三光子的共振吸收过程,到达这一吸收带中的某一电子态而形成激发态的四甲基硅:



4.1 三光子共振激发

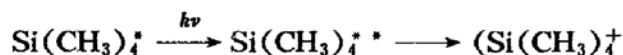
在本实验的波长区域内,一个光子的能量在 3.15~3.21 eV 之间,而在 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子中, Si-C 键的平均离解能只有 $326 \pm 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (约 3.38 eV)^[4], 是比较低的. 因而这个分子连续吸收三个光子到达共振激发态后, 能够打开 Si-C 键, 解离掉一个或两个甲基, 形成质量较小的中性碎片:



由于 Si-C 键的离解能只有 $326 \pm 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 CH_3 中 C-H 键的离解能为 $410 \pm 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (约 4.25 eV)^[8], 因此判断在多光子电离过程中 Si-C 键总是先被打断. 在 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子中, 四个 Si-C 键全部被打断产生硅原子至少需要吸收五个光子的能量.

4.2 四光子电离

由于透镜的焦距 ($f = 5 \text{ cm}$) 比较短, 因而当染料激光的单脉冲能量较高时, 其焦点处的光子数密度是比较大的, 所以处于共振激发态的四甲基硅, 还可以继续吸收一个光子到达它的超激发态 (这是与上节中 Si-C 键被打断的解离通道相竞争的过程), 由于四个光子的能量 (约 12.6~12.8 eV) 已超出四甲基硅的电离势 (93900 cm^{-1} , 约 11.7 eV^[2]), 因此它能电离生成母体分子离子:



这就是本文在飞行时间质谱中检测到母体分子离子信号的原因. 因此作者认为, 母体分子离子碎片是由母体分子吸收四个光子发生 (3+1) 电离生成的. 从该分子的飞行时间质谱结果看, 在能量较低时, 没有检测到母体分子离子等质量较大的离子碎片存在, 因而作者认为这种 (3+1) 电离的过程还与激光能量有密切关系. 即在激光能量较低时, 这一通道可能不存在, 这与文献[5,6]得到的结果是一致的.

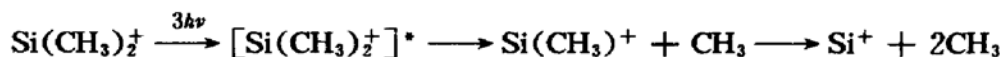
另一方面, 由于 Si-C 键的离解能较低, 因而吸收四个光子后处于超激发态的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子容易在 Si-C 键处断裂, 形成 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$ ($n=1, 2, 3$) 等中性碎片:



这是与 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子电离生成分子离子碎片相竞争的过程. 从实验结果看, 当激光能量较低时没有 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 等较大的碎片存在, 因而可以判断在较低的激光能量下即使有处于超激发态的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子生成, 也只能是打开 Si-C 键产生中性碎片. 但在较高的激光能量下其解离与电离的通道比还需要进一步的实验去确定.

4.3 A 类光化学行为

当染料激光的单脉冲能量较高时, 焦点处的光子数密度也比较大, 但由于 Si-C 键的离解能不高, 因而位于焦点区域内的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 等质量较大的离子碎片还有一部分可以继续吸收光子解离掉一个或多个甲基, 形成较小的离子碎片, 如

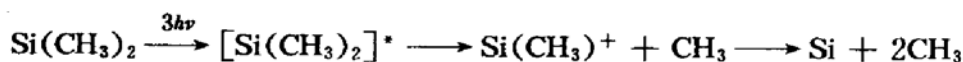


作者认为, 当染料激光的单脉冲能量较高时, 这种质量较大的离子碎片吸收光子解离生成

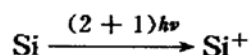
质量较小的离子碎片的过程即 A 类光化学行为是形成 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 及 Si^+ 等的一种可能通道, 在染料激光的单脉冲能量较高时也是形成 Si^+ 离子的重要通道. 在 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子中, 经由这一通道产生 Si^+ 离子总共需要 8~9 个光子的能量.

4.4 B 类化学行为

因 Si-C 键的离解能只有 $326 \pm 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[4], 是比较低的, 因而在同一激光脉冲内由 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子离解产生的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$ ($n=1, 2, 3$) 等碎片, 有一部分若继续吸收光子还可以发生进一步的解离, 如:



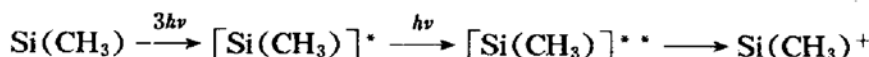
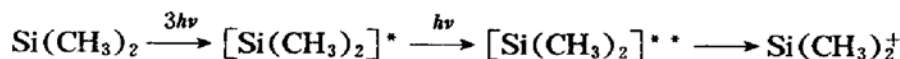
同时又由于硅原子的电离势比较低 (65743.0 cm^{-1} , 约 8.15 eV ^[9]), 因而在本实验的波长范围内, 上述由四甲基硅经由各种中性碎片的解离通道所产生的硅原子, 有一部分可以吸收三个光子发生 (2+1) 电离形成 Si^+ :



当染料激光的单脉冲能量较低时, 在飞行时间质谱测量中只检测到 Si^+ 等离子碎片的存在, 未检测到质量较大的离子碎片如 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 等的存在, 因而可以认为在较低的激光能量下, 这一解离电离通道即 B 类光化学行为占主导, 这与文献[5, 6]在较低的单脉冲能量作用下所得到的结果也是一致的. 经由这一通道产生 Si^+ 离子总共需要 7~8 个光子的能量.

4.5 自电离过程

当然, 在同一激光脉冲内四甲基硅解离过程中所生成的中性碎片也可能继续吸收光子发生自电离^[5], 如:



这一通道是与上节中讨论的中性碎片吸收光子发生进一步解离的通道相竞争的过程. 实验中发现, 当激光能量增加时, $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 首先出现, 接着是 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 等碎片, 且作者发现, $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3,$) 等离子碎片的信号强度之间并无十分明显的相互依赖关系, 因而可以认为这种中性碎片的自电离过程是形成 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 等离子的另一种可能通道.

4.6 双分子碰撞复合过程

本实验所用的超声分子束不是严格的超声分子束, 故可以认为在飞行时间质谱中始终能检测到的 C_2^+ 离子和在较高的激光能量下出现的 SiC_2^+ 离子是由双分子碰撞复合过程形成的.

5 结 论

1) 在 396~387 nm 内, 四甲基硅多光子电离的可能机理之一是 A 类光化学行为, 即, 母体分子离子碎片是由母体分子本身发生 (3+1) 电离生成的; 质量较小的离子碎片是由质量较大的离子碎片解离生成的, 这在染料激光的单脉冲能量较高时占优势;

2) 在 396~387 nm 内, 四甲基硅多光子电离的另一种可能机理是 B 类光化学行为, 即, 母体分子吸收多个光子经由各种中性碎片的解离通道产生硅原子, 最后硅原子又大部分经 (2+

1) 电离形成 Si^+ , 这一通道在染料激光的单脉冲能量较低时占主导;

3) 中性碎片的自电离也是形成 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 等碎片的一种可能通道; C_2^+ 和 SiC^+ 离子是经由双分子碰撞复合过程形成的.

在飞行时间质谱检测中, 中国科技大学加速器实验室的王冬青、盛六四及近代化学系的陈场等同志给予了许多技术上的帮助, 在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] A. G. Alexander, O. P. Strausz, R. Pottier *et al.*, The vacuum ultraviolet spectra of methylated silanes. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **13**(6): 608~609
- [2] R. Roberge, C. Sandorfy, The far ultraviolet and HeI photoelectron spectra of alkyl and fluorine substituted silane derivatives. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**(11): 5105~5115
- [3] A. Gedanken, M. B. Robin, N. A. Kuebler, Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organometallic systems. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(21): 4096~4107
- [4] P. D. Brewer, Two-photon laser-induced fluorescence and "2+1" multiphoton ionization of silicon atoms. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **136**(6): 557~561
- [5] 施德恒, 朱梦霞, 孔繁放 等, 紫激光作用下四甲基硅的光谱和质谱研究. *光学学报*, 1994, **13**(1): 45~49
- [6] 施德恒, 熊永建, 陆庆正 等, 紫外激光作用下四甲基硅的 MPI 光谱和 TOF 质谱研究, *中国激光*, 1994, **A21**(1): 44~48
- [7] K. Yamamoto, Y. Ichikawa, N. Fukada *et al.*, Physical properties and structure of carbon-rich a-SiC:H films prepared by r.f. glow discharge decomposition. *Thin Solid Films*, 1989, **173**: 253~262
- [8] 李 频, 高孝恢 编著, 性能-结构-化学键. 北京: 高等教育出版社, 1987: 121
- [9] 冶金工业部科技情报产品标准研究所编译. 光谱线波长表, 北京: 中国工业出版社, 1971, 810

Violet Laser TOF Mass Spectra Study on Multiphoton Ionization of Tetramethylsilane

Shi Deheng

(Department of Foundation, The First Aeronautical College of Air Force, Xinyang 464000)

Xiong Yongjian

(Department of Physics, Xinyang Teachers College, Xinyang 464000)

Lu Qingzheng Kong Fanao Yu Zhiguang Ma Xingxiao

(Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 22 February 1993)

Abstract We studied the TOF mass spectra of multiphoton ionization of tetramethylsilane with ultrasonic molecular beam system at violet laser radiation in the wavelength range of 396~387 nm. In our experiments, TOF mass spectra showed that $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$), Si^+ and C_2^+ constantly appeared at higher energy laser radiation but only Si^+ and C_2^+ appeared at lower energy laser radiation. These results indicated that tetramethylsilane had different MPI process under the different laser radiation.

Key words tetramethylsilane, TOF mass spectra, multiphoton ionization.