

丙酮分子的分质量共振多光子电离光谱 及多光子电离-离解机理研究*

郭文跃 方 黎 张 冰 魏 杰 张树东 章莲蒂 赵亚萍 蔡继业

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放研究实验室, 合肥 230031)

摘 要 用多光子电离飞行时间质谱法在三光子与丙酮分子 $3d$ 态和 $4s$ 态共振的激光波长区域获得了丙酮分子的共振多光子电离分质量多光子电离(MPI)光谱和飞行时间质谱。实验观察到的主要产物是 CH_3CO^+ 和 CH_3^+ , 还观察到了少量的 C^+ 、 CH^+ 、 CH_2^+ 和 CHO^+ , 在实验的激光波长范围内未见到母体离子。分质量多光子电离光谱具有相似的光谱结构, 几个主要谱峰分别对应着 $(n_0, 3d)$ 和 $(n_0, 4s)$ 里德堡跃迁。实验还测得了各产物离子信号分支比对激光强度的依赖性和总离子信号的光强指数。根据实验结果对丙酮分子在该波长范围内的多光子电离机理作了讨论。并用速率方程对母体离子阶梯模型的多光子电离进行了分析。采用简单的三能级系统模型, 估算了基态到 $3d$ 态的三光子吸收截面。

关键词 丙酮, 里德堡态, 多光子电离-离解, 飞行时间质谱, 共振增强多光子电离。

1 引 言

多光子过程是强激光与物质的非线性相互作用, 同时相干地吸收若干个光子来实现量子态之间的跃迁, 因此, 多光子过程提供了用紫外和可见波段激光探测高位电子激发态, 尤其是里德堡态的有力手段^[1, 2]。同时, 多光子吸收与单光子吸收有着不同的选择定则, 可以揭示单光子跃迁禁戒(多光子跃迁允许)的电子态^[3, 4]。质谱探测具有较高的灵敏度, 因此, 共振多光子电离和飞行时间质谱相结合是探测和研究气相有机分子和无机分子的高灵敏度和高选择性方法^[5, 6]。

作为最简单的酮类, 丙酮分子一直是这类重要分子的光物理、光化学研究典型, 引起人们的广泛兴趣^[7-10]。丙酮分子里德堡态多光子过程研究工作很多, 主要是 $3s$ 和 $3p$ 电子态^[11-14]。McMiarmid 和 Sabljic^[15] 利用不同对称分子轨道的单光子、双光子和三光子跃迁具有不同的选择定则及多光子吸收截面与激光偏振性的关系, 用实验确定了丙酮分子 $3s(B_2)$ 和 $3p(A_2, A_1, B_2)$ 的能级位置。Brint 等^[16] 在超声分子束和溢流束条件下用多光子电离飞行时间质谱研究了丙酮分子 $4s$ 态, 确定了 $4s$ 态区域存在价电子态。尽管如此, 丙酮分子的多光子电离机理仍不十分清楚。而经 $3d$ 态的多光子过程研究未见报道。为此, 作者用分质量多光子

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1997-04-21; 收到修改稿日期: 1997-05-26

电离光谱及高分辨的多光子电离飞行时间质谱对三光子与丙酮分子 $3d$ 和 $4s$ 态共振的多光子电离机理进行了实验研究。

2 实 验

实验装置在参考文献[17]里已有详细介绍。装置主要包括激光光源、分子束、飞行时间质谱仪、信号检测和数据采集系统几个部分。

XeCl 准分子激光泵浦染料激光器, 激光染料为香豆素 1 和 102, 激光脉宽 ~ 10 ns, 重复频率为 2 Hz, 激光能量的改变是由向光路中加不同数目中性衰减片来实现的。激光束经 $f = 50$ mm 的石英透镜聚焦后与分子束喷嘴产生的丙酮分子束垂直相交, 相交处的功率密度可达 10^{29} Photon/cm 2 · s。由飞行时间质谱仪探测产生的离子信号, 飞行时间质谱仪飞行管长为 1.2 m, 飞行时间与质量数的关系由 CS $_2$ 的多光子电离产物 C $^+$ ($m/e = 12$) 和 CS $^+$ ($m/e = 44$) 进行标定。反应时腔内真空度约为 5.2×10^{-3} Pa。各离子质谱为 100 次激光脉冲产生的信号累加平均, 以提高信噪比。由质谱图得到的各离子信号强度值为其质谱峰包络线所包围的面积。

3 结果和讨论

3.1 多光子电离质谱和多光子电离光谱

图 1 是丙酮分子在激光波长为 458 nm 和 470 nm 电离时得到的多光子电离飞行时间质谱图。主要质谱峰是 $m/e = 15$ (CH $_3^+$) 和 43 (CH $_3$ CO $^+$), CH $_3$ CO $^+$ 峰强度约为 CH $_3^+$ 峰的 3~8 倍。还有几个弱峰 $m/e = 12$ (C $^+$), 13 (CH $^+$), 14 (CH $_2^+$) 和 29 (CHO $^+$), 其中, C $^+$ 和 CH $_2^+$ 峰的强度约比 CH $_3$ CO $^+$ 峰小两个数量级, CH $^+$ 和 CHO $^+$ 峰则更小。在 450~490 nm 之间不同电离激光波长得到的质谱基本相同。与较低激光强度下多光子电离质谱^[18]不同, 在整个波长范围内未见到母体离子 (CH $_3$) $_2$ CO $^+$ 峰。

图 2 给出了在 450~490 nm 之间扫描激光波长得到的 $m/e = 15, 43$ 分质量多光子电离光谱。a、b、c、d 和 e 分别对应着 $3d$ 态可能的分裂能级位置。可以看出两种离子碎片分质量多光子电离光谱具有相似的结构。表 1 给出分质量多光子电离光谱几个主要谱峰对应的三光子能量, 右边列出丙酮分子的 $3d$ 和 $4s$ 态气相真空紫外吸收谱、电子能量损失谱和里德堡峰的理论计算值。由表 1 可以看出, 在 450~490 nm 之间的光谱可归属于丙酮分子吸收三光子由基电子态到 $4s$ 和 $3d$ 等里德堡态的跃迁。

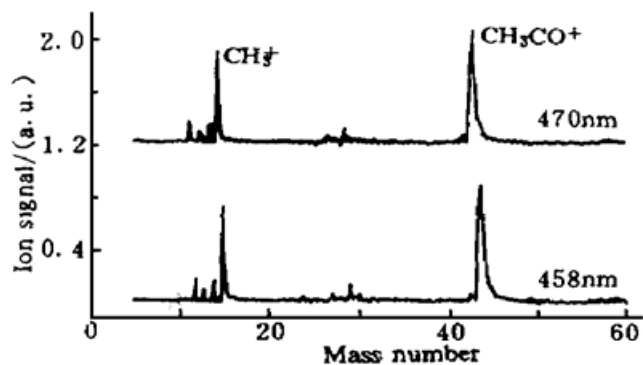


Fig. 1 MPI TOF mass spectra of acetone at 458 nm and 470 nm

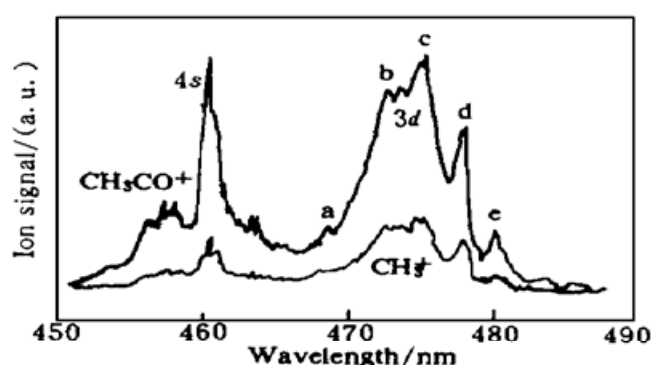


Fig. 2 MPI spectra for fragment ions of acetone in 450~490 nm

Table 1. Three photon energy of the main peaks of MPI spectra and 3d, 4s state energy levels^[a]

state	present work	VUV absorption spectra ^[19]	electronic energy loss spectra ^[20]	theory calculation ^[20, b]
3d	7.746(e)	7.803	7.71	7.82
	7.778(d)	7.823		
	7.824(c)	7.849	7.84	
	7.867(b)	7.854		
	7.944(a)	7.887	7.96	
4s	8.079	8.098	8.08	8.16

[a] Energy units are eV.

[b] Calculated Rydberg peak positions with values for 4s: $I.P. = 9.075$ eV, $\delta = 1.03$; 3d: $I.P. = 9.075$ eV, $\delta = 0.315$.

丙酮分子属于 C_{2v} 点群。其里德堡跃迁为 n_0 轨道上的一孤对电子向里德堡态的跃迁。4s 分子轨道是 s 型的, 具有 B_1 对称性, 没有因轨道空间取向不同而引起的能级分裂, 其位置较好确定, 在 8.08 eV 附近较强吸收峰, 标定为 ($n_0, 4s$) 里德堡跃迁^[16, 20]。而 3d 态轨道具有 $A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ 对称性, 有五个不同对称性的空间分量可产生分裂, 这种分裂随主量子数 n 增大而迅速变小, 3d 态的分裂最大。电子能量损失谱在 3d 态区域显示了三个分裂能级。真空紫外吸收光谱中, 虽看到了五个吸收峰, 但由于 3d 态的 A_2 轨道是单光子跃迁禁戒的, 因此在真空紫外吸收光谱中该吸收峰应很弱。多光子电离光谱也显示出几个共振增强的谱峰, 由于 3d 态所有分裂能级都是三光子吸收允许的, 因此该区域的多光子电离光谱可能显示了 3d 态的不同分裂能级。

3d 态的 a、b 和 c 谱峰由于已部分重叠, 无法知道其谱峰宽度。而 d 和 e 谱峰较清晰, 得到的谱峰宽度(三光子能量)分别为 157.69 cm^{-1} 和 182.06 cm^{-1} 。结合超声分子束条件下多光子电离这两谱峰宽度的数据, 可以确定 3d 态区域是否存在价电子态。Brint 等正是通过这种方法确定了 4s 态区域存在价电子态^[16]。因此, d 和 e 谱峰宽度是对 3d 态进一步研究的较为重要数据。

值得提出的是, 由于溢流束的实验条件不能使分子有效冷却, 多光子电离谱上可能叠加了一些热带跃迁, 而 ($n_0, 3d$) 里德堡态密度较大, 其准确位置的确定就较困难。这就要求采用超声分子束装置。同时, 对各态的归属还需借助于不同对称性分子轨道对不同偏振光多光子吸收截面的不同。因此, 对 3d 态的进一步研究还有待于超声分子束和偏振光下的多光子电离实验工作。

3.2 多光子电离-离解机理

丙酮分子的高里德堡态不是快速解离态或预解离态^[21], 处于高里德堡态(如 3d 和 4s 态)的两酮分子再吸收一个光子, 能量就超过电离势发生电离, 高里德堡态的电离截面大, 在强激光场下其单光子电离速率远大于解离速率。同时, 若丙酮分子的多光子电离产物归属为经高里德堡态解离产生中性碎片, 再由各中性碎片分别吸收光子产生的, 则与图 2 的分质量多光子电离光谱具有相似结构的实验结果不符。因此, 丙酮分子多光子电离-离解的顺序应是先电离再解离。

实验的激光波长范围所对应的四光子能量为 10.12~11.02 eV, 丙酮分子的电离势为 9.705 eV^[20], 因此丙酮分子经 (3+1) 多光子电离产生母体离子。功率密度为 10^{25}

photon/cm²·s 激光波长分别为 248 nm 和 193 nm 采用(1+ 1)多光子电离机制的条件下,丙酮分子的多光子电离质谱显示^[18]了较强的母体离子峰,说明了母体离子是相当稳定的。而在本实验波长范围内未见到母体离子。

李海洋等^[22]用速率方程分析了多光子电离伴随碎片化过程,对(1+ 1)和(3+ 1)电离机制进行比较发现:要使分子有效电离,采用(1+ 1)电离机制时离子体系吸收的平均能量较低;采用(3+ 1)电离机制时离子体系吸收的平均能量较高,高达 25~ 30 eV。并用以上分析解释了吡喃分子在(3+ 1)电离时观察不到母体离子这个实验事实。丙酮分子离子的能级较为密集,基电子态的(CH₃)₂CO⁺约位于 9.7~ 10.4 eV,第一、第二、第三、…电子激发态约位于 11.6 eV 以上,且互相重叠^[23],这为基态的(CH₃)₂CO⁺继续吸收光子提供可能性。本实验的激光功率密度较大,达到 10²⁹ photon/cm²·s 数量级,比文献[18]强四个数量级,母体离子在强激光场的作用下,单光子吸收速率很大,基态的(CH₃)₂CO⁺可以通过(1+ 1+ ……)机制到达高激发态。因此,在整个实验波长范围内未能见到母体离子。

光电子-光离子符合谱^[24]和电子轰击谱^[25]显示(CH₃)₂CO⁺有两个主要反应通道:



在能量高于 11.5 eV 时,通道(1)的反应速率较大;在能量高于 14.5 eV 时,通道(2)的反应速率较大。另外,电子轰击谱还显示了 CH₃⁺、HCO⁺、CO⁺ 等弱信号,它们的生成阈值都较高。因此,在整个波长范围内,多光子电离离解主要产物是 CH₃CO⁺ 和 CH₃⁺。

显然,CH₃CO⁺ 主要是由通道(1)产生的。但是,CH₃⁺ 的产生还有两种可能性:1) 由 CH₃CO⁺ 离解而产生;2) 由 CH₃ 基吸收光子电离而产生。由于 CH₃CO⁺ 较稳定^[26],第一种可能性不能解释 CH₃⁺ 离子信号强度和 CH₃CO⁺ 同数量级这个实验事实。为了进一步说明这个问题,作者在该波长范围对丁酮分子(CH₃CH₂COCH₃)的多光子电离飞行时间质谱进行了研究。实验观察到的主要离子峰为 $m/e = 43(\text{CH}_3\text{CO}^+)$, $29(\text{CH}_3\text{CH}_2^+)$ 。 $m/e = 15(\text{CH}_3^+)$ 很小,只占 CH₃CO⁺ 的 1/300 左右。这就排除了由 CH₃CO⁺ 离解产生 CH₃⁺ 的可能性。CH₃ 基在 415 ~ 455 nm 之间的多光子电离光谱显示^[27]出几个共振增强的谱峰,这就与分质量多光子电离光谱具有相似光谱结构的实验事实相矛盾。因此 CH₃ 基吸收光子电离产生 CH₃⁺ 的过程可忽略。

由此,可以得出结论:丙酮分子的多光子电离-离解机理为经 3d 和 4s 态的(3+ 1)多光子电离过程产生母体离子(CH₂)₂CO⁺,母体离子再吸收光子产生激发态的母体离子,激发态的母体离子主要通过(1)和(2)反应通道离解为碎片离子,丙酮分子多光子电离-离解过程可归属为母体离子阶梯模型。

3.3 母体离子阶梯模型的速率方程分析

对于母体离子阶梯模型的多光子电离-离解来说,各碎片离子的来源相当复杂,用简单的速率方程来计算较困难。考虑如图 3 所示的速率方程模型。其中, k_1 为基态分子共振激发速率常数, k_2 表示激发态分子的电离速率常数。为了讨论问题方便起见,假设不同离子的单光子激发速率常数可用一个常数 k 来近似代替。 X 和 A 分别为基态和激发态分子的布居数。 C_n 表示离子体系吸收 n 个光子后的各离子布居数之和, T 为总离子数。则

$$T = \sum_{n=0}^{n_{\max}} C_n \quad (3)$$

由图 3 得到的分子体系的多光子激发、电离、离子再激发的速率方程为:

$$\frac{dX}{dt} = k_1(A - X) \quad (4)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_1X - (k_1 + k_2)A \quad (5)$$

$$\frac{dC_0}{dt} = k_2A - \bar{k}C_0 \quad (6a)$$

$$\frac{dC_n}{dt} = \bar{k}(C_{n-1} - C_n), \quad (n = 1, 2, \dots, n_{\max} - 1) \quad (6b)$$

$$\frac{dC_{n_{\max}}}{dt} = \bar{k}C_{n_{\max}-1} \quad (6c)$$

将(6)式相加, 结合(3)式可得:

$$\frac{dT}{dt} = k_2A \quad (7)$$

(4)、(5)和(7)式已构成了封闭的微分方程组, 即为三能级系统的速率方程。该方程组的求解很简单^[28, 29], 在这里不再给出其解的表达式。但是, 由以上所列出的速率方程组可以得出这样的结论: 对于母体离子阶梯模型的多光子电离-离解来说, 各碎片离子的来源相当复杂, 用简单的速率方程来计算较困难。但是, 若只考虑总离子强度 T , 问题就可以简化为简单的三能级系统。也就是说, 母体离子阶梯模型的多光子电离-离解, 可以不考虑复杂的离子体系激发和离解过程, 只考虑由基态经共振态电离产生的总离子信号, 有可能得到关于多光子过程的有效信息。以上讨论中假设了不同离子的单光子激发速率常数可用一个常数 \bar{k} 近似表示。事实上, 不同离子的单光子激发速率常数取不同数值时, (4)、(5)和(7)式仍能成立。因此, 以上的结论具有普遍性。

3.4 产物的激光强度依赖性和一步吸收截面的估算

图 4 是在激光波长为 474 nm 处改变激光强度得到的丙酮分子多光子电离产物 CH_3CO^+ 、 CH_3^+ 、 CH_2^+ 、 C^+ 、 CH^+ 和 CHO^+ 分支比随激光强度的变化关系。各量定义为: S_i 表示各碎片离子强度, T 表示总离子强度, F_i 表示各碎片离子分支比。则

$$T = \sum_i S_i \quad (8)$$

$$F_i = \frac{S_i}{T} \quad (9)$$

由图 4 可以看出, 随着激光强度增加 CH_3CO^+ 占的份额变小, CH_3^+ 占的份额变大, 在较高的激光能量时出现了 CH_2^+ 、 C^+ 、 CH^+ 和 CHO^+ , 且占的份额随着激光强度增加而变大。这是由于 CH_3CO^+ 的生成阈值较低, 较低的激光能量有利于生成 CH_3CO^+ 。 CH_3^+ 、 CH_2^+ 、 C^+ 、 CH^+ 和 CHO^+ 生成阈值较高, 在较高的激光能量有利于生成。也就是说, 在激光强度较低时, 离子体系吸收的平均能量较小; 在激光强度较高时, 离子体系吸收的平均能量较大。本实验得到的各离子信号正是母体离子光激发和处于不同能态的母体离子通过不同通道离解竞争的结果。图 4 所示的各离子信号分支比随激光强度的变化关系可以排除 Gedanken 等^[30]提出的多光子电离的 B 类和 C 类模型, 这又说明了丙酮分子的多光子电离-离解归属为母体离子阶梯模型是合理的。

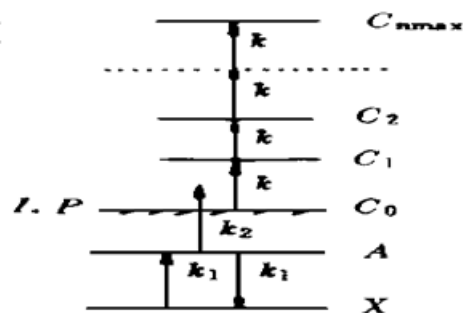


Fig. 3 Rate processes in the model for multiphoton ionization of polyatomic molecule and multistep photoexcitation of its ions

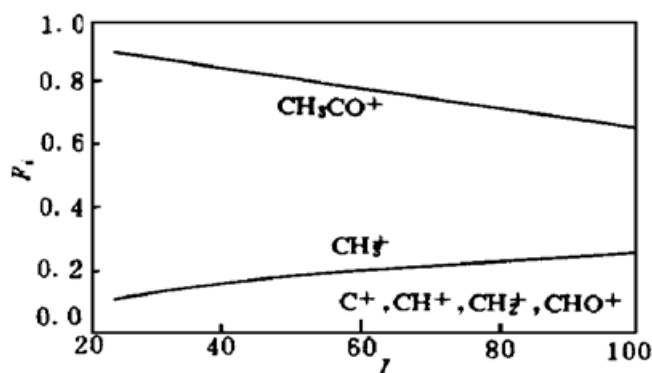


Fig. 4 Dependence of fragment ratio of each ion signal on laser intensity at 474 nm

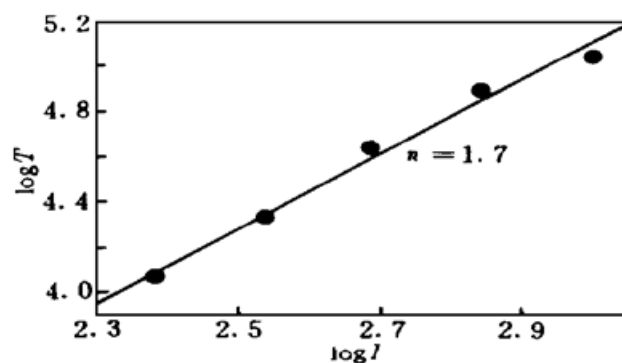


Fig. 5 Dependence of total ions signal on laser intensity at 474 nm

由速率方程(4)~(7)式分析可知:只考虑丙酮分子多光子电离-离解的总离子信号强度 T ,问题可简化为简单的三能级系统。图5是在激光波长为474 nm处改变激光能量得到的丙酮分子多光子电离产物总离子信号 T 随激光强度 I 变化的双指数关系。用最小二乘法进行直线拟合,得到的光强指数为1.7。

对处于高里德堡态的丙酮分子来说,单光子电离截面较大。 $4s$ 和 $3d$ 态的电离截面量级还不清楚,但 (n_0, π^*) 态的电离截面为 $10^{-16} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2$ ^[18], $4s$ 和 $3d$ 态的电离截面 σ_2 不会小于这个数量级,激光功率密度 I 约为 $10^{29} \text{ photon/cm}^2 \cdot \text{s}$,激光脉宽 Δt 为10 ns。可知, $\sigma_2 I \Delta t \gg 1$ 。按照冉琴的判据^[28]该步吸收已饱和,此时 $(3+1)$ 多光子电离过程的光强指数 $0 \leq n \leq 3$ 。当 $\sigma_1 I^3 \Delta t \gg 1$ 时,第一步吸收也饱和, $n=0$;当 $\sigma_1 I^3 \Delta t \ll 1$ 时,第一步吸收为小吸收, $n=3$;当 $\sigma_1 I^3 \Delta t \sim 1$ 时,第一步吸收处于小吸收到饱和的过渡区, $0 < n < 3$ ^[29]。本文测得的光强指数为1.7,光强指数过渡区的激光功率密度 I 约为 $10^{29} \text{ photon/cm}^2 \cdot \text{s}$,由 $\sigma_1 I^3 \Delta t \sim 1$ 可知,由基态到 $3d$ 态的三光子吸收截面 σ_1 为 $10^{-79} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ 数量级。可见 $3d$ 态的三光子吸收截面较大,说明从基态到 $3d$ 态为三光子允许的跃迁。

结 论 丙酮分子多光子电离的主要产物是 CH_3^+ 和 CH_3CO^+ , CH_3CO^+ 峰的信号强度约为 CH_3^+ 峰的3~8倍。还有几个小的离子信号 C^+ 、 CH^+ 、 CH_2^+ 和 CHO^+ ,整个激光波长范围内未见母体离子。随着激光强度增加 CH_3CO^+ 占总离子的份额变小, CH_3^+ 占的份额变大。在较高的激光能量时出现了 CH_2^+ 、 C^+ 、 CH^+ 和 CHO^+ ,且占的份额随着激光强度增加而变大。这是由于采用 $(3+1)$ 电离机制要求激光强度很大,在强激光场的作用下母体离子吸收光子而离解,且离子体系吸收的平均能量随激光强度增高而变大。三光子与丙酮分子 $3d$ 态和 $4s$ 态共振的分质量多光子电离光谱具有相似的光谱结构,得到的几个主要谱峰,对应着 $(n_0, 3d)$ 和 $(n_0, 4s)$ 里德堡跃迁。实验结果表明,丙酮分子在该波长范围内的多光子电离过程符合母体离子阶梯模型。采用速率方程分析,对于母体离子阶梯模型的多光子电离来说,只考虑总离子信号强度随光强的变化,较复杂的问题就可简化为简单的三能级系统模型。由总离子信号的光强指数估算的基态到 $3d$ 态的三光子吸收截面为 $10^{-79} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ 数量级。

参 考 文 献

[1] T. G. Diguseppe, W. H. Jeffrey, M. C. Lin, Detection of gas-phase methyl using multiphoton ion-

- ization. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**(2) : 267~ 269
- [2] G. J. Fisanik, T. S. Eichelberger, A. H. Barbara *et al.*, Multiphoton ionization mass spectroscopy of acetaldehyde. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(10) : 5571~ 5579
- [3] J. W. Hudgens, T. G. Diguseppe, M. C. Lin, Two photon resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy and state assignments of the methyl radical. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**(2) : 571~ 582
- [4] J. H. Glowin, S. J. Riley, S. D. Glososon *et al.*, The MPI spectrum of expansion-cooled ammonia: Photophysics and new assignments of electric excited states. *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**(9) : 4296~ 4309
- [5] D. M. Lubman, R. Naaman, R. N. Zare, Multiphoton ionization of azulene and naphthalene. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(5) : 3034~ 3040
- [6] H. G. James, J. R. Stephen, D. C. Steven, Multiphoton ionization of ammonia: mass spectra and photoelectron spectra. *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**(1) : 68~ 76
- [7] H. X. Liu, S. T. Li, J. C. Han *et al.*, Multiphoton ionization and fragmentation study of acetone at XeCl excimer laser radiation. *Chem. Phys.*, 1987, **118**(2) : 285~ 287
- [8] J. P. Doering, R. McDiarmid, An electron impact investigation of the $3p$ -Rydberg transitions of acetone. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**(4) : 1838~ 1844
- [9] D. J. Mcadoo, Comment on "Scaling relationships in photoelectron-photoion coincidence studies: The acetone ion dissociation. *Chem. Phys.*, 1983, **80**(1, 2) : 203~ 203
- [10] K. Johnson, I. Powis, C. J. Dandy, Scaling relationships in photoelectron-photoion coincidence studies: The acetone ion dissociation. *Chem. Phys.*, 1981, **63**(1, 2) : 1~ 11
- [11] G. A. Gaines, D. J. Donaldson, S. J. Strickler *et al.*, The $n_0 \rightarrow 3s$ Rydberg state of acetone: Absorption spectroscopy of jet-cooled $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ and $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(10) : 2762~ 2766
- [12] K. A. Trentelman, S. H. Kable, D. V. Mass *et al.*, Photodissociation dynamics of acetone at 193 nm: Photofragment internal and translational energy distributions. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(12) : 7498~ 7513
- [13] A. Gedanken, R. McDiarmid, Experimental one and two photon absorption properties of acetone. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(5) : 3237~ 3238
- [14] J. G. Philis, J. M. Berman, L. Goodman, The acetone a_2 torsional vibration. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **167**(1, 2) : 16~ 20
- [15] R. McDiarmid, A. Sabljic, Experimental assignments of the $3p$ Rydberg states of acetone. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(10) : 6086~ 6095
- [16] P. Brint, L. O'Toole, Multiphoton ionization spectroscopy of the $3s(2+2, 1)$ and $4s(3+1)$ Rydberg states of acetone: Evidence for a molecular valence state at 153 nm. *J. Chem. Soc. Fara. Trans.*, 1991, **87**(18) : 2891~ 2895
- [17] 柳晓军, 张冰, 方黎等, 甲胺分子多光子电离质谱研究. 物理化学学报, 1996, **12**(11) : 981~ 985
- [18] M. Baba, H. Shinohara, N. Nishi, Multiphoton ionization and fragmentations of acetone and cyclic ketones: Effects of one-photon dissociation. *Chem. Phys.*, 1984, **83**(1, 2) : 221~ 233
- [19] P. Brint, K. Wittel, P. Hochmann *et al.*, Molecular Rydberg transition a linear combination of Rydberg orbitals (LCRO) model for the two-chromophoric system 2, 2, 4, 4-tetramethylcyclobutane-1, 3-dione (TMCBD). *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**(25) : 7980~ 7989
- [20] H. H. Russell, R. J. Celetta, S. R. Mielczarek *et al.*, Electron energy loss spectroscopy of acetone vapor. *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**(10) : 5434~ 5443
- [21] A. G. Leiga, H. A. Taylor, Far ultraviolet photolysis of acetone. *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**(5) : 1247~ 1255
- [22] 李海洋, 白吉玲, 多光子电离伴随碎片化过程的速率方程分析. 物理化学学报, 1995, **11**(2) : 107~ 111
- [23] R. Bombach, J. P. Stadelmann, J. Vogt, Unimolecular dissociations of excited $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$; A comparative photoelectron-photoion coincidence study of 1, 2-Epoxypropane and acetone. *Chem. Phys.*, 1982, **72**(3) : 259~ 266

- [24] J. P. Stadelmann, Comment: The formation of methyl cations from acetone and 1, 2-Epoxypropane molecular cations. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **89**(2) : 174~ 176
- [25] F. H. Dorman, Fragment ions from CH_3CHO and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ by electron impact. *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**(1) : 65~ 68
- [26] R. H. Nobles, W. J. Boumn, L. Radom, Structures and stabilities of gas-phase $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ions: An abinitio-molecular orbital study. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**(3) : 309~ 314
- [27] T. G. Digiuseppe, J. W. Hudgens, M. C. Lin, Multiphoton ionization of CH_3 radicals in gas phase. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(1) : 36~ 41
- [28] 冉 琴, 陈 , 张立敏等, 多光子过程光强指数的新应用——激发截面估计. *化学物理学报*, 1996, **9**(2) : 104~ 112
- [29] 郭文跃, 魏 杰, 张 冰等, 多光子过程的光强指数研究. *量子电子学报*, 1997, **14**(2) : 130~ 136
- [30] A. Gedanken, M. B. Robin, N. A. Kuebler, Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organometallic systems. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(21) : 4096~ 4107

The Study of Mass-Selected REMPI Spectra and MPID Mechanics of Acetone Molecule

Guo Wenyue Fang Li Zhang Bing Wei Jie Zhang Shudong
Zhang Liandi Zhao Yaping Cai Jiye

(*Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

(Received 21 April 1997; revised 26 May 1997)

Abstract The mass-selected MPI spectra and time of flight mass spectra of acetone in the region of three-photon resonant with $3d$ and $4s$ Rydberg states were obtained using multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometric technique. Two relative strong ion peaks were assigned to CH_3CO^+ and CH_3^+ , and weak ion peaks assigned to C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CHO^+ , no parent ion peak was observed in the wavelength region. Mass-selected MPI spectra of these main cations exhibited the same feature, could be attributed to $(n_0, 3d)$ and $(n_0, 4s)$ Rydberg transitions. We also measured the dependence of fragmental ratio of each ions on laser intensity and laser power index of total ions. Based on the experimental results, the multiphoton ionization-dissociation mechanics of acetone was discussed. The MPI of molecular ions model was analyzed with rate equations. Using simple three-energy system model, we also estimated three photon absorption cross section of $n_0 \rightarrow 3d$ Rydberg transition of acetone.

Key words acetone, Rydberg state, multiphoton ionization-dissociation (MPID), time-of-flight mass spectra, resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI).