

423—475 nm 的激光作用下呋喃分子的多光子电离离解研究*

张柏林 魏 杰 章莲蒂 夏柱红 顾学军 张 冰[†]

(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)

(1999 年 5 月 17 日收到)

在波长为 423—475 nm 的激光作用下对呋喃分子的多光子电离离解过程进行了研究. 在此实验波段内, 呋喃分子主要经历的是 (3 + 1) 多光子过程. 得到了呋喃分子的共振多光子电离分质量谱以及离子强度与激光强度的关系. 对共振多光子电离谱峰进行了里德堡态标识.

PACC: 3380E; 3380K; 3520X

1 引 言

呋喃是一个很重要的五元杂环分子, 是生物化学, 合成化学中一系列重要的杂环族复合物的的重要组成部分; 呋喃和吡咯一起还是合成燃料产品的主要成分之一; 关于呋喃分子的信息的了解对于煤的转化技术也很有益处^[1]; 同时, 呋喃还在药物化学中有重要的应用^[2]. $C_4H_4O^+$ 还是很多含氧不饱和有机分子的电离离解中间产物, 因而此离子的研究对于了解其他含氧不饱和有机物分子的电离离解过程也有相当大的帮助^[3,4].

许多物理学家和化学家对呋喃分子进行了研究. Robin 等^[5-7]测量了呋喃分子在 220 nm 以下的吸收谱; Watanabe 等^[8]测定了呋喃分子的真空紫外吸收光谱, 对里德堡态进行了振动分析; Na Katsurugi^[9], Simandirds^[10]等分别用 symmetry-adapted-cluster-CI (缩写为 SAC-CI) 理论和从头算法 (*ab initio*) 对其分子的价键, 里德堡态的激发和电离, 以及分子的振动频率等进行了计算. Bosel 等^[11]用四极质谱仪测得呋喃分子在 370 nm 处的多光子电离离解质谱. Cooper 等^[12]对呋喃分子的共振多光子电离光谱进行了较详细的研究. Smith 等^[13]在 193 nm 处测得了呋喃分子的飞行时间质谱.

为了更好地探讨呋喃分子多光子电离离解机理, 我们在 423—475 nm 激光作用下对其进行了研

究.

2 实验装置

本文实验是在飞行时间质谱仪上进行的. 实验装置 (见图 1) 由激光光源, 分子束装置, 信号探测和数据采集系统四部分组成. 激光光源为 XeCl 准分子激光器抽运的染料激光器. 本实验所用染料为 coumarin-120, coumarin-102. 波长调谐范围分别为 423—462 nm, 460—510 nm. 激光脉冲宽度为 10 ns, 重复率为 1.5 Hz. 激光波长由两米光栅单色仪校准. 激光束由焦距为 70 mm 的石英透镜聚焦, 在飞行时间质谱仪的离子引出电场中间与样品扩散束垂直交叉. 液体样品蒸汽通过针阀控制的玻璃细管喷入高真空反应室. 真空室未进气时的压强为 2.0×10^{-4} Pa, 进气后的压强为 6.1×10^{-3} Pa. 排斥电压为 100 V, 加速电压为 1300 V. 电离产生的阳离子在排斥电场和加速电场作用下, 进入自由漂移区, 由微通道板和电子倍增器收集离子信号, 其采集和处理由前置放大器, 瞬态记录仪和计算机完成. 实验中使用的数据采集频率为 100 MHz. 离子飞行时间转化为质荷比 (m/Z) 时, 转换系数由二硫化碳多光子电离产生的两种离子 C^+ ($m/Z = 12$) 和 CS^+ ($m/Z = 44$) 标定.

从探测到信号时起, 激光波长扫描间隔以 0.1 nm 进行, 为了减小噪声的影响, 信号进行 50 次平

*国家自然科学基金 (批准号: 29573126) 资助的课题.

[†] 通讯联系人

均.通过在光路中加入不同中性衰减片的办法来改变进入电离区的激光强度,从而确定在某个固定波长处,多光子电离(MPI)离子强度与激光强度的关系.

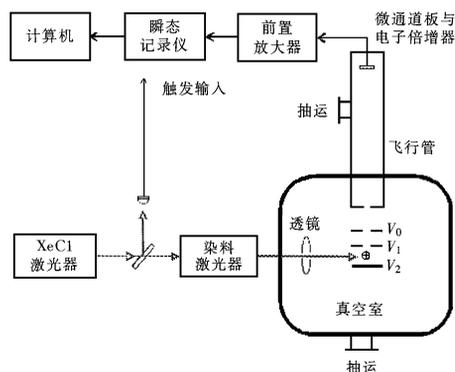


图 1 实验装置原理图(x为分子束)

3 实验结果与分析

从质谱图看出吡喃分子 MPI 主要有以下离子: $m/e = 12$ (C^+), 24 (C_2^+), 29 (CHO^+), 39 ($C_3H_3^+$), 此外还有 $m/e = 13$ (CH^+ , $^{13}C^+$), 14 (CH_2^+), 15 (CH_3^+), 25 (C_2H^+), 26 ($C_2H_2^+$), 27 ($C_2H_3^+$), 28 (CO^+ , $C_2H_4^+$); 图 2 是吡喃分子 MPI 产生离子的分质量波长谱图. 图 3 是在特定波长 437.5 nm 处离子强度的对数与激光强度的对数关系, 所拟合的直线的斜率为光强指数. 所得 C^+ , C_2^+ , CHO^+ , $C_3H_3^+$ 的光强指数分别为 2.43 , 2.82 , 2.93 和 2.52 .

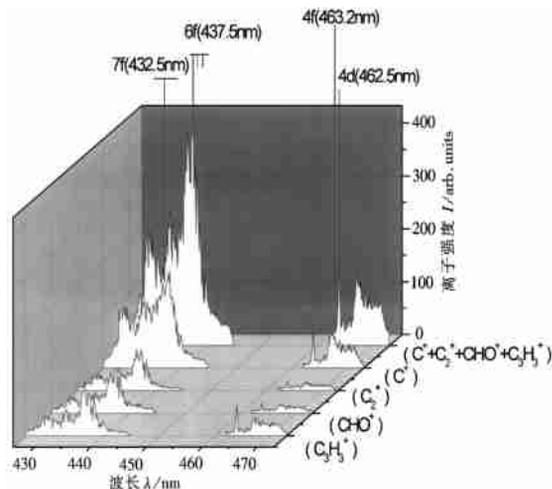


图 2 吡喃分子的多光子电离分质量谱

从 MPI 离子的分质量波长谱(见图 2)可以看出,没有出现特别尖锐的原子共振吸收峰,并且所有碎片离子的 MPI 谱结构和总离子的谱结构相类似,如果碎片离子是由中性碎片吸收光子电离而来的话,它们应该有自己的谱结构特征,所以此种情况发生的可能性较小,因而很可能是分子吸收光子而电离分解成碎片离子,碎片离子再进一步吸收光子而电离.

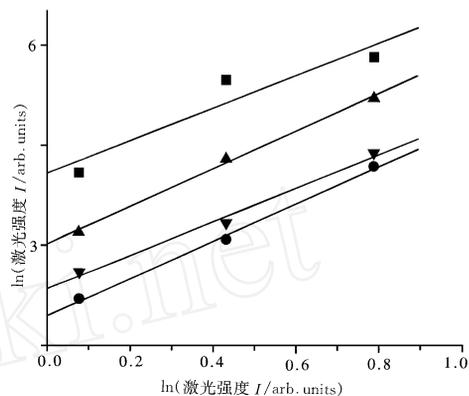


图 3 离子强度和激光强度的双对数关系 C^+ , $n = 2.43$; C_2^+ , $n = 2.82$; CHO^+ , $n = 2.93$; $C_3H_3^+$, $n = 2.52$

在本实验波段内,3 光子的能量和吡喃分子的 $7f, 6f, 6s, 5d, 5f, 5p, 5s, 4d$ 和 $4f$ 等里德堡态发生共振,4 光子能量可以使其电离(吡喃分子的电离势为 $8.887\text{ eV}^{[14]}$). 多光子电离和光电子能量谱实验及理论研究都证明,一般情况下,特别是对有机分子来说,里德堡态的寿命都比较长,因而其上抽运速率远大于其离解速率,处于里德堡态的分子都很容易再进一步吸收光子. 所以本实验中,吡喃分子首先吸收 3 光子的能量到达其 $7f, 6f, 6s, 5d, 5f, 5p, 5s, 4d$ 和 $4f$ 等里德堡态,(从 MPI 离子谱(图 2)中 3 光子波长处共振峰的出现,也体现了 3 光子共振吸收特性),接着分子再吸收一个光子而到达其电离势而成为母体离子. 从实验所看到的离子 $C_3H_3^+$ ($m/e = 39$) 和 HC^+ ($m/e = 29$),基本上是两个主峰,和 Djerassi^[15] 有关芳香族分子离子的裂解的论述相符合. 芳香族分子离子的电荷位于杂原子上而不在环的结构上,第一步是碳-杂原键的断裂(断裂如图 4 所示),所以吡喃应该有两个主峰: $C_3H_3^+$ ($m/e = 39$), HC^+ ($m/e = 29$)^[16]. 因而可以认为在电离的过程中产生了母体离子. 从光强指数理论分析,对于分子的

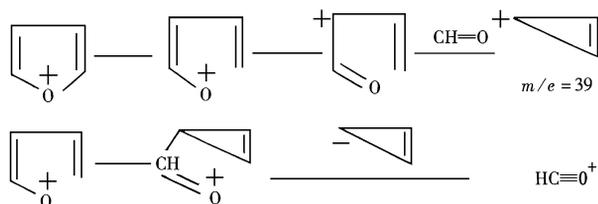


图4 呋喃离子的断裂图

$(n + m)$ 电离, 分子首先吸收 n 个光子被激发到某高能态, 然后吸收 m 个光子电离. 离子强度与光强的双对数曲线的斜率叫光强指数 a . 在低光强下, 离子没有进一步的光解离, 而且每一步的吸收都没有饱和时, $a = n + m$. 如果光强很大, 就要发生进一步的光解离或饱和吸收, 这样 a 就会减小. 倘若第二步的光电离过程是饱和的, 那么第一步的 n 光子吸收就成为控制步骤, 光强指数为 n ; 反之, 若光强指数小于 $n + m$, 则可以认为形成离子的过程中有饱和吸收, 或形成后的离子有进一步的碎裂或光解离. 通过实验测得呋喃分子在 437.5 nm 处的 MPI 离子的光强指数图(见图 3)可知, CHO^+ 离子的光强指数为 2.93, 基本上体现了其 3 光子特性, C_3H_3^+ 离子的光强指数比 3 小得多, 预示着有进一步的碎裂, 从 CH_2^+ 离子的出现也证实了这一点. 根据上面的分析可知, 呋喃分子发生的是 $(3 + 1)$ 多光子过程.

为何实验中没有看到呋喃母体离子, 我们认为这是光强度较大使得母体离子完全碎裂的缘故. 根据多原子分子的多光子电离和激发的布居速率方程理论模型和数值计算, 并且假设 3 光子吸收截面为 10^{-79} cm^2 , 激发态单光子电离截面为 10^{-18} cm^2 , 离子平均吸收截面 $\sigma = 2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, 计算得到在本实验光强 ($10^{29} \text{ h cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) 下, 离子的平均吸收光子数为 10 左右, 接近分子母体离子的完全碎裂的光子数 12, 因而看不到母体离子. 画出呋喃分子的 $(3 + 1)$ 多光子电离过程如图 5.

我们对 MPI 离子谱共振峰进行了标定, 由文献的理论计算^[9,10]及实验结果^[12]和本实验结果对比(见表1), 并且根据前面的 $(3 + 1)$ 多光子过程, 把几

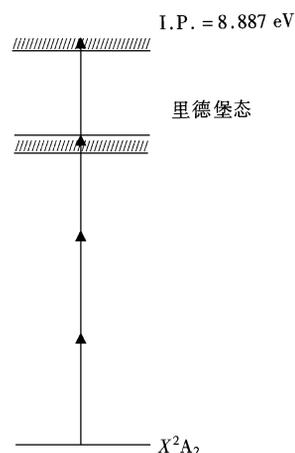
图5 呋喃分子的 $(3 + 1)$ 多光子电离过程

表1 呋喃分子 MPI 谱峰归属

里德堡态	波长	本实验结果/nm	波长 /nm ^[12]
4d		462.5	462.44
4f		463.2	463.25
6f		437.5	437.49
7f		432.5	432.3

个谱峰标定为分子基态到 4f, 4d, 6f 和 7f 里德堡态的跃迁(见图 2, MPI 离子谱). 中间有一段图没有, 是因为我们染料激光在这一段波长上的光强特别弱, 因而没看到信号.

4 结 论

在波长 423—475 nm 的激光作用下, 呋喃分子首先吸收 3 个光子和里德堡态共振, 然后再吸收一个光子电离成为母体离子. 母体离子继续吸收光子而离解成碎片离子, 碎片离子进一步吸收光子离解. 在本实验波段内之所以看不到母体离子是因为所用激光强度太大的缘故. 在波长为 462.5, 463.2, 437.5, 432.5 nm 处的 MPI 离子谱共振峰分别对应于分子吸收 3 光子能量从基态到 4d, 4f, 6f 和 7f 里德堡的共振跃迁.

[1] A. D. Williamson, John C. Miller, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.*, **74**(1980), 1527.

[2] J. D. Rawn, *Biochemistry* (Harper and Row, New York, 1983).

[3] J. K. Terlouw, *Org. Mass. Spectrom.*, **19**(1984), 7.

[4] P. C. Burger, T. L. Holmes, F. P. Lossing, A. A. Mommers, F. R. Povel, K. Terlouw, *Can. J. Chem.*, **60**(1982), 2246.

- [5] M. B. Robin, Higher Excited States of Polyatomic Molecules Vol. (Academic, London, 1975), p. 180.
- [6] L. W. Pickett, *J. Chem. Phys.*, **8**(1940), 293.
- [7] P. A. Mullen, M. K. Orloff, *J. Chem. Phys.*, **51**(1969), 2276.
- [8] K. Watanabe, T. Nakayama, *J. Chem. Phys.*, **29**(1958), 48.
- [9] H. Nakatsugi, O. Kitao, T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 723.
- [10] E. D. Simandirids, N. C. Hardy, R. D. Ames, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988), 1739.
- [11] U. Bosel, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Chem. Phys.*, **55**(1981), 193.
- [12] C. D. Cooper, A. D. Williamson, J. C. Miller, N. Compton, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 1527.
- [13] R. S. Smith, M. Anselment, L. F. Dimauro, J. M. Frye, T. J. Sears, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 4435.
- [14] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Chem. Phys.*, **55**(1981), 197.
- [15] A. I. Scott, Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products (Pergamon Press (The MacMillan Co.), New York, 1964).
- [16] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, (Holden-Day, San Francisco, 1967).

STUDY OF MULTIPHOTON IONIZATION DISSOCIATION PROCESSES OF FURAN IN THE WAVELENGTH REGION 423 —475 nm^{*}

ZHANGBA-LIN WEI JIE ZHANG LIAN-DI
XIA ZHU-HONG GU XUE-JUN ZHANG BING

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

(Received 17 May 1999)

ABSTRACT

The processes of multiphoton ionization (MPI) dissociation of furan have been studied in the wavelength region of 423 —475 nm. The furan molecules are firstly 3-photon resonantly excited, and then get ionized by further one-photon absorption. The mass resolved MPI spectrum and the relation between ion current and laser intensity have been obtained. A few peaks in the MPI spectrum have been assigned to the transitions from the ground state to 4d, 4f, 6f and 7f Rydberg states.

PACC: 3380E; 3380K; 3520X

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29573126).