

文章编号: 1000-0364(2000)02-0183-06

430 - 490 nm 激光作用下 CH_3I 分子的多光子电离离解研究*

张柏林, 魏 杰, 章莲蒂, 夏柱红, 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)

摘要: 利用飞行时间质谱仪研究了 CH_3I 分子在 430 ~ 490 nm 激光作用下的多光子电离 (MPI) 离解过程和机制。得到了分子的飞行时间质谱, 从整个实验波段 430 ~ 490 nm 的 MPI 离子谱发现, 短波的 MPI 离子谱峰相对较高, 长波的 MPI 离子谱峰相对较宽而弥散。对 MPI 离子谱中的一些共振峰标识为分子的 $(5p, 8s)$, $(5p, 6p)$ 以及 $(5p, 7s)$ 里德堡态共振吸收峰。还标识了 $(5p, 7s)$ 里德堡态的系列振动模。在短波段 CH_3I 分子为 $(3+1)$ 多光子过程, 长波段为 $(2+2)$ 多光过程。

关键词: 碘甲烷; 多光子电离; 里德堡态

中图分类号: O561.4 **文献标识码:** A

1 引言

由于 CH_3I 分子是最简单的碘代烷烃分子, 因而作为一种典型的分子理论和实验模型, 一直受到许多物理学家和化学家们的重视。人们对它的多光子电离 (MPI) 和共振多光子电离 (REMPI) 过程已经进行过大量的研究, 有关它的电离离解机理和通道仍然存在着许多不尽相同的论述。

朱起鹤, 黄寿龄^[1] 等用 248 nm 的 KrF 激光光解 CH_3I 分子, 在分子束装置中测量了裂解产物碘原子 (质量数为 127 amu) 的飞行时间质谱, 两个峰所相应的反应通道为: $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$, $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}^*(^2\text{P}_{3/2})$ 。从两个峰的面积之比可以知到这两个反应通道的分支比 4 : 1。Y. Jiang^[2] 等人在 266 ~ 307 nm 范围, 对其进行了研究, 认为单光子激发到分子的 A 带后, 分子迅速离解成中性碎片 I 和 CH_3 , 中性碎片再进一步吸收光子而电离。在 280 ~ 307 nm 范围 D. H. Park 对其双光子共振多光子电离做了研究^[3]。韩景诚^[4] 在

* 收稿日期: 1999-07-08。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目

作者简介: 张柏林 (1973 -), 男, 江西人, 现为中国科学院大连化物所博士研究生, 主要从事分子反应动力学方面的研究。

** 通信联系人

308 nm 激光作用下,认为单光子激发到 A 带,既有母体分子离解成中性碎片,也有母体离子的离解。在 325 ~ 355 nm 波段,S.J. Garret 等^[5]利用质谱技术研究 CH_3I 分子的多光子电离机理,认为其电离过程包含两个过程,其一是:首先 3 光子非共振电离产生母体离子, $\text{CH}_3\text{I} + 3h \rightarrow \text{CH}_3\text{I}^+$ (MPD),然后母体离子再解离, $\text{CH}_3\text{I}^+ + h \rightarrow \text{CH}_3^+ / \text{I}^+$ (母体离子离解阶梯);另一通道是 CH_3I 分子先在 A 态解离,生成碘原子和甲基, $\text{CH}_3\text{I} + h \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$,然后再共振电离 $\text{CH}_3 + 3h \rightarrow \text{CH}_3^+$ (2 + 1 REMPD) (中性碎片解离阶段梯)。这两个过程存在相互竞争,与波长有关,质量更小的甲基系列碎片离子 CH_n^+ ($n = 2$),来源于 CH_3I^+ 的光解碎裂,而不是由 CH_3^+ 离子产生。在 530 ~ 710 nm 范围及其倍频波段 265 ~ 355 nm, Gedanken 等人对 CH_3I 分子的共振多光子电离做了广泛细致的研究^[6],在基频时,记录了分质量谱,得到了 CH_3I^+ , I^+ , CH_3^+ 和 C^+ ,而没有看到 CH_2^+ 和 CH^+ ,认为其主要经历了 $5p - 6s$ Rydberg 的 3 光子共振电离;在倍频时,他们只记录了总离子谱,认为 MPI 过程为单光子与 A 态共振,离解成 CH_3 自由基和 I 原子,I 原子再经历 2 + 1 共振电离产生 I^+ 。Janssen 等人^[7]用 275 ~ 315 nm 的飞秒激光研究了 CH_3I 的分子的 $6p$ 和 $7s$ 里德堡态的寿命,认为两光子激发到 $6p$ 和 $7s$ (对应本实验 3 光子)是控制步骤,第 3 个光子激发到 CH_3I^+ 离子是饱和的,而碎片离子是另一束 620 nm 激光导致的光碎裂产物。A. P. Baronavski 等人^[8]用飞行光电离谱方法对 CH_3I 分子的 B 态寿命的电子振动依赖性。最近,Andre T. J. B 等人^[9]用电碎片速度成像法对 CH_3I 分子 A 带进行了研究。

为了更好的探讨其多光子电离离解过程,我们在 430 ~ 490 nm 的波长范围内,对 CH_3I 分子进行了研究。

2 实验

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 准分子激光器泵浦的染料激光器。本实验所用染料为 coumarin 120, coumarin 1, coumarin 102。波长调谐范围分别为 423 ~ 462 nm, 440 ~ 484 nm, 460 ~ 510 nm。激光脉冲宽度为 10

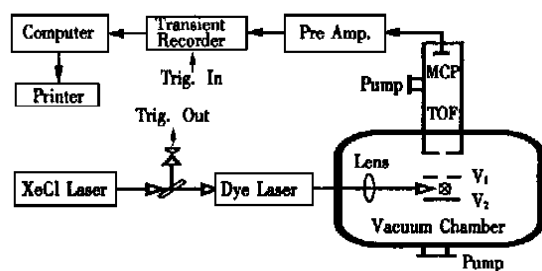


图 1 实验装置原理图(⊗分子束)

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样频率为 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,MPI 离子强度与激光强度的关系。为了得到 MPI 离子的压强指数,通过调节样品进气速度,从而改变真空反应室的气压进行实验。

3 实验结果分析和讨论

在 430 ~ 490 nm 激光作用下, CH_3I 主要离子(图 2)有: $m/z = 127 (\text{I}^+)$, $15 (\text{CH}_3^+)$, $142 (\text{CH}_3\text{I}^+)$, $14 (\text{CH}_2^+)$, $13 (\text{CH}^+)$, $12 (\text{C}^+)$ 。其中最强的为 I^+ 峰,次强的为 CH_3^+ 峰,随着波长的减小,母体离子的相对强度变弱。

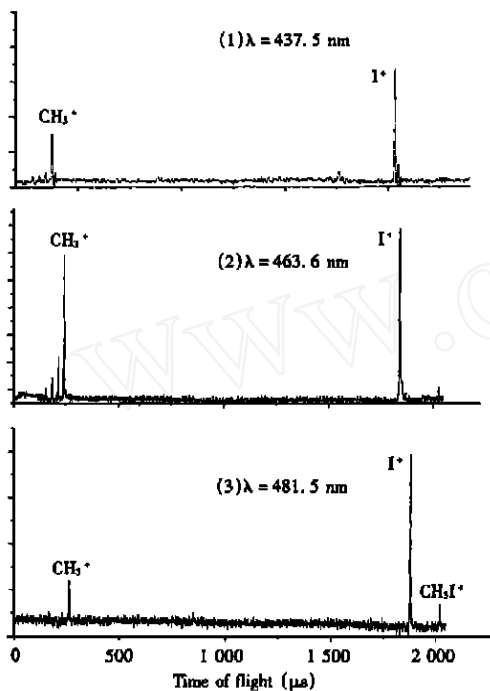


图 2 碘甲烷的多光子电离解飞行时间质谱图

在 430 ~ 450 nm 波段,从该波长范围的离子谱(图 3)看出,有明显的三个主峰,并且强度较大。从碘甲烷的相关能带图^[6](图 4)知到该波长范围的双光子能量为 $44\,444 \sim 46\,512 \text{ cm}^{-1}$ 落在 A 带。碘甲烷分子具有 C_{3v} 对称性,基态构型为 $a_1^2 e^4 ({}^1A_1)$, 第一激发带 A 来源于非键的 $5p$ 碘电子到 C-I 反键轨道的跃迁, $5p \pi \rightarrow \sigma^*$ ^[10]。有人研究过 A 带有 5 个电子态 A_1 , A_2 和 3 个 E 分量,全部为双光子跃迁允许。 A_2 为单光子跃迁禁戒的。但是我们的双光子能量并没有包含整个 A 吸收带,只是很少一部分和 A 带的高频边缘重叠,因此,三个峰并不是 A 吸收带中的三个电子态的特征反映。我们知道形成 CH_3I^+ 需要吸收至少 4 个光子,但其光强指数为 2.68,接近 3,说明其电离过程饱和了,因而体现的是 3 光子吸收特性;我们所

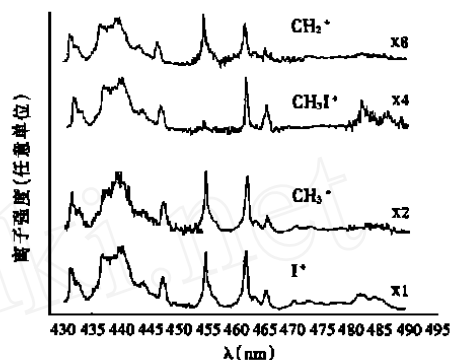


图 3 碘甲烷的多光子电离解质量谱

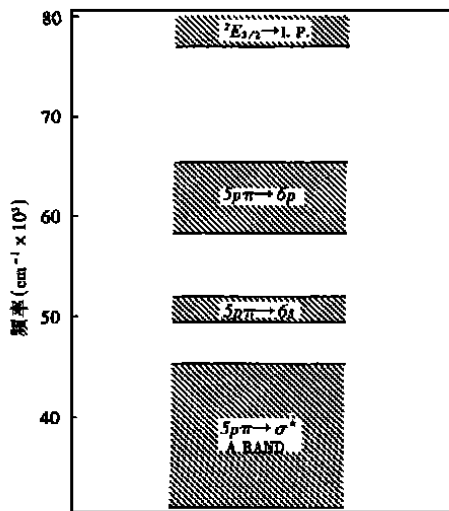


图 4 碘甲烷的相关能带

做的 I^+ 离子的光强指数接近 3 (见图 5(1)), 也和 3 光子吸收特性相符合。另外, 从我们的 MPI 总离子谱的结构和分子的气相吸收谱的结构类似 (附录图), 也意味着分子的 3 光子吸收是控制步骤。并且由于没有看到 I 原子的尖锐共振峰, 而且碎片离子 I^+ 和 CH_3^+ 的谱特征和母体离子的谱特征类似, 所以分子吸收 2 光子到达 A 带然后迅速分解成中性碎片的可能性很小。因而分子吸收 3 光子能量到达其上里德堡态, 接着吸收一光子电离的, 再由母体离子离解产生 I^+ 离子的可能性更大, 即 (3+1) 多光子过程。

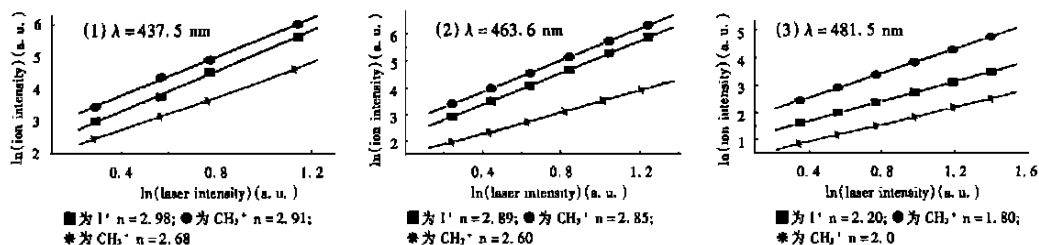
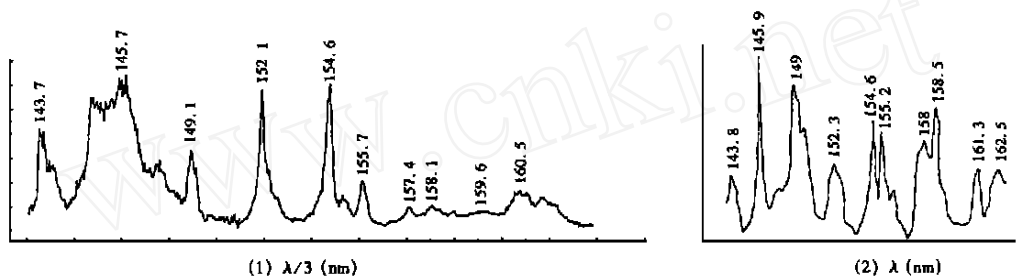


图 5 MPI 离子强度和激光强度的关系



(1) 碘甲烷的总离子流谱
(1) Total ion current MPI spectrum of methyl iodide

(2) 碘甲烷的气相吸收谱
(2) Vapour phase absorption spectrum of methyl iodide

在 450 ~ 470 nm 范围内, CH_3^+ 离子和 I^+ 离子的谱结构特征和母体离子的谱结构特征也相同, 并且谱峰也相对较宽, 而没有极其尖锐的原子共振峰; 虽然此实验波段的 3 光子能量含有 I 原子的 $5p \rightarrow 6p$ 跃迁^[11]。因此可以认为碎片离子不会来源于中性碎片的电离, 而很可能来源于母体离子的进一步光解离。我们此实验波段的 3 光子能量位于 CH_3I 分子的 ($5p, 6p$) 里德堡态高频端和 ($5p, 7s$) 里德堡态的低频端。4 光子能量可以达到电离态。又由于 ($5p, 6p$) 里德堡态和 ($5p, 7s$) 里德堡态的寿命较长, 处于该能级的分子上泵速率远大于离解速率, 因此处于 ($5p, 6p$) 里德堡态和 ($5p, 7s$) 里德堡态的 CH_3I 分子容易再吸收一个光子而超过其电离势 ($76\,970\text{ cm}^{-1}$), 使得其电离。A 带约起始于 $32\,000\text{ cm}^{-1}$, 在 $38\,000\text{ cm}^{-1}$ 处最强, A 带有 5 个分量 $A_1, A_2, 3$ 个 E, 都为双光子跃迁允许, 但 A_2 是单光子跃迁禁戒的。很多实验证明, 单光子跃迁到 A 带后, 分子迅速离解成中性自由基 CH_3 和 I 原子, 但本实验中没有看到 I^+ 离子的尖锐原子共振峰, 另外, 从 I 的基态电离势为 $84\,340\text{ cm}^{-1}$, I^+ 的电离热为 $7\,603.15\text{ cm}^{-1}$, 而甲基离子的电离势为 $79\,392\text{ cm}^{-1}$, 可知形成这两种离子至少要吸收 6 光子, 因而形成甲基离子和碘离子的光强指数不能小于 6, 但实验所得到的光强指数为 3 左右 (图 5(2)), 我们所用激光光强 ($10^{29}\text{ h}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) 不至于产生那么大的饱和效应, 所以此种可能性不大; 这说明没有发生分子离解成中性碎自的过程。我们知道形成

CH₃I⁺ 需要吸收至少 4 个光子,但其光强指数为 2.60,接近 3,说明其电离过程饱和了,因而体现的是 3 光子吸收特性。同时还看到 I⁺ 离子的光强指数为 3 左右(见图 5(2)),也和 3 光子吸收过程特性相符合,还看到 3 光子能量波长处 MPI 总离子流谱谱峰和气相吸收谱的谱峰位置基本相同(附录图),这也体现了 3 光子吸收过程特性。因而是分子吸收 3 光子能量到达其上里德堡态而不是吸收 2 光子到达其 A 带,即发生的是 (3 + 1) 多光子过程。

在长波方向,我们看到离子的谱峰结构(图 3)相对较宽而弥散。从 3 光子能量波长处 MPI 总离子流谱谱峰和气相吸收谱的谱峰位置符合得很差(附录图),并且在此波段内 CH₃I⁺ 和 I⁺ 离子的光强指数为 2.0,2.2 左右(图 5(3)),和前面的光强指数显著不同,这意味着发生了不同的电离离解过程。所以就排除 (3 + 1) 多光子过程。因而推测发生的是 (2 + 2) 多光子过程,即分子吸收 2 个光子到达其 A 带的束缚态 A₂ 分量,而不是到达其直接电离态,然后继续吸收一个光子到达其上某一里德堡态,再进一步吸收光子电离离解。此外,由于双光子能量比单光子能量高,加强了激发速率同分解速率的竞争力。所以认为较宽而弥散的结构是和 A 带连续带特征相对应的。

现在我们来试探性标识 CH₃I 分子的多光子电离离解光谱中的共振峰。我们通过和文献的结果相对比,把谱峰标注如下(表 1):由于 $64\ 669(7s[2]0_0^0) < 67\ 084 < 68\ 603(7s[3]0_0^0)$,所以把它标为 $7s[2]X_0^0$, X 为一大于 0 的某一振动态。其中 $8s$ 是这样标定的:根据公式^[11] $h = 77\ 030 \sim 109\ 737 / (n -)^2$,当 n 取为 4.25 时,算得该能级波数为 $69\ 127\ \text{cm}^{-1}$,当 n 取为 4.10 时,算得该能级波数为 $69\ 715\ \text{cm}^{-1}$,我们实验所得波数为 $69\ 573\ \text{cm}^{-1}$,介于两者之间,故也把它标为 $8s$ 。从 $8s0_0^0$ 能量比 $7s0_0^0$ 高 $5\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 左右,而 $7s0_0^0$ 为 $64\ 199\ \text{cm}^{-1}$,也可以把 $69\ 573\ \text{cm}^{-1}$ 处所对应的谱峰标注为 $8s$ 里德堡态的共振吸收。

表 1 碘甲烷分子的一些里德堡态(*标识法见正文)

nm(3 photons)	cm ⁻¹ (we observed)	cm ⁻¹ (文献)	Rydberg states
431.2	69 573	69 548	$7s[4]0_0^0 * 8s$
437.3	68 603	69 125	$7s[3]0_0^0$
447.2	67 084	—	$*7s[2]X_0^0$
456.4	65 732	65 736	$7s[1]5_0^1$
463.9	64 669	64 718	$7s[2]0_0^0$
467.2	64 212	64 230	$7s[1]0_0^0$
472.2	63 532	63 493	$6p[4]0_0^0$
481.5	62 305.3	62 649	$6p[2]4_0^1 6_1^1$

4 结论

在本实验波段(430 ~ 490 nm),CH₃I 在短波方向发生的是 (3 + 1) 多光子过程。即分子首先吸收 3 光子和 ($5p$, $6p$), ($5p$, $7s$) 和 ($5p$, $8s$) 里德堡态发生共振,接着吸收一个光子而电离成为母体离子,母体离子再进一步吸收光子而离解。在长波方向分子发生的是 (2 + 2) 多光子过程;分子吸收 2 光子而到达 A 带的束缚态 A₂,由于 A₂ 上激发速率远大于离解速率,因而分子吸收光子而电离离解。整个波段并没有发生分子碎裂成中性碎片的过程。

参考文献

- [1] 朱起鹤,黄寿令. CH_3I 分子束激光裂解产物的分布[J]. 物理化学学报, 1985, 1:211 ~ 212.
- [2] Jiang Y, Gongi-Arnazzi M R, Bernstein R B, Concurrent photodissociation and multiphoton ionization processes in CH_3I from 266 ~ 307 nm[J], Chem. Phys., 1986, 106:171 ~ 178.
- [3] Park D H, Pandolfi R, Stannard P R, *et al.*, Two-photon MPI spectroscopy of alkyl iodides[J], Chem. Phys., 1980, 45:27 ~ 37.
- [4] 韩景诚,关一夫,刘颂豪, CH_3I 分子多光子电离和碎裂的机理[J], 光学学报, 1986, 6:655 ~ 659.
- [5] Garrett S J, Fairbrother D. H., Holbert V. P., *et al.*, Multiphoton ionization mechanisms of CH_3I and CD_3I [J], Chem. Phys. Lett., 1994, 219:409 ~ 415.
- [6] Gedanken A, Robin M B, Yafet Y, The methyl iodide multiphoton ionization spectrum with intermediate resonance in the A-band[J], J. Chem. Phys., 1982, 76:4 798 ~ 4 808.
- [7] Janssen M. H. M., Dantus M., Guo H., *et al.* Femtosecond reaction dynamics of Rydberg states: methyl iodide[J]. Chem. Phys. Lett., 1993, 214:281 ~ 289.
- [8] Baronavski A. P. and Owrutsky J. C. Vibronic dependence of the state lifetimes of CH_3I and CD_3I using femtosecond photoionization spectroscopy[J]. J. Chem. Phys., 1997, 108:3 445 ~ 3 452.
- [9] Eppink Andr T.J.B., Park David H. Methyl iodide A-band decomposition study by photofragment velocity imaging[J]. J. Chem. Phys., 1998, 109:4 758 ~ 4 762.
- [10] Dobber M. R., Bum W. J., de lange C. A., Resonance enhanced multiphoton ionization photoelectron spectroscopy on nanosecond and picosecond time scales of Rydberg states of methyl ionide[J], J. Chem. Phys., 1993, 99:836 ~ 853.
- [11] Moore C E, Atomic Energy levels. Nat, Bur. Stand. Circ[M], (U. S), 1971, :105.

The study of multiphoton ionization and dissociation of CH_3I in the wavelength 430 ~ 490 nm

ZHANG Bai-lin, WEI Jie, ZHANG Lian-di, XIA Zhu-hong, ZHANG Bing

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine mechanics, The chinese academy of sciences, Hefei 230031)

Abstract: The processes and mechanism of MPI and dissociation of CH_3I have been studied in the wavelength 430 ~ 490 nm by using Time-of-Flight Mass Spectrometer. Time of flight mass spectra are obtained. The peaks at short wavelength side are relatively higher, the peaks at long wavelength are relatively broader and obscurer in the MPI spectrum. A few peaks in the MPI spectrum are assigned to the transitions from ground state to $(5p, 6p)$, $(5p, 7s)$ and $(5p, 8s)$ Rydberg states. Some vibration modes of $(5p, 7s)$ Rydberg state are denoted. The multiphoton ionization processes at short wavelength side are $(3+1)$, at long wavelength side are $(2+2)$.

Key words: Methyl ionide; Multiphoton ionization; Rydberg state