

# CH<sub>3</sub>I 在 532 nm 及 455.5 nm 激光 作用下多光子电离研究 \*

章莲蒂 魏 杰 方 黎 姜芸芸  
张树东 郭文跃 张 冰 蔡继业

( 中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱开放实验室 合肥 230031 )

## 摘 要

本文利用飞行时间质谱仪研究了 532 nm 和 455.5 nm 激光作用下 CH<sub>3</sub>I 分子的多光子电离解离 (MPID)。在 532 nm 激光作用下, CH<sub>3</sub>I 分子由双光子激发到 A 带的 A<sub>2</sub> 态, 它的 MPID 属母体离子阶梯模式; 在 455.5 nm 激光作用下, CH<sub>3</sub>I 分子由双光子激发到 A 带的 3E 态, 它的 MPID 属中性碎片光电离模式。

关键词 多光子电离, 碘甲烷, 飞行时间质谱

## 1 引 言

UV 激光化学已研究了 CH<sub>3</sub>I 分子的激发态解离及电离机制<sup>[1~6]</sup>。M.B.Robin 在文献 [5] 中研究了 CH<sub>3</sub>I 分子 A 带的共振 MPID 电离解离机理, 发现当单光子与 A 带共振时, 表现为中性碎片电离, 而双光子与 A 带共振时没有出现这种情形。他推测这是由于双光子共振到 A 带的 A<sub>2</sub> 态, 而 A<sub>2</sub> 态的上泵浦速率大于解离速率。

CH<sub>3</sub>I 的 A 带是一个连续带<sup>[5,6]</sup>, 在 32,500 cm<sup>-1</sup> 附近开始。A 带吸收涉及的组态是  $a_1^2e^4 - a_1^2e^3(a_1^*)$ , 此处  $a_1^*$  即为反键轨道  $\sigma^*$ , 极易解离。在自旋 - 轨道耦合作用下,  $(5P\pi, \sigma^*)$  产生 5 个电子态: A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 及三个 E 激励态<sup>[9]</sup>。A<sub>2</sub> 和 E 态碎裂产生基态  $I(^2P_{3/2})$ , A<sub>1</sub> 态碎裂产生激励态  $I(^2P_{1/2})$ <sup>[10]</sup>。单光子可从基态 1A<sub>1</sub> 跃迁到 A<sub>1</sub> 及 3 个 E 态, A<sub>2</sub> 态为单光子禁戒跃迁, 而双光子能使分子跃迁到 A 带中的 5 个电子态中任一态<sup>[11]</sup>。

D.H.Parker<sup>[12]</sup> 将 MPID 作了较为细致的分类, 认为 MPID 共有四种基本途径: (A) 中性碎片光电离, (B) 自电离阶梯, (C) 母体离子阶梯, (D) 碎片离子离解阶梯。本实验利用 532 nm 和 455.5 nm 的激光分别对 CH<sub>3</sub>I 分子作了多光子电离解离 (MPID) 飞行时间质谱 (TOF-MS) 研究, 发现在 532 nm 激光作用下, CH<sub>3</sub>I 分子的 MPID 属 (C) 类的母体离子阶梯模式; 在 455.5 nm 激光作用下, CH<sub>3</sub>I 分子的 MPID 属 (A) 类的中性碎片光电离模式。

## 2 实 验

本文中实验采用分子束技术并用飞行时间质谱仪探测产物离子。实验装置主要由分子束装置、激光光源、离子质量检测和信号采集系统三部分组成, 实验装置见图 1。激光光源为一台

\* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1997-09-02

XeCl 准分子激光器泵浦的染料激光器和一台 Nd:YAG 激光器。利用激光染料香豆素 -1, 得到波长为 455.5 nm 的激光输出, 脉宽约 10 ns, 重复频率 1.5 Hz。532 nm 的激光为 Nd:YAG 激光器倍频输出, 脉宽约 15 ns, 重复频率 2.0 Hz。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电场排斥极与加速极中间与样品扩散束垂直交叉。高真空室背景压强达到  $1.8 \times 10^{-4}$  Pa。液体样品蒸汽通过针阀控制的玻璃毛细管进入高真空室, 进气时的压强为  $4.5 \times 10^{-3}$  Pa。排斥电压为 200 V, 加速电压为 1400 V。电离产生的正离子在排斥场和加速场作用下, 进入自由漂移区, 由微通道板和电子倍增器收集放大后的离子信号, 其采集和处理由前置放大器、瞬态记录仪 (F900, 100 MHz) 和微计算机完成。离子飞行时间转换为质荷比 ( $m/z$ ) 时, 转换系数由丙酮 MPI 产生的两种离子  $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$  ( $m/z=58$ ) 和  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  ( $m/z=43$ ) 标定。

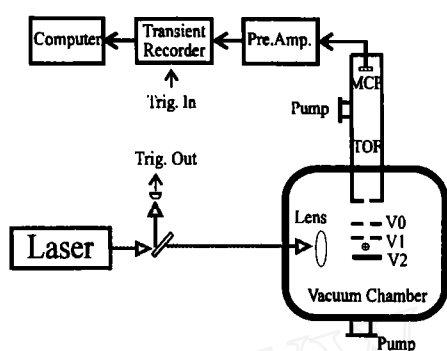


图 1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram for experimental apparatus

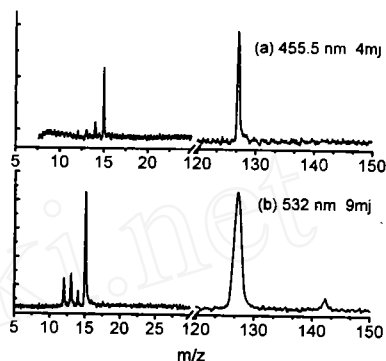


图 2 在 532 nm 和 455.5 nm 处  $\text{CH}_3\text{I}$  分子的 MPI 质谱

Fig.2 MPI Patterns for  $\text{CH}_3\text{I}$  at 532 nm and 455.5 nm

### 3 结果与讨论

图 2 给出  $\text{CH}_3\text{I}$  分子在 532 nm 及 455.5 nm 激光作用下的 TOF-MS 图。由图 2 可看出, 在 532 nm 激光作用下, 碘甲烷分子 MPID 产生的各种离子  $m/z=142, 127, 15, 14, 13, 12$  和 1, 分别是  $\text{CH}_3\text{I}^+$ ,  $\text{I}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$  和  $\text{H}^+$ ; 而在 455.5 nm 激光作用下, 碘甲烷分子 MPID 产生的各种离子  $m/z=127, 15, 14, 13$  和 12, 分别是  $\text{I}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  和  $\text{C}^+$ 。两束激光下的 MPI-MS 显著差别在于, 前者 MPID-MS 产生了分子离子  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , 而后者则无分子离子产生, 这种差别很可能预示着不同的解离模式的发生。

532 nm 激光的单光子能量为 2.33 eV, 分子由双光子激发到 A 带的  $1A_2$  态<sup>[9]</sup>。由于本实验是在无碰撞的条件下进行的, 因此  $\text{CH}_3\text{I}^+$  离子是处在  $1A_2$  态的  $\text{CH}_3\text{I}$  分子再吸收光子跃迁至电离态而产生的。分子离子  $\text{CH}_3\text{I}^+$  基电子态  $\tilde{X}$  态, 在自旋-轨道相互作用下分裂为  ${}^2E_{3/2}$  和  ${}^2E_{1/2}$ , 它们对应的能级值分别为 9.538 和 10.165 eV<sup>[14]</sup>。被激发到  $1A_2$  态的  $\text{CH}_3\text{I}$  分子再吸收三个光子能量而电离为分子离子  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , 它位于基电子态  $\tilde{X}^2E_{1/2}$  的高振动态。M.B.Robin 在文献 [5] 中已推测  $1A_2$  态的上泵浦速率远大于解离速率, 离子  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{I}^+$  可能来源于  $\text{CH}_3\text{I}$  分子的中性碎片电离。位于基电子态  $\tilde{X}^2E_{1/2}$  的高振动态母体离子  $\text{CH}_3\text{I}^+$  可部分解离为  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{I}$  原子, 也可再吸收一个 532 nm 光子的能量上泵浦至  $\tilde{X}^2E_{3/2}$  态后再解离成  $\text{CH}_3$  自由基和  $\text{I}^+$  离子<sup>[15]</sup>。离子  $\text{CH}^+$  及  $\text{CH}_2^+$  分别来源于  $\text{CH}_3^+$  离子脱去一个  $\text{H}_2$  分子和  $\text{H}$  原子,  $\text{C}^+$  离子则来源于  $\text{CH}_2^+$  和  $\text{CH}^+$  继续脱氢过程。以上分析表明在 532 nm 激光作用下,  $\text{CH}_3\text{I}$  分子经历了母体离子阶梯模式。

图 2(b) 示出在 532 nm 激光作用下 MPID-MS 中 CH<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子信号比 I<sup>+</sup> 离子信号强, 且部分 CH<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子已发生了解离, 表明在使用该波长的激光时处于  $\tilde{X}^2E_{1/2}$  态母体离子 CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> 解离速率大于上泵浦速率。

455.5 nm 激光的单光子能量为 2.72 eV, 双光子共振到 A 带的 3E 态<sup>[9]</sup>, A 带的 3E 态的解离速率远大于上泵浦速率, 因此在该态被激发的 CH<sub>3</sub>I 分子极易被解离为 I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) + CH<sub>3</sub>( $\tilde{X}^2A''_2, \nu$ )<sup>[10]</sup>。部分中性碎片 CH<sub>3</sub>( $\tilde{X}^2A''_2, \nu$ ) 吸收双光子后形成 H(<sup>2</sup>S) + CH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^2B_1$ ) 和 H<sub>2</sub>(<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$ ) + CH( $\tilde{X}^2\Pi$ )<sup>[16]</sup>。自由基 CH<sub>3</sub> 的电离势为 9.843 eV<sup>[5]</sup>, 所以另一部分中性碎片 CH<sub>3</sub>( $\tilde{X}^2A''_2, \nu$ ) 需再吸收四个光子的 455.5 nm 激光的能量才能电离成 CH<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子。CH<sup>+</sup> 及 CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子来源于 CH 及 CH<sub>2</sub> 基团吸收光子继续电离。CH<sup>+</sup> 离子在 CH<sub>3</sub>I 分子光电离中的出现势为 21.3 eV<sup>[5]</sup>, 从 A 带开始还需吸收六个光子的能量才能解离电离成 CH<sup>+</sup> 离子。

I 原子的电离势为 10.454 eV<sup>[17]</sup>, 455.5 nm 激光的三光子能量恰与 I 的 6P<sup>4</sup>P<sub>1/2</sub><sup>0</sup> 态<sup>[17]</sup> 发生共振, 故由 I 原子形成 I<sup>+</sup> 离子经历了 (3+1) 共振增强 MPI 过程。

以上分析显示在 455.5 nm 激光作用下, CH<sub>3</sub>I 分子经历了中性碎片光电离模式。

图 2(a) 示出在 455.5 nm 激光作用下 MPID-MS 中的 I<sup>+</sup> 离子信号远大于 CH<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子的信号, 原因在于 455.5 nm 激光的三光子能量恰与 I 的 6P<sup>4</sup>P<sub>1/2</sub><sup>0</sup> 态发生共振。

## 4 结 论

利用 532 nm 和 455.5 nm 的激光分别对 CH<sub>3</sub>I 分子作了 MPID 的研究。结果表明, CH<sub>3</sub>I 分子在 532 nm 激光作用下, 吸收双光子能量激发到 A 带的 1A<sub>2</sub> 态, 被激发的 CH<sub>3</sub>I 分子再吸收三个光子能量而电离成位于基电子态  $\tilde{X}^2E_{1/2}$  的高振动态的分子离子 CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>。部分母体离子 CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> 解离成 CH<sub>3</sub><sup>+</sup> 和 I 原子; 另一部分母体离子 CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> 则再吸收一个 532 nm 光子而与  $\tilde{B}^2E_{3/2}$  态发生共振, 然后再解离成 CH<sub>3</sub> 自由基和 I<sup>+</sup> 离子, 它的 MPID 属母体离子阶梯模式; CH<sub>3</sub>I 分子在 455.5 nm 激光作用下, 吸收双光子能量激发到 A 带的 3E 态后, 解离成中性碎片 CH<sub>3</sub> 自由基和 I 原子。部分中性碎片 CH<sub>3</sub> 自由基可吸收双光子能量而形成 CH 及 CH<sub>2</sub>, CH 及 CH<sub>2</sub> 再吸收光子能量电离成 CH<sup>+</sup> 离子和 CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子, 另一部分 CH<sub>3</sub> 自由基再吸收四光子的 455.5 nm 激光的能量电离成 CH<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子, 由 I 原子形成 I<sup>+</sup> 离子则经历了 (3+1) 共振增强 MPI 过程。它的 MPID 属中性碎片光电离模式。

## 参 考 文 献

- 1 Tsukiyama K, Katz B, Bersohn R. Competition between photodissociation and photoionization in methyl iodide. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 124(4): 309~312
- 2 Jiang Y, Giorgi-Aruazzi M R, Bernstein R B. Concurrent photodissociation and multiphoton ionization process in CH<sub>3</sub>I from 266~307 nm. *Chem. Phys.*, 1986, 106: 171~178
- 3 Khundkar L R, Zewail A H. Picosecond MPI spectrometry of CH<sub>3</sub>I in the process of dissociation. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 142(5): 426~432
- 4 Danon J, Zacharias H, Rottke H *et al.* Multiphoton ionization of methyl iodide and stepwise ionization of methyl radicals. *J. Chem. Phys.*, 1982, 76(5): 2399~2406
- 5 Gedanken A, Robin M B, Yafet Y. The methyl iodide multiphoton ionization spectrum with intermediate resonance in the A-band region. *J. Chem. Phys.*, 1982, 76(10): 4798~4808
- 6 Parker D H, Pandolfi R, Stannard P R *et al.* Two-photon MPI spectroscopy of alkyl iodides. *Chem. Phys.*, 1980, 45: 27

- 7 Black J F, Powis I. Competition ionization and dissociation of methyl iodide in the one-photon A-band region. *Chem. Phys.*, 1988, 148: 479~485
- 8 韩景诚, 关一夫, 刘颂豪.  $\text{CH}_3\text{I}$  分子多光子电离和碎裂的机理. *光学学报*, 1986, 6(7): 655~659
- 9 Amatatsu Y, Morokuma K. Ab initio potential energy surfaces and trajectory studies of A-band photodissociation dynamics:  $\text{CH}_3\text{I}^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$  and  $\text{CH}_3 + \text{I}^*$ . *J. Chem. Phys.*, 1991, 94(7): 4858~4876
- 10 Donohue T, Wjesenfeld J. Photodissociation of alkyl iodides. *Chem. Phys.*, 1975, 63(7): 3130~3135
- 11 Calvert J G, Pitts J N Jr. *Photochemistry*. New York: Wiley, 1966.
- 12 Parker D H. in *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, ed. Kliger D S, New York: Academic, 1983. 233
- 13 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
- 14 Goss S R, Morrison J D, Smith D L. A laser-induced photodissociation study of  $\text{CH}_3\text{I}^+$  and  $\text{CD}_3\text{I}^+$  at high resolution. *J. Chem. Phys.*, 1981, 75(2): 757~762
- 15 Kawasaki M, Sato H J. Angular distributions of  $\text{CH}_3$  photofragments from  $\text{CH}_3\text{I}^+$  prepared by multiphoton ionization. *Chem. Phys.*, 1987, 87(10): 5739~5745
- 16 North S W, Blank D A, Chu P M *et al.* Photodissociation dynamics of the methyl radical 3s Rydberg state. *J. Chem. Phys.*, 1995, 102(2): 792~798
- 17 Moore C E, Atomic energy levels. *Vol III. Natl. Bur. Stand. Circ.*, 1971, 35: 106~107

## The Study of Multiphoton Ionization Dissociation of $\text{CH}_3\text{I}$ with 532 nm and 455.5 nm

Zhang Liandi Wei Jie Fang Li Jiang Yunyun

Zhang Shudong Guo Wenyue Zhang Bin Cai Jiye

( Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Academia Sinica Hefei 230031 )

### Abstract

The multiphoton ionization-dissociation spectra of methyl iodide are given by 532 nm or 455.5 nm laser excitation in this paper.  $\text{CH}_3\text{I}$  molecule is two-photon resonantly excited to  $1\text{A}_2$  state of A-band by 532 nm laser excitation, and its MPID belongs to parent-ion ladder mechanism;  $\text{CH}_3\text{I}$  molecule is two-photon resonantly excited to  $3\text{E}$  state of A-band by 455.5 nm laser excitation, and its MPID belongs to neutral-fragment photoionization mechanism.

**Key words:** multiphoton ionization, methyl iodide, time-of-flight mass spectrum

章莲蒂 女, 1967年7月生。1992年7月毕业于安徽师范大学物理系, 1995年考入安徽光机所攻读硕士学位。已在《物理学报》及其海外版等刊物上发表文章数篇。