

丁酮分子的共振增强多光子电离解离研究

夏柱红 魏 杰 李子尧 郑海洋 章莲蒂 顾学军 张 冰*

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

摘要 利用可调谐染料激光研究了丁酮分子的共振增强多光子电离解离过程,发现在428~448nm激光波段丁酮分子发生的是经4p和4d Rydberg态的(3+1)多光子过程.此外,我们还用“梯开关”模型对丁酮母体离子的解离机理和各碎片离子的来源作了详细的分析.分析认为在丁酮母体离子的解离过程中存在H原子重排与电荷的重新分布现象.

关键词 共振增强多光子电离,丁酮,里德堡态,“梯开关”模型

Study on Resonance Enhanced Multiphoton Ionization and Fragmentation of 2-Butanone

XIA Zhu-Hong WEI Jie LI Zi-Yao ZHENG Hai-Yang
ZHANG Lian-Di GU Xue-Jun ZHANG Bing*

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

Abstract Resonance Enhanced Multiphoton Ionization (REMPI) dissociation process of 2-butanone was studied using a tunable dye laser. It was found that in the wavelength range of 428~448nm (3+1) multiphoton ionization process via 4p and 4d Rydberg state occurred. In addition, the dissociation mechanism of 2-butanone parent ion and the source of fragmental ions were investigated in detail with “ladder switching” model, and the hydrogen rearrangement and redistribution of charge were found during the dissociation process of 2-butanone parent ion.

Keywords REMPI, 2-butanone, rydberg state, “ladder switching” model

有机化合物中的酮类分子与醛类分子都含有羰基基团,对于这些包含有羰基的分子,价电子跃迁主要涉及羰基的成键 π 轨道、氧原子的非键轨道 $^2p_x(n_0)$ 以及羰基的反键 π^* 轨道,这些轨道的能量顺序是 $\pi < ^2p_x(n_0) < \pi^*$.这两类分子的Rydberg态均是由最高占据轨道上的电子分别向各Rydberg轨道跃迁产生的.对于这两类分子中的甲醛、乙醛、丙酮

以及环酮分子,前人曾做过较多的工作,也取得了许多很好的研究结果^[1-5].特别是丙酮分子,由于丙酮分子较小,且对称性较高,所以已有很多人用多光子电离的方法对丙酮分子作了研究^[6-9].不过对丁酮分子(2-butanone)的研究却不是很多.而事实上丁酮与丙酮一样,也是一种很重要的有机溶剂,在有机合成、以及用作气相色谱的对比样品方面具有很大

* E-mail: xjgu@aofm.ac.cn

收稿日期:2000-01-18,修回日期:2000-07-22,定稿日期:2000-09-07

(Received January 18, 2000. Revised July 22, 2000. Accepted September 7, 2000)

的用途;而且丁酮分子的大小与丙酮分子最为接近,丙酮分子的一个甲基被乙基取代即为丁酮,分子式为 $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$. 因此对丁酮分子的能级结构以及解离机理的研究具有着很重要的意义,特别是对其 Rydberg 态特性的研究可以帮助我们认识结构、对称性以及烷基基团的大小对这类重要分子的光物理和光化学特性的影响. O'Toole 和 Brint 等^[10]曾研究过丁酮分子的真空紫外吸收谱;我们实验室的郭文跃、张树东等人曾在 460 ~ 510 nm 范围对丁酮分子的共振多光子电离谱作过较详细的研究^[11],考察了其 3d Rydberg 态的一些性质. 作为此工作向短波方向的延伸和继续,本文介绍用共振增强多光子电离 (REMPI) 技术和飞行时间质谱 (TOFMS) 在 428 ~ 448 nm 范围激光作用下对丁酮分子所作的研究.

1 实验

实验是在本室的飞行时间质谱装置上完成的,具体实验装置在前文中已有过详细介绍^[12],因而在此只作简述. 实验装置主要由三部分组成:激光光源、分子束装置以及信号探测与数据采集系统. 实验所用激光光源为 XeCl 准分子激光泵浦的染料激光,染料选用的是香豆素 120,波长在 423 ~ 462 nm 范围内可调,中心波长位于 441 nm 处. 输出激光能量约 3 mJ/pulse,脉冲宽度 10 ns,重复频率为 2 Hz. 整个实验系统由一个油扩散泵和一个涡轮分子泵抽真空,背景真空度为 1×10^{-4} Pa,丁酮样品以其饱和蒸汽

压扩散进入电离室,进样时真空度约为 4×10^{-3} Pa. 在电离区内扩散分子束与入射来的激光发生相互作用,激光将分子激发至一高激发态后电离,产生的离子由电离区引出,再经加速区加速后,进入自由漂移区,自由飞行到达微通道板 (MCP) 被接收. 微通道板接收到的离子信号经电子倍增器和前置放大器放大后输入瞬态记录仪记录,再经接口输入计算机进行处理. 信号均进行 50 次平均,以提高信噪比. 实验中离子飞行时间转换成质荷比的转换系数是由 CS_2 的多光子电离解离 (MPID) 过程产生的离子进行标定的. 实验所用样品为分析纯丁酮试剂,上海光华化学试剂厂生产. 实验中激光能量的改变是通过向光路中添加不同数目的衰减片来实现的.

2 结果与讨论

图 1 所示分别为在 $\lambda = 432.2$ nm 和 $\lambda = 445.6$ nm 激光辐照下丁酮分子的多光子电离解离 - 飞行时间 (MPID - TOF) 质谱图,在图中我们看到均有 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ($m/z = 43$), C_2H_5^+ ($m/z = 29$), C^+ ($m/z = 12$) 等 3 个主要的质谱峰,此外我们还观察到了 C_2H_3^+ ($m/z = 27$), C_2H_2^+ ($m/z = 26$), C_2^+ ($m/z = 24$), CH_3^+ ($m/z = 15$), CH^+ ($m/z = 12$) 等几个较弱的谱峰. 但在我们的整个实验波段范围内均未观察到丁酮分子离子 $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$ 质谱峰的出现,扫描激光波长,我们发现质谱峰的种类和数量基本上没有发生变化.

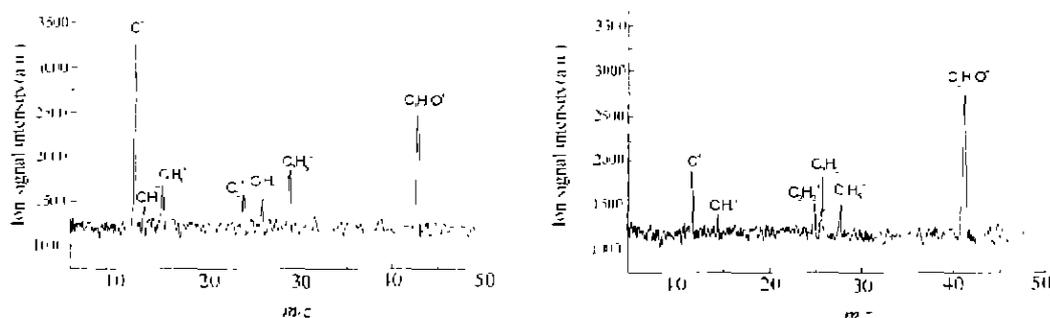


图 1 $\lambda = 432.2$ nm 和 445.6 nm 处丁酮分子的 MPID - TOFMS 质谱

Fig. 1 The MPID - TOFMS of 2-butanone at 432.2 nm and 445.6 nm

对于丁酮分子的可见紫外、真空紫外 (VUV) 吸收谱以及电子轰击能量损失谱文献^[10, 13]中已作过一些研究,发现其能级结构与丙酮等酮类相似,第一吸收带为 (n_0, π^*) 价电子轨道跃迁,约位于 $\nu = 33\ 000 \sim 36\ 000$ cm^{-1} 之间;第二吸收带为 ($n_0, 3s$) Rydberg 跃迁,约位于 $50\ 800$ cm^{-1} 以上区域. 在实验

中,由于染料转换效率的限制,我们所扫描的激光波长范围约在 428 ~ 448 nm 之间,在此波段单光子能量位于 $22\ 321 \sim 23\ 364$ cm^{-1} ,显然在此能量范围内单光子和双光子能量均不能与丁酮分子中间态发生共振. 实验激光波长对应的三光子能量范围为 $66\ 964 \sim 70\ 092$ cm^{-1} , VUV 吸收谱^[10]已探测到在该区域存

在 $(n_0, 4p)$ 和 $(n_0, 4d)$ Rydberg 态, 在我们得到的 REMPI 谱中, 位于 432.24 nm, 436.15 nm, 445.58 nm 处的三个谱峰与 VUV 吸收谱^[10]所得到的谱峰符合得很好. 此外, 我们还观察到了 VUV 吸收谱未能观察到的许多谱峰, 这些谱峰主要是由于 4p, 4d 电子态中的各个振动态被激发而表现出来的, 从这方面也充分显示了多光子电离比之单光子 VUV 吸收谱的优越性所在; 较高的分辨率.

图 2 为 $\lambda = 432.2\text{nm}$ 处三种主要产物离子的信号强度与激光强度的双对数关系, 拟合直线的斜率给出各离子的光强指数, 图中 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, C_2H_5^+ 和 C^+ 的光强指数分别为 2.94, 2.87 和 4.72. 光强指数理论认为, 对于一个 $(m+n)$ 的两步多光子过程, 在低光强的情况下, 产生的离子没有发生进一步的解离, 且每一步的吸收都没有发生饱和, 则光强指数就等于 $m+n$; 如果光强很大, 就会发生离子的进一步光解离或饱和吸收现象, 这样光强指数就要减小, 如果第二步的光电离过程是饱和的, 那么第一步的 m 光子共振吸收过程就成为整个 REMPI 过程的控制步骤, 此时光强指数就等于 m . 根据本实验给出的光强指数可以看出, CH_3CO^+ , C_2H_5^+ 离子的光强指数均接近于 3, 这一点与我们分析的丁酮分子 REMPI 过程第一步的 3 光子共振吸收特性相吻合, 而且预示出处于 Rydberg 态的丁酮分子的光电离过程已达到饱和.

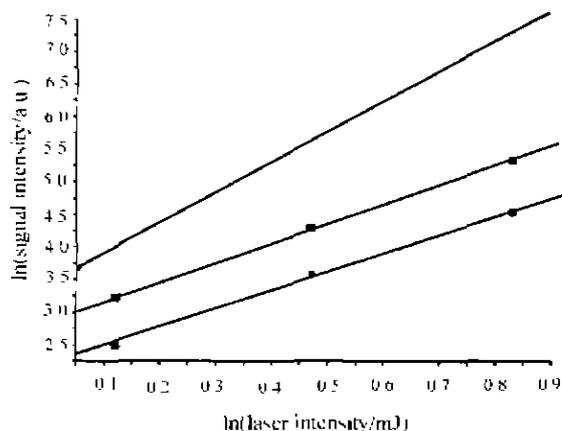


图 2 离子信号与激光强度的双对数关系(光强指数图)

■— $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$; ●— C_2H_5^+ ; ▲— C^+

Fig.2 The logarithm relation between ion signal intensity and laser

丁酮分子的多光子电离解离过程是一个非常复杂的过程, 对其解离机理一直不是很清楚. 丁酮分子的电离势为 72.890cm^{-1} ^[10], 在我们的实验波段范围内四光子能量可以达到其电离势使之电离, 即处于

$(n_0, 4p)$ 和 $(n_0, 4d)$ Rydberg 激发态的丁酮分子再吸收一个光子, 能量就可以超过电离势而发生电离. 我们知道, 一般情况下 Rydberg 态与分子离子态有着相似的势能曲线, 因而电离截面较大, 特别是在强激光场的作用下其电离速率会远大于激发解离速率, 因此我们认为丁酮分子的 MPID 过程应该是先电离后解离; 反之如果丁酮分子的多光子电离产物碎片离子是由处于 Rydberg 态的丁酮分子先解离产生中性碎片, 然后再由各中性碎片继续吸收光子电离而得到, 则各碎片离子的分质量 REMPI 光谱将反映各自的光谱特征, 这一点与我们在实验中得到的主要碎片离子 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, C_2H_5^+ 的分质量 REMPI 谱(见图 3)具有相似的光谱特征不符, 所以丁酮分子的 MPID 过程应该是先电离后解离, 经由中性碎片的电离可以排除. 而且我们在整个实验波段范围内均未见到母体离子 $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$ 出现, 因而我们断定母体离子的再激发——解离速率应该很大.

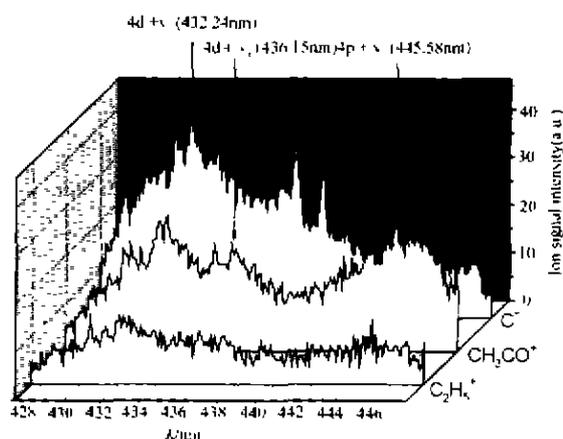
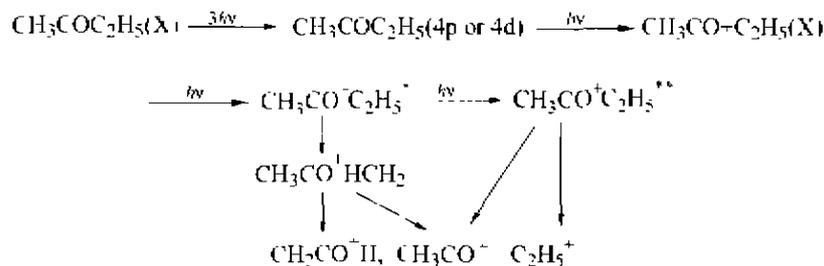


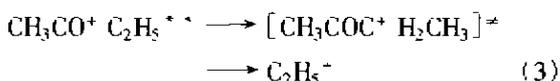
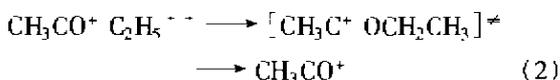
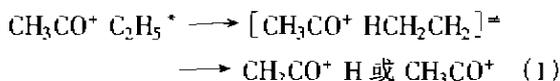
图 3 C_2H_5^+ , CH_3CO^+ 与 C^+ 离子的分质量 REMPI 谱

Fig.3 The individual REMPI spectrum of $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, C_2H_5^+ and C^+

与电子轰击谱^[13]等激发手段相比较, 多光子电离的特点是能够在分子电离成母体离子后再激发离子, 使母体离子的内能逐步增加, 特别是在较强的激光场的作用下更是如此. 内能较高时也会加快母体离子的解离, 不过在激光的作用下母体离子存在着解离和再吸收光子向上激发的竞争. 在“梯开关”(ladder-switching)模型中, 梯开关点位于母体离子解离速率与继续吸收光子向上激发的速率相等的时候, 用“梯开关”模型可以解释许多分子的 MPID 过程. 对于丁酮分子的 MPID 过程也可以用这一模型来加以解释, 参考前人的工作, 我们分析认为丁酮分子的多光子电离解离主要经历了以下几个步骤:



其中母体离子 $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{C}_2\text{H}_5$ 的解离过程比较复杂, 我们分析认为有如下三种反应通道存在^[14]:



母体离子内能较低时反应通道(1)占优势, 在高内能时反应通道(2)和(3)占优势, 且二者的反应速率相近. 在上面的反应通道(1)中, 首先由第4个碳上的一个氢原子转移到羰基中的氧原子上, 形成一种既含有羰基又包含羟基的过渡态结构, 然后连接第3,4个碳原子之间的C—C键断裂产生一种丙酮离子烯醇类同分异构体($\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_2$), $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{HCH}_2$ 的离解途径有下面两种:

(a) 先异构化为丙酮离子, 然后丙酮离子离解产生 CH_3CO^+ , 此为主要途径; (b) 连接甲基的C—C键直接断裂产生 $\text{CH}_2\text{CO}^+\text{H}$.

反应通道(2), (3)是通过连接乙基的C—C键的直接断裂发生的, 不过此二者之间还是有区别的. 在反应通道(2)中首先在羰基中的C, O原子之间发生电子转移, C原子上的一个电子转移到O原子的

轨道上, 从而在C, O原子之间形成一种类似于叁键的结构, 并使得电荷主要集中到碳原子上, 然后第2,3个碳之间的C—C键断裂, 由此得到 CH_3CO^+ 离子; 而在反应通道(3)中, 电子转移发生在第3个碳原子和羰基的氧原子之间, 从而电荷是集中在第3个碳原子上, 接着第2,3个碳原子间的C—C键发生断裂, 从而得到 C_2H_5^+ 离子. 由上面的分析不难看出, 在丁酮分子MPID碎片离子产物中, 荷质比为43的离子(CH_3CO^+ 离子和 $\text{CH}_2\text{CO}^+\text{H}$ 离子)主要是由反应(1), (2)产生, 而 C_2H_5^+ 则是由反应(3)产生的. 因此荷质比为43的离子峰的强度要大于 C_2H_5^+ 峰, 这一点从前面的飞行时间质谱图上也可以得到证实. 然后由 C_2H_5^+ 直接脱氢可以得到 C_2H_3^+ , C_2H_2^+ , C_2^+ 等碎片离子, 对于 CH_3^+ , CH^+ , C^+ 等碎片离子的来源, 我们认为主要来自于 CH_3CO^+ 离子的解离, 这一点与用产物相空间理论和 ladder-switching model 的计算相符.

在428~448 nm范围激光作用下丁酮分子的MPID过程是: 分子首先吸收三个光子共振激发到4p和4d Rydberg态, 然后再吸收一个光子电离, 电离产生的母体离子会继续吸收光子并分为三种反应通道发生解离, 产生 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, C_2H_5^+ 等碎片离子. 对母体离子的解离机理, 我们用“梯开关”模型作了详细的分析.

References

- 1 Fisanek, G. J.; Eichelberger IV, T. S.; Heath, B. A.; Roban, M. B. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 5571.
- 2 Fluhs, J. G.; Bernat, J. M.; Goodman, L. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *167*, 16.
- 3 Baba, M.; Shinohara, H.; Nishit, N. *Chem. Phys.*, **1984**, *83*, 221.
- 4 Cornish, T. J.; Baer, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6915.
- 5 Castillego, M.; Cours, S.; Lane, E.; Martin, M.; Ruiz, J. *Chem. Phys.*, **1998**, *232*, 353.
- 6 Liu, H. - X.; Li, S. - T.; Han, J. - C.; Guan, Y. - J.; Wu, C. - K. *Chem. Phys.*, **1987**, *118*, 285.
- 7 Johnson, K.; Pows, I.; Dandy, C. J. *Chem. Phys.*, **1981**, *63*, 1.
- 8 Games, G. A.; Donaldson, D. J.; Strickler, S. J.; Vaida, V. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 2762.
- 9 Gedanken, A.; Mc-Dermid, R. *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 3237.
- 10 O'Toole, L.; Brint, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 3343.
- 11 Guo, W. - Y.; Fang, L.; Zhang, B.; Zhang, S. - D.; Cai, J. - Y. *Acta Physico - Chimica Sinica*, **1999**, *15*, 976 (in Chinese)
- 12 Liu, X. - J.; Zhang, B.; Fang, L.; Guo, W. - Y.; Zhou, J. - G.; Cai, J. - Y.; Lu, Y. - Q.; Zhou, S. - K. *Acta Physico - Chimica Sinica*, **1996**, *12*, 981. (in Chinese)
- 13 Doering, J. P.; Mc-Dermid, R. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 1838.
- 14 Bente, P. F.; McInfferty, F. W.; Meadoo, D. J.; Lifshutz, C. *J. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 713.

(Ed. SHEN Hong)