

甲醛的态选择性多光子电离研究

刘厚祥 李昭临 李书涛 韩景诚 吴存恺

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

1987 年 4 月 20 日收到

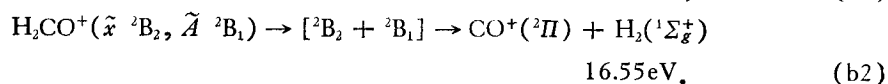
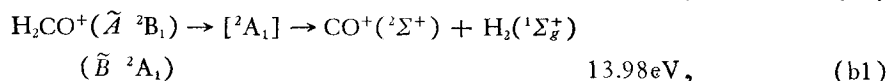
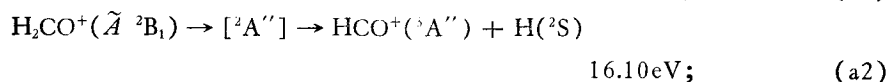
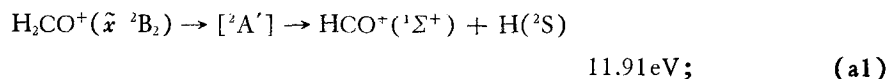
提 要

我们在 XeCl 准分子激光多光子电离甲醛分子的研究中,获得了甲醛经过 2+1 和 2+2 光子共振激发过程而产生的母体离子和高能离解通道的离子 CO^+ . 在电子轰击和单光子电离中占优势的低能阈离解通道离子 HCO^+ , 由于态选择性激发的结果而未出现.

一、引 言

Letokhof 主张把激光的选择性激发和电离同离子产物的质谱分析结合起来作为探测痕量复杂分子的有力手段(单分子探测或气味探测法)^[1]. 因为分子的电子态与离解产物具有确定的对称相关性,所以激发不同的电子态就有可能得到不同的离解产物. 这样,如果在多光子电离中让分子从选定的电子态电离,我们就能选择性地得到希望的离子产物. 目前多光子电离已有广泛的研究^[2-6],但具有态选择作用的多光子电离研究尚未见到,这里我们提供一个实例.

甲醛是非常重要的有机分子,在化学、医学、环境科学甚至天文学中都起着重要的作用. 这推动着它的光谱和光电离研究^[7-10]. 另外,甲醛分子也是多光子电离态选择过程研究的良好对象. 因为甲醛离子的激发电子态与其离解产物有较严格的对称相关性,它有如下两个离解通道^[8]:



显然,如果我们能够激发离子 $\tilde{B}^2\text{A}_1$ 态,使离子经中间态 $^2\text{A}_1$ 离解(通道 b1),我们就能选择性地获得高能通道的离解产物 CO^+ , 而抑制低能通道 (a1) 产物 HCO^+ . XeCl 准分子激光多光子电离实现了这一点. 当然这种态选择性多光子电离过程的研究也有着重要的应用背景. 比如联邦德国规定空气中的甲醛标准为每小时 0.003ppm, 这就需要开发一

种灵敏的实时探测法。

二、实验与结果

实验所用装置见文献 [6]。概略说来,该装置包括扩散分子束真空室系统, XeCl 准分子激光器与聚光系统以及四极质谱仪和信号记录部分。聚焦的激光束和分子束在水平面上垂直交叉于质谱仪电离室,光致离子由四极质谱仪探测后经电子倍增管放大,再送入 Boxcar 积分,其输出直接由 X-Y 绘图仪绘出质谱图。本实验的激光能量约为 70mJ/脉冲,脉宽约为 10ns,焦点光强可达 10^{24} 光子 $\cdot$ cm $^{-2}$ $\cdot$ s $^{-1}$,重复率为 5Hz。分子束真空室背景真空约为 2×10^{-6} Torr,进气时工作气压范围为 7×10^{-9} — 7×10^{-5} Torr (都在分子泵口测量)。

实验所用的样品为甲醛的分析纯溶液,用时未作纯化处理。本扩散分子束取其饱和蒸汽压。实验证明在此光强下,样品溶液中的杂质(主要是甲醇)没有影响。

实验中我们发现了两个主峰,即 $m/e = 30$ 和 28,已分别鉴定为母体离子 H_2CO^+ 和碎片离子 CO^+ ,而电子轰击谱和单光子电离谱中最强的离子峰 $\text{HCO}^+(m/e = 29)$ 并未出现(见图 1),通过改变射入激光的强度(利用衰减片)和调节进气量,分别测量了各离子信号强度对激光强度和样品气压的依赖关系。测量中为了克服激光强度的抖动和其他方

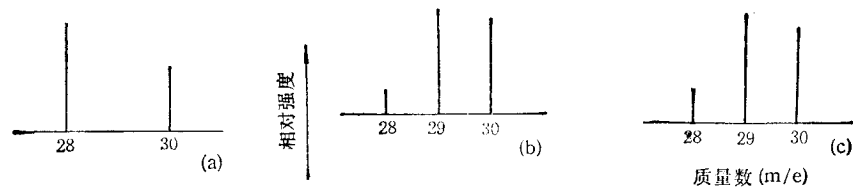


图 1 甲醛质谱图的比较

(a) 为本实验 (308nm); (b) 为单光子电离谱 $^{193}\text{He}(1s)$; (c) 为电子轰击谱 (75eV)

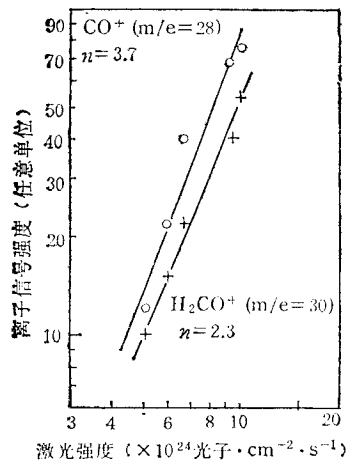


图 2 离子信号强度与激光强度的依赖关系 n 为直线的斜率

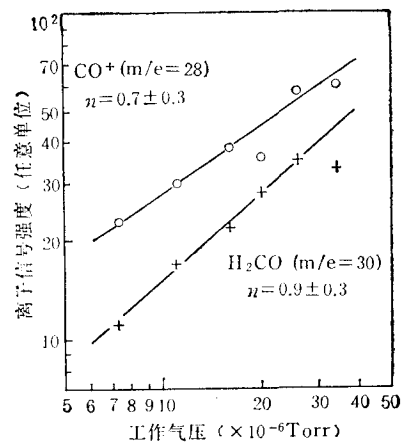


图 3 离子信号强度与工作气压的依赖关系

面的偶然影响,每个数据点都重复做 5—7 次,然后取平均值. 实验结果与数据点的最小二乘法直线拟合一起分别示于双对数坐标图 2 和图 3 中. H_2CO^+ 和 CO^+ 信号的光强指数分别为 2.3 和 3.7, 说明它们经历了不同的吸收电离过程; 而气压指数则分别为 0.9 ± 3 和 0.7 ± 3 , 气压指数小于 1 表明碰撞影响可以忽略.

三、分析与讨论

甲醛的紫外光谱和光化学已有详细的研究^[11], 其有关的电子态和离子势能曲线如图 4 所示. 甲醛分子的 ($\tilde{\text{C}}^1\text{A}_1$) 里德伯态在 153nm 和 155nm 都有很强的吸收^[7], XeCl 准分子激光的双光子波长 (154nm) 与这个态近共振. 甲醛的电离阈为 10.88eV, 所以 H_2CO^+ 母体离子主要由 $\tilde{\text{C}}^1\text{A}_1$ 态再吸收一个光子到离子 $\tilde{\text{x}}^2\text{B}_2$ 态的 $2+1$ 光子过程所产生. CO^+ 的出现阈值为 13.98eV, 从能量学考虑, 甲醛要吸收四个光子才能产生 CO^+ 离子. 这有两条途径, 其一是基态离子再吸收一个光子到离子 $\tilde{\text{A}}^2\text{B}_1$ 态, 再由离子 $\tilde{\text{A}}$ 态交叉到中间 $^2\text{A}_1$ 态(图 4 中虚线所示) 预解离而产生 CO^+ . 但是, 对于 C_{2v} 对称性的甲醛离子, $\tilde{\text{A}}^2\text{B}_1-\tilde{\text{x}}^2\text{B}_2$ 跃迁是禁戒的^[12], 而且 $\tilde{\text{A}}^2\text{B}_1-^2\text{A}_1$ 交叉预解离也是对称性禁戒的^[8], 所以这条途径可以忽略. 另一条途径是分子自 $\tilde{\text{C}}^1\text{A}_1$ 态吸收两个光子到离子 $\tilde{\text{B}}^2\text{A}_1$ 态, 这恰好是双光子共振吸收过程. 由于 $\tilde{\text{B}}^2\text{A}_1$ 态很容易交叉到离解中间态 $^2\text{A}_1$ 所以这个 $2+2$ 共振过程是产生 CO^+ 的有效途径. 上述甲醛的多光子吸收电离过程已示于图 4, 其离子产生的途径可表示如下^[13-21]:

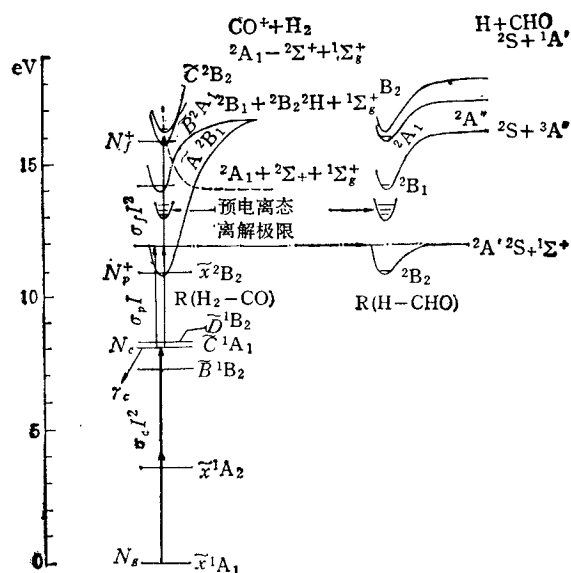
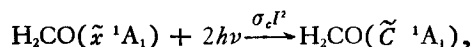
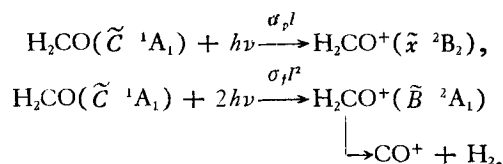


图 4 甲醛分子有关的电子能级和离子的势能曲线
向上的粗黑箭头指示所发生的光吸收过程



根据这种过程,可给出一组有关粒子数布居的速率方程如下^[3-5]:

$$dN_g/dt = -\sigma_c I^2 N_g, \quad (1)$$

$$dN_c/dt = -(\sigma_p I + \sigma_i I^2 + \gamma_c) N_c + \sigma_c I^2 N_g, \quad (2)$$

$$dN_p^+/dt = \sigma_p I N_c, \quad (3)$$

$$dN_f^+/dt = \sigma_i I^2 N_c, \quad (4)$$

式中 N_g , N_c , N_p^+ 和 N_f^+ 分别为甲醛基态, $\tilde{C}$ 态, 离子基态和激发态 ($\tilde{B}^2\text{A}_1$) 的粒子数; σ_c , σ_p 和 σ_i 分别为对应过程的双光子和单光子吸收截面; γ_c 为 $\tilde{C}$ 态分子的漏泄速率. 求解方程 (1)–(4) 可得^[3]

$$\begin{aligned}
 N_p^+ = \frac{\sigma_c I^2 \cdot \sigma_p I \cdot N_g}{\sigma_c I^2 - \sigma_p I - \sigma_i I^2 - \gamma_c} &\left\{ \frac{1 - \exp[-(\sigma_p I + \gamma_c + \sigma_i I^2)t]}{\sigma_p I + \gamma_c + \sigma_i I^2} \right. \\
 &\left. - \frac{1 - \exp(-\sigma_c I^2)t}{\sigma_c I^2} \right\}, \quad (5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 N_f^+ = \frac{\sigma_c I^2 \cdot \sigma_i I^2 \cdot N_g}{\sigma_c I^2 - \sigma_p I - \sigma_i I^2 - \gamma_c} &\left\{ \frac{1 - \exp[-(\sigma_p I + \gamma_c + \sigma_i I^2)t]}{\sigma_p I + \gamma_c + \sigma_i I^2} \right. \\
 &\left. - \frac{1 - \exp(-\sigma_c I^2)t}{\sigma_c I^2} \right\}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

式中等号右端括号内第一项和第二项相比可以略去^[3,5], 考虑到 $\sigma_c I^2 \ll (\sigma_p I + \gamma_c)$, 可将 (6) 和 (7) 式近似地简化为

$$N_p^+ \propto \sigma_c \sigma_p I^3 T N_g / (\sigma_p I + \gamma_c) \quad (7)$$

$$N_f^+ \propto \sigma_c \sigma_i I^4 T N_g / (\sigma_p I + \gamma_c), \quad (8)$$

式中 T 为激光的脉宽. 通常共振中间态较小的漏泄速率会降低光强指数. 甲醛的 $\tilde{C}$ 态是里德伯态, 漏泄速率 γ_c 不会很大, 即 $\sigma_p I$ 与 γ_c 相比较不能忽略, 这就使光强指数降低. 我们测得的 H_2CO^+ 和 CO^+ 信号对激光强度依赖关系的指数分别为 2.3 和 3.7, 这可由 (7) 和 (8) 式合理地解释.

低能通道的离子产物 HCO^+ 的出现阈为 11.91 eV, XeCl 准分子激光四光子能量 (16 eV) 和三光子能量 (12 eV) 都高于这个阈值, 但我们没有测到这个离子. 因为它是由离子 $\tilde{x}^2\text{B}_2$ 的高振动激发态离解而产生的, 但这样的高振动激发不能由直接光激发 $\tilde{x}^2\text{B}_2$ 态来达到^[8,9], 而需经过位于 13 eV 附近的预电离态或 14 eV 附近的 $\tilde{A}^2\text{B}_1$ 态^[9]来实现. 我们的激光如上所述达不到这两个态, 所以不产生 HCO^+ . 而在电子轰击和单光子电离质谱中, 这个离子是最丰裕的. 我们的 2+2 光子过程激发了离子 $\tilde{B}^2\text{A}_1$ 态, 其能量略低于通道 (a2) 的阈值. 但是, 当 $\tilde{B}^2\text{A}_1$ 态和 $\tilde{A}^2\text{B}_1$ 态都变成 $^2\text{A}'$ (C , 对称性) 时, 它们能够混合, 在总的势能面上给出一个低能的绝热离解通道 (b1)^[13], 即从 $\tilde{B}^2\text{A}_1$ 交叉到中间态 $^2\text{A}_1$ 而离解为 $\text{CO}^+(^2\Sigma^+) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$.

四、结 论

本实验证明甲醛在 XeCl 准分子激光多光子电离中经历了 $2+1$ 和 $2+2$ 态选择性电离和离解过程, 得到了母体离子 H_2CO^+ 和高能离解通道的碎片离子 CO^+ 。而低能通道的碎片离子 HCO^+ , 由于态选择性激发的结果而未出现。

纪玉峰、丁佩贤、顾建平、朱荣参加了实验工作, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] V. S. Antonov and V. S. Letokhof, *Appl. Phys.*, **24**(1981), 89.
- [2] D. A. Gobeli, J. J. Yang and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **85**(1985), 529.
- [3] D. H. Parker, *Ultrasonic Laser Spectroscopy*, Ed. by D. S. Kliger, (1983), p. 233.
- [4] G. J. Fisanick *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 5571.
- [5] M. Baba *et al.*, *Chem. Phys.*, **83**(1984), 221.
- [6] 韩景诚等, *光学学报*, **7**(1987), 216.
- [7] J. E. Mentall and E. P. Gentieu, *J. Chem. Phys.*, **55**(1971), 5471.
- [8] P. M. Guyon, W. A. Chupka and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 1419.
- [9] R. Bombach *et al.*, *Inter. J. Mass. Spectro. Ion. Phys.*, **40**(1981), 275.
- [10] B. C. Антонов, И. Н. Князев, В. С. Летохов, В. Г. Мовшев, *ЖЭТФ*, **73**(1977), 1325.
- [11] C. B. Moor and D. J. Bamford, *Laser Chem.*, **6**(1986), 93.
- [12] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" III, Van Nostrand, New York, (1966).
- [13] M. V. Pires, G. Galloy and J. C. Lorguet, *J. Chem. Phys.*, **69**(1978), 3242.

A STUDY OF STATE-SELECTED MULTIPHOTON IONIZATION OF FORMALDEHYDE

LIU HOU-XIANG LI ZHAO-LIN LI SHU-TAO HAN JING-CHENG WU CUN-KAI

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hebei)

ABSTRACT

The parent ions (H_2CO^+) and the descendent ions (CO^+) from higher energy dissociation channel, generated by $2+1$ and $2+2$ photon resonant excited processes respectively, have been found in the multiphoton ionization investigation on formaldehyde with XeCl excimer laser. No HCO^+ ions from lower energy dissociation channel (which are dominant in both electron impact and single-photon ionization mass spectra) appear as a result of state-selective excitation.