

CH₂Br₂ 的同步辐射光电离研究： 10—12 eV 范围内 CH₂Br₂ 的振动自电离态^{*}

李全新¹⁾ 冉 琴¹⁾ 陈从香¹⁾ 盛六四²⁾

俞书勤¹⁾ 张允武²⁾ 马兴孝^{1)†}

¹⁾(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

²⁾(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

(1995 年 5 月 11 日收到)

报道在超声射流冷却条件下用同步辐射 VUV 光源研究 CH₂Br₂ 的振动自电离结构. 根据测量的 105—123 nm 范围内母体离子(CH₂Br₂⁺)的光电离产率曲线, 获得 CH₂Br₂ 的绝热电离势为 10.23 ± 0.01 eV. CH₂Br₂⁺ 的最低三个电子激发态, 即 A(²A₂), B(²B₁), C(²A₁) 分别位于 10.78 ± 0.01 eV, 11.20 ± 0.01 eV 和 11.27 ± 0.01 eV. 在 115.01—121.15 nm 范围内, 观察到 CH₂Br₂ 自电离峰叠加在若干台阶结构上, 台阶平均宽度为 716.8 ± 40.0 cm⁻¹, 对应于 CH₂Br₂⁺ (X²B₂) 中 Br-C-Br 反对称的伸缩振动(ν₃), 所有的峰均归属为收敛于 CH₂Br₂⁺ (X²B₂, v⁺) 振动能级的 ns, np 和 nd 自电离 Rydberg 态. 此外, 对 CH₂Br₂ 光解离电离产生离子型自由基 CH₂Br⁺ (X) 的光电离产率曲线的结构也进行了归属.

PACC: 3380E; 3320N

1 引 言

CH₂Br₂ 的电离和解离电离过程的研究已引起人们广泛的兴趣^[1-5]. 母体离子(CH₂Br₂⁺) 和碎片离子 CH₂Br⁺ 的出现势已有大量的文献报道^[1-4]. 然而不同作者报道的结果可相差很大, 除实验本身的误差以外, 引起上述差别的原因主要是在分子电离或解离电离过程中伴随有离子-分子反应、离子对形成及热带效应(hot-band effect)等因素的干扰. 本文报道的 CH₂Br₂ 光电解离电离研究的结果, 是在超声冷却条件下进行的, 因而有效地克服了离子-分子反应和热带效应等次级过程的影响. 此外, 利用同步辐射 VUV 光源, 单光子能量很高, 足以使分子电离或解离电离, 并且能量分辨率较高, 从而大大地提高了测量的精度.

CH₂Br₂ 的电子构型为 (2a₁)²(1b₁)²(3a₁)²(2b₂)²(4a₁)²(2b₁)²(1a₂)²(3b₂), 第一电离过程对应于打掉一个 3b₂ 轨道上的孤对电子. Potts 等^[5]曾用 HeI 光电子能谱(HeI PES)测量研究了 CH₂Br₂⁺ 的电子态结构, 给出了 CH₂Br₂⁺ 最低的三个电子激发态出现的粗略位置为 A(²A₂)(电离势为 10.82 eV), B(²B₁)(电离势为 11.28 eV), C(²A₁)(电离势为 11.28 eV), 但并

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

未将 B 态和 C 态位置分辨开来。

迄今为止, 有关 CH_2Br_2 自电离结构仍未见报道. 光电离产率曲线上的台阶结构常常来源于分子的直接光电离过程, 而分子的直接电离过程常常伴有分子的自电离过程, 并表现为台阶结构上叠加了若干自电离峰. 本文对 CH_2Br_2 体系中分子自电离结构作了详细分析.

2 实 验

实验装置见文献[6]. 简述如下: 同步辐射光通过一台 Seya-Namioka 真空紫外单色仪(其中安装了 2400, 1200, 600 条/nm 三块光栅, 覆盖波长范围为 35—600 nm, 分辨度为 0.05 nm). 波长采用 Ar 或 Ne 等的第一电离势标定, 其误差小于 ± 0.1 nm. 光栅扫描由计算机驱动步进马达实现, 对波长大于 105 nm 的实验, 使用 LiF 滤光片, 以消除高次谐波影响.

CH_2Br_2 样品与 Ne 气以约 1:50 的比例混合(总压约为 304 kPa)后, 经直径为 1 mm 的脉冲喷嘴射入束源室. 束源室和电离室之间用 skimmer 隔开. 实验时电离室的典型背景压力为 5×10^{-5} Pa. 电离室内分子束与同步辐射光在水平面内垂直交叉, 离子由正上方的四极质谱仪接收, 输出信号经放大、甄别后送入光子计数器计数, 波长扫描及数据采集由一台 Compaq 286 微机进行.

样品纯度为: Ne(99.999%), CH_2Br_2 (99.95%). 实验前 CH_2Br_2 经过蒸馏纯化.

3 结果与讨论

3.1 CH_2Br_2^+ 光电离产率曲线

在 105—123 nm 范围内母体离子的光电离产率曲线如图 1 所示. 考虑到母体离子的电离势对应波长值大于 105 nm, 我们在同步辐射光进入电离区之前安装了一块 LiF 滤光片(截止波长为 105 nm), 以消除透过单色仪的高次谐波的影响. 从图 1 可看出, CH_2Br_2^+

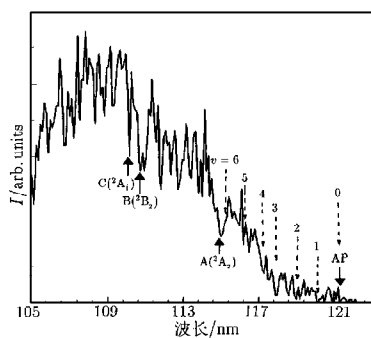


图 1 CH_2Br_2^+ 光电离产率曲线 实线箭头为 CH_2Br_2^+ 基态和最低的三个电子激发态出现势位置; 虚线箭头为台阶的位置

的光电离产率曲线在 121.15 ± 0.1 nm 处有一较明显的阈值, 该阈值对应于母体离子的出现势: $\text{AP}(\text{CH}_2\text{Br}_2^+) = 10.23 \pm 0.01$ eV, 即为 CH_2Br_2 的电离势. 在已报道的 CH_2Br_2 的电离势中, 用电子轰击与质谱探测方法给出的数值往往误差较大, 其原因是这类实验的能量分辨率较低, 并且由电子碰撞导致的离子平动能不能忽略^[2,7]. Tsai 等^[2]用氢灯作光源, 给出 CH_2Br_2 的电离势为 10.52 ± 0.05 eV, 由于实验是在气相池中进行的, 他们将低于 10.52 eV 以后约 0.3 eV 的光电离产率曲线归结于热带效应的贡献. 最近 Ma 等^[1]报道了在超声射流束条件下, 用 He I 光源研究 CH_2Br_2 光电离的结果, 给出 CH_2Br_2 电离势为 10.24 ± 0.02 eV. 注意到本文测得的

CH₂Br₂ 电离势及文献[1]的结果均是超声冷却条件下获得的, 离子-分子反应和热带效应等次级过程可以忽略, 据此认为其结果更为可靠. 从图 1 还可看出, CH₂Br₂⁺ 离子产率在 115.01 ± 0.1 nm(10.78 ± 0.01 eV)处有一突变, 该位置对应于母体离子的第一电子激发态(CH₂Br₂⁺(A²A₂))的阈值. Potts 等^[5]的 He I PES(光电子能谱)研究给出第一电子激发态的出现位置为 10.86 ± 0.07 eV. Niessen 等^[4]用类似的实验方法得到的阈值为 10.80 eV. 此外, Dixon 等^[3]用准单电子哈密顿计算(pseudo one-electron-Hamiltonian calculation)给出的位置为 10.70 eV. 本文的结果与 PES 实验的结果相当符合. 图 1 中 110.67 ± 0.1 nm(11.20 ± 0.01 eV)和 110.04 ± 0.1 nm(11.27 ± 0.01 eV)处光电离产率存在另两个突变, 它们极可能对应于 CH₂Br₂⁺ 的第二和第三电子激发态的阈能位置, 即 CH₂Br₂⁺(B²B₁)和 CH₂Br₂⁺(C²A₁)的电子阈能. Potts^[5]曾给出 CH₂Br₂⁺ 的第二和第三电子激发态的近似阈值位置为 11.28 eV 附近, 并未将 CH₂Br₂⁺(B)和 CH₂Br₂⁺(C)电离阈能分辨开.

3.2 CH₂Br₂⁺ 光电离产率的结构

在 105.11—121.15 nm 范围内, CH₂Br₂⁺(X)光电离产率曲线可分辨出渐近上升的 6 个台阶(见图 1), 其终止位置为 120.04, 118.93, 117.93, 117.05, 116.10 和 115.15 nm. 这些台阶来源于从中性分子的基态 CH₂Br₂(X, v = 0)到母体离子基电子态(CH₂Br₂⁺(X, v⁺))的跃迁, 平均台阶宽度为 716.8 ± 40.0 cm⁻¹, 与 CH₂Br₂⁺ 红外吸收谱测得的 Br-C-Br⁺ 反对称伸缩振动(v₉)的振动频率基本符合(ω₉ = 695.5 cm⁻¹^[8]). 此外, 测得的振动频率间隔不是等距离的(见表 1), 表明 CH₂Br₂⁺(X(²B₁))的振动存在一定的非谐性影响. 现将振动间隔按下式进行拟合:

$$E_v = E_{v=0} + \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e\chi_e(v + \frac{1}{2})^2, \tag{1}$$

得到振动频率 ω_e 和非谐性常数 ω_eχ_e 分别为 774.2 和 8.2 cm⁻¹.

表 1 CH₂Br₂⁺(X)和 CH₂Br⁺(X)光电离产率曲线中的台阶位置与台阶宽度

CH ₂ Br ₂ ⁺ (X ² B ₂)			CH ₂ Br ⁺ (X)		
v	E/eV	ΔG(v + 1/2)/cm ⁻¹	v	E/eV	ΔG(v + 1/2)/cm ⁻¹
0	10.234		0	11.210	
1	10.328	763.2	1	11.240	246.0
2	10.425	777.5	2	11.271	247.2
3	10.513	713.0	3	11.311	323.0
4	10.592	637.5	4	11.356	359.3
5	10.679	699.0	5	11.402	370.6
6	10.767	710.6	6	11.451	399.2

上述 6 个台阶相对高度比为 1.0:0.8:1.4:2.0:2.2:3.2, 在直接电离过程中, 台阶高度相对大小近似代表了 Franck-Condon 因子的比值^[7]. 因此, 该比值在一定程度上反映了

从 CH₂Br₂(X, v=0)到 CH₂Br₂⁺(²B₂, v⁺=0—6)跃迁的 Franck-Condon 因子的相对大小. 另一方面, 由于存在这些台阶结构, 表明在 10.78 eV 以下的 CH₂Br₂ 光电离过程中直接电离过程占有较大的比例, 因此可推断母体离子基态 CH₂Br₂⁺(X) 的构型与它的中性分子基电子态构型可能差别不大. Plots 等^[5]曾指出, 在 10—11 eV 范围内, CH₂Br₂ 电离过程是打掉一个 CH₂Br₂ 最外层的孤对电子(即 3b₂ 轨道上的电子), 而失去一个孤对电子后分子的构型常常变化不大.

在 115.01—121.15 nm 范围内, 可看出有若干分立的峰叠加在台阶状结构上(见图 2). 这些峰来源于 CH₂Br₂ 的自电离过程, 即 CH₂Br₂ 吸收单个 VUV 光子跃迁到 CH₂Br₂ 的超激发态(能量超过了电离能), 随后超激发态自发地衰变成 CH₂Br₂⁺. 由于这些峰间距存在很强的非线性, 并且满足 Rydberg 跃迁规则, 我们将这类分立结构归属为收敛于 CH₂Br₂⁺(X, v) 不同振动能级的自电离 Rydberg 态.

表 2 列出能量低于 10.78 eV(115.01 nm)的峰位置. 采用下列 Rydberg 公式进行标识:

$$E^{Ryd} = IE_v - \frac{R}{(n - \delta)^2}, \tag{2}$$

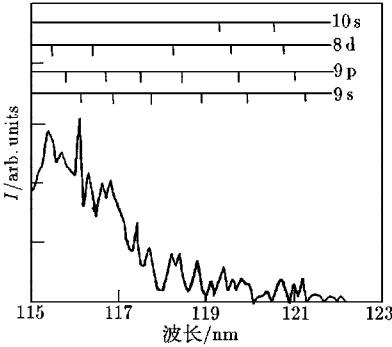
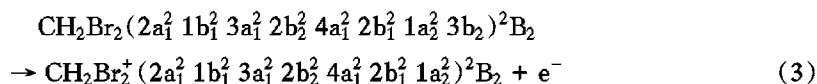


图 2 CH₂Br₂⁺(X) 光电离产率曲线中的自电离结构及其标识

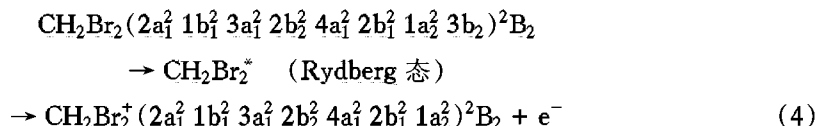
表 2 CH ₂ Br ₂ ⁺ (X ² B ₂) 光电离产率曲线中的自电离峰: 能量 E、量子亏损 δ、主量子数 n、谱项值 T 和收敛线 IE					
v	E/eV	IE _{calc} /eV	IE _{obs} /eV	标识	δ
4	10.240	10.592	10.592	9s	2.80
5	10.341	10.693	10.679	n=9	2.82—3.14 ^[11]
6	10.444	10.796	10.767	T=0.352 eV	2.87—3.04 ^[12]
7	10.543	10.895	10.858 *		2.96—3.14 ^[13]
8	10.624	10.976	10.946 *		3.05—3.07 ^[14]
9	10.689	11.041	11.034 *		
4	10.255	10.583	10.592	9p	2.56
5	10.370	10.698	10.679	n=9	2.60—2.73 ^[11]
6	10.478	10.806	10.767	T=0.328 eV	2.63—2.69 ^[13]
7	10.570	10.898	10.858 *		
8	10.642	10.970	10.946 *		
9	10.725	11.053	11.034 *		
4	10.280	10.578	10.592	8d	1.24
5	10.393	10.691	10.679	n=8	0.83—1.15 ^[11]
6	10.495	10.793	10.767	T=0.298 eV	1.19—1.38 ^[12]
7	—	—	10.858 *		1.14—1.40 ^[13]
8	10.670	10.968	10.946 *		
9	10.754	11.052	11.034 *		
4	10.307	10.584	10.592	10s	2.99
5	10.417	10.694	10.679	n=10	2.82—3.14 ^[11]
				T=0.277 eV	2.87—3.04 ^[12]
					2.96—3.14 ^[13]
					3.05—3.07 ^[14]

注: * 为观测的收敛线的外推值. 其中 E^{Ryd} 为 CH₂Br₂ Rydberg 态的能量, IE_v 为 CH₂Br₂⁺(X, v) 态的能量, R, n, δ 分别为

Rydberg 常数、主量子数和量子亏损. 图 2 中的自电离结构可归属成 4 个 Rydberg 系列: 9s, 9p, 8d 和 10s, 按方程(2)对自电离峰进行拟合, 得到的平均量子亏损为 $\delta_{9s}=2.80$, $\delta_{9p}=2.56$, $\delta_{8d}=1.20$ 和 $\delta_{10s}=2.99$. 本文的量子亏损值与其他实验结果比较一致(见表 2). 另外, 拟合的各个振动前进带(vibrational progression)与本实验测量值或与实验结果外推值相当符合, 表明上述 CH_2Br_2 自电离结构标识是合理的. 注意到第一个台阶中 Rydberg 态并不收敛于 $\text{CH}_2\text{Br}_2^+(\text{X})$ 的 $v=1$ 能级, 而是收敛于 $v=3$ 能级, 在 NH_3 光电离研究中也观察到类似的现象^[9]. 基于上述讨论, 11.0 eV 以下的 CH_2Br_2 光电离同时存在两种通道: 直接电离过程与自电离过程, 即



和



3.3 $\text{CH}_2\text{Br}^+(\text{X})$ 光电离产率曲线结构

图 3 示出 105—112 nm 范围内由 CH_2Br_2 光解离电离产生的碎片离子 CH_2Br^+ 光电离产率曲线. 与母体离子测量方法相同, 实验中同样装入 LiF 截止片来消除透过单色仪高次谐波的影响. 在 $110.6 \pm 0.1 \text{ nm}$ ($11.21 \pm 0.01 \text{ eV}$) 处, CH_2Br_2^+ 光电离效率曲线有一明显突变, 该阈值对应于由 CH_2Br_2 光解离电离产生的 CH_2Br^+ 出现势(AP). Ma 等^[1]的 CH_2Br_2 光电离研究给出 $\text{AP}(\text{CH}_2\text{Br}^+) \leq 11.27 \text{ eV}$, 与本文的结果基本一致.

在阈值(11.21 eV)以后, 从图 3 光电离产率曲线上可分辨出 6 个台阶, 其终止位置分别为 110.3, 110, 109.61, 109.18, 108.74 和 108.27 nm, 并且台阶上叠加了由 CH_2Br_2 自电离产生的分立结构, 台阶的平均宽度为 324.3 cm^{-1} ^[10]. 已报道的 CH_2Br_2^+ 红外吸收实验中没有给出 CH_2Br_2^+ 的弯曲振动频率, 但是注意到该台阶宽度约为 $\text{CH}_2\text{Br}_2^+(\text{X})$ 中 Br-

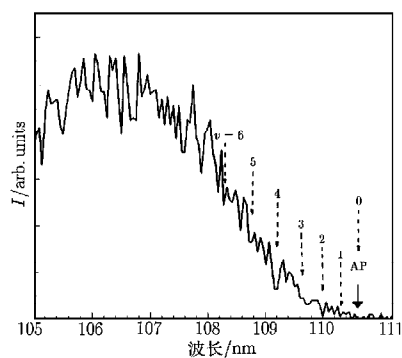


图3 CH_2Br^+ 光电离产率曲线 实线箭头为 CH_2Br^+ 基态出现势位置; 虚线箭头为台阶的位置

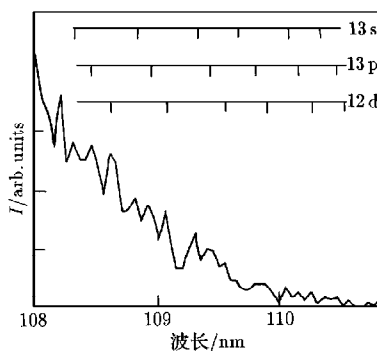
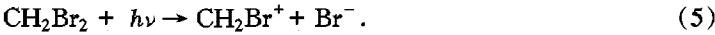


图4 $\text{CH}_2\text{Br}^+(\text{X})$ 光电离产率曲线中的自电离结构及其标识

C-Br⁺ 反对称伸缩振动频率值的一半 ($\omega_9 = 695.5 \text{ cm}^{-1[8]}$), 因此, 本文测得的结果可能对应于 CH₂Br₂⁺ (X) 中 Br-C-Br⁺ 弯曲振动频率.

对于 CH₂Br⁺ 光电离效率曲线中的分立结构(图 4), 与母体离子情形类似, 我们将其归属为收敛于 CH₂Br₂⁺ (X, v) 的不同振动态三个系列的 CH₂Br₂ Rydberg 态: 13s, 13p 和 12d. 归属的结果列入表 3, 可以看出, 导出的量子亏损 δ 与其他实验结果一致, 并且计算的收敛线与本文的实验结果亦相符合, 据此认为上面归属是合理的. 此外, 多次重复实验表明, 光电离产率曲线中台阶位置及峰位置基本不变.

应当指出, 与母体离子情况不同, CH₂Br₂ 光解离电离产生 CH₂Br₂⁺ 过程中, 可能伴有离子对的形成过程, 即



由于目前本实验尚缺乏检测负离子的手段, 这方面的研究有待于进一步深入. 此外, CH₂Br₂⁺ 电子激发态中的结构相当复杂, 并且缺乏诸如离子的电子激发态振动模和振动频率方面的知识, 因此, 本文对这些结果未能给出详细的分析.

表 3 CH₂Br⁺ (X) 光电离产率曲线中的自电离峰: 能量 E、量子亏损 δ 、主量子数 n 、谱项值 T 和收敛线 IE

v	E/eV	IE _{calc} /eV	IE _{obs} /eV	标识	δ
4	11.215	11.355	11.356	13s	3.14
5	11.245	11.385	11.402	$n = 13$	2.83—3.14 ^[11]
6	11.285	11.425	11.451	T = 0.140 eV	2.87—3.04 ^[12]
7	11.320	11.460	11.482 *		2.96—3.14 ^[13]
8	11.372	11.512	11.522 *		3.05—3.07 ^[14]
9	11.418	11.558	11.605 *		
4	11.225	11.354	11.356	13p	2.72
5	11.256	11.385	11.402	$n = 13$	2.60—2.73 ^[11]
6	11.297	11.426	11.451	T = 0.129 eV	2.63—2.69 ^[13]
7	11.332	11.461	11.482 *		
8	11.384	11.513	11.522 *		
9	11.431	11.560	11.605 *		
4	11.235	11.353	11.356	12d	1.26
5	11.265	11.383	11.402	$n = 12$	0.83—1.15 ^[11]
6	11.307	11.425	11.451	T = 0.118 eV	1.19—1.38 ^[12]
7	11.342	11.460	11.482 *		1.14—1.40 ^[13]
8	11.394	11.512	11.522 *		
9	11.443	11.561	11.605 *		

注: * 为观测的收敛线的外推值.

本工作得到中国科学技术大学国家同步辐射实验室齐飞博士和高辉同志的大力协助, 谨此致谢.

- [1] Z. X. Ma, C. L. Liao, C. Y. Ng, N. L. Ma and W. K. Li, *J. Chem. Phys.*, **99**(1993), 6470.
- [2] B. P. Tsai, A. S. Werner and S. F. Lin, *J. Chem. Phys.*, **79**(1975), 570 及其所引文献.
- [3] R. N. Dixon, J. N. Murrell and B. Narayan, *Mol. Phys.*, **20**(1971), 611.
- [4] W. V. Niessen, L. Asbrink and G. Bieri, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **26**(1982), 173.
- [5] A. W. Potts, H. J. Lempka, D. G. Streets and W. C. Price, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A268**(1970), 59.
- [6] Yun-wu Zhang, *Synchrotron Radiation News*, **1**(5)(1988), 12.
- [7] H. M. Rosenstock, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, **20**(1976), 139.
- [8] L. Andrews, F. T. Prochaska and B. S. Ault, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**(1979), 9.
- [9] R. Loch, B. Leyh, W. Dener, G. Hagenow and H. Baumgartel, *Chem. Phys.*, **155**(1991), 407.
- [10] D. W. Smith and L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **55**(1971), 5295.
- [11] K. H. Sze *et al.*, *Chem. Phys.*, **137**(1989), 369.
- [12] T. Ridley, K. P. Lawley, R. J. Donovan and A. J. Yencha, *Chem. Phys.*, **148**(1990), 315.
- [13] A. A. Radzig and B. M. Smirnov, in Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions, Springer Series in Chemical Physics 31, ed. by J. P. Toennies (Springer-Verlag, Berlin, 1985), p. 425.
- [14] W. S. Felps, G. L. Findley and S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.*, **81**(1981), 490.

PHOTOIONIZATION STUDIES OF DIBROMOMETHANE USING SYNCHROTRON RADIATION: A STUDY OF VIBRATIONAL AUTOIONIZATION STATES FOR CH₂Br₂ IN 10—12 eV

LI QUAN-XIN¹⁾ RAN QIN¹⁾ CHEN CONG-XIANG¹⁾

SHENG LIU-SI²⁾ YU SHU-QIN¹⁾ ZHANG YUN-WU²⁾ MA XING-XIAO¹⁾

¹⁾(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

²⁾(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 11 May 1995)

ABSTRACT

The vibrational autoionization structure of dibromomethane has been investigated in the supersonic beam conditions using VUV synchrotron radiation. Based on photoionization efficiency curve of CH₂Br₂⁺ in 105—123 nm we have found that the adiabatic ionization potential (IP) of the dibromomethane is 10.23 ± 0.01 eV. The thresholds at 10.78 ± 0.01 eV, 11.20 ± 0.01 eV and 11.27 ± 0.01 eV were identified as the electronically excited states of CH₂Br₂⁺, i.e., A(²A₂), B(²B₁) and C(²A₁) states. The discrete peaks with some autoionization features superposed on a step-like structure in the PIE curve of the parent ion were observed in the range of 115.01—121.15 nm. The average step width was about 716.8 ± 40.0 cm⁻¹, which was in good agreement with the value of the vibrational frequency of the Br-C-Br antisymmetrically stretching motion (ν₃) of the parent ion CH₂Br₂⁺ (X²B₂) which was measured by infrared absorption method. All strong peaks were assigned to the autoionization ns, np and nd Rydberg states converging to various vibrationally excited states of the ground state of CH₂Br₂⁺. In addition, the vibrational modes and autoionization structure occurring in the ground electronic state of the daughter ion CH₂Br⁺ (X) were also assigned.

PACC: 3380E; 3320N