

# 丙酮分子的共振增强多光子电离 解离过程的实验研究<sup>\*</sup>

姚关心 汪小丽 杜传梅 李慧敏 张先 郑贤锋 季学韩 崔执凤<sup>†</sup>

(安徽师范大学原子与分子物理研究所, 芜湖 241000)

(2005 年 9 月 3 日收到 2005 年 11 月 15 日收到修改稿)

报道了在 280—286.5 nm 区域内, 通过共振增强多光子电离-飞行时间质谱和质量选择光电离激发谱对丙酮分子的光电离和光解离通道进行了研究, 并对部分碎片离子的分质量激发谱进行了归属和标识。实验结果表明, 在 280—286.5 nm 紫外光波段内, 丙酮分子以母体分子的电离通道为主, 即首先电离生成母体离子然后母体离子再吸收光子解离生成碎片离子。

关键词: 丙酮, 共振增强多光子电离, 飞行时间质谱

PACC: 3280K, 3300, 3520X

## 1. 引 言

目前, 紫外光的共振增强多光子电离技术已成为多原子分子的光谱、光物理及光化学研究的重要工具<sup>[1-4]</sup>。丙酮作为最简单的酮类分子, 一直是研究这类分子光物理、光化学过程的典型。同时丙酮及同类分子在人体的血液和呼吸过程中, 可引发各种疾病<sup>[5]</sup>。因此, 对酮类分子的光化学反应过程的研究一直备受人们的关注<sup>[6-14]</sup>。针对丙酮分子的多光子电离过程, 文献报道主要集中于以下三个方面: 1) 在 302—332 nm, 450—490 nm 等波段内对丙酮( $S_1, T_1$ )态的光谱进行了研究<sup>[6, 11]</sup>; 2) 利用多光子电离技术(153 nm, 193 nm, 248 nm)对丙酮分子的 3S, 3d, 3P 和 4S 里德伯态的性质进行了研究, 并指出丙酮分子 3S 和 3P 里德伯态都具有预解离特征, 确定了在 4S 态能量区域内存在价电子态<sup>[7-10]</sup>; 3) 几个固定波长(193 nm, 195 nm, 248 nm, 355 nm)处及 243—263 波段内的丙酮分子的多光子解离-电离通道研究<sup>[6, 11-14]</sup>, 研究结果表明, 在几个固定波长处(355 nm 除外)丙酮分子以先解离后电离通道为主; 在 243—263 波段内丙酮分子的解离通道与电离通道存在相互竞争。

到目前为止, 尚未见到丙酮分子在 280—286.5 nm 区域内多光子电离解离研究的报道。本文在 280—286.5 nm 区域内, 利用共振增强多光子电离-飞行时间质谱和质量选择光 电离激发谱对丙酮分子的光电离和光解离通道进行了研究, 并对部分碎片离子的分质量激发谱进行了归属和标识。实验结果表明, 在 280—286.5 nm 区域内, 丙酮分子以母体分子的先电离后解离通道为主。

## 2. 实验装置

实验装置如图 1 所示, 它由差分式反应腔体、分子束源系统、激光光源系统、信号探测及采集系统、时序控制系统构成。

在配气室中, 将丙酮饱和蒸气与氩气按一定比例充分混合(总压为  $4 \times 10^5$  Pa)后, 由脉冲阀(general valve 9)在束源室(工作压力为  $6 \times 10^{-4}$  Pa)中喷出, 形成超声分子束, 经 Skimmer 准直后进入飞行时间质谱电离室(工作压力为  $3 \times 10^{-5}$  Pa), 由 YAG 激光(LAB-170-10 激光波长 532 nm)抽运所产生的染料激光(Sirah, PRSC-D-30 型, 染料: Rhodamine6G, 线宽为  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  单脉冲最大能量约为 6 mJ)倍频后经焦距

\* 安徽省原子与分子物理重点学科建设基金, 教育部重点研究项目(批准号 204065), 安徽省教育厅自然科学基金(批准号 2001KJ116ZD), 安徽师范大学青年基金(批准号 160720506)资助的课题。

† E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn

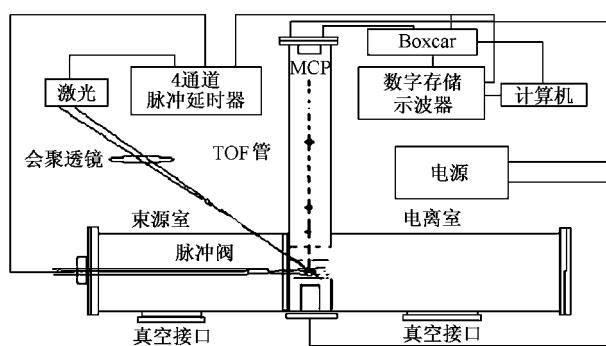


图 1 实验装置示意图

为 250mm 的石英透镜聚焦与分子束在电离区中心处垂直相交,产生的离子由引出极引出,经加速极再自由飞行 1054mm 后由 MCP 探测。MCP 的输出信号输入一路到 Boxcar 平均器,由 SR250 模块实现对信号的平均放大后,再通过 SR245 模块到计算机实现对信号的采集和数据处理,另一路输入到 400MHz 数字存储示波器测定飞行时间质谱信号。这样固定染料激光的波长即可得到待研究分子或自由基在不同激光能量下的飞行时间质谱(TOFMS),利用质谱监测、选择特定分子或自由基,扫描染料激光的波长(280—286.5nm)可得到特定分子或自由基的共振增

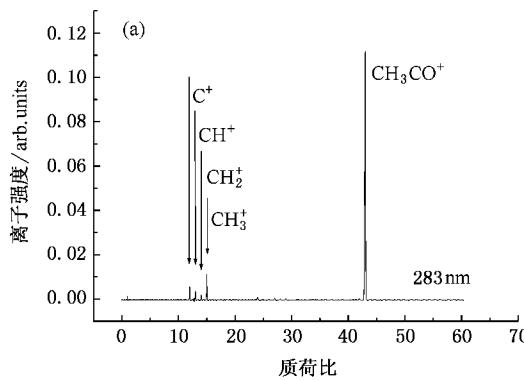


图 2 激发波长分别为 283nm 和 286.26nm 时丙酮分子的多光子电离 TOF 质谱图

### 3.2. 生成机理分析

由实验测定的 TOF 质谱可知,在 280—286.5nm 波长区域内丙酮分子产生的主要碎片离子有  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$ ,同时由  $\text{CH}_3^+$  的分质量激发谱(如图 3)可知,碎片产物中有中性自由基  $\text{CH}_3$  存在(286.262nm 处有一共振峰,归属于  $\text{CH}_3$  自由基的  $\tilde{X}^2\text{A}_2''$  基态向  $4\text{p}^2\text{A}_2''$  激发态跃迁<sup>[15]</sup>),该过程属于(2

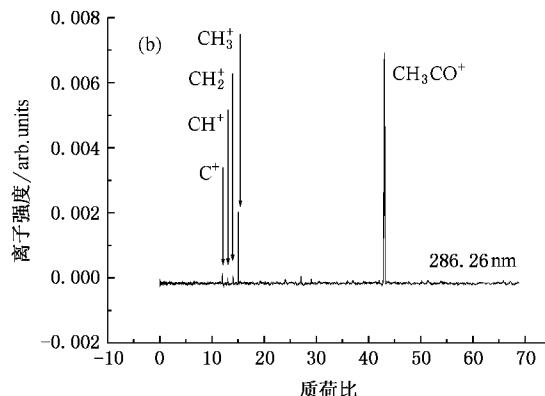
强多光子电离光谱( REMPI ).

实验中激光和脉冲阀之间的相对延时由四路数字脉冲触发器( DG535 )控制和调节,得到最佳的光谱和质谱测定条件.

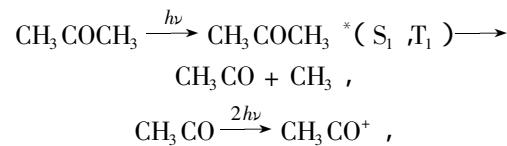
## 3. 实验结果与讨论

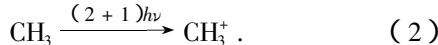
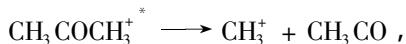
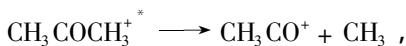
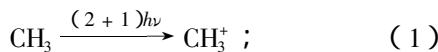
### 3.1. 丙酮分子飞行时间质谱的测定和归属

实验测定的激光波长为 283nm 和 286.26nm 时丙酮分子的多光子电离飞行时间质谱如图 2 所示,经定标后这些离子峰分别对应于  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$  和  $\text{H}^+$ 。由图可见,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  的信号强度最强,  $\text{CH}_3^+$  信号强度次之,其他离子的信号强度较弱,其中  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$  的信号强度约比  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  的强度小 1 到 2 个数量级。同时实验上还测定了 280—286.5nm 区域内不同激光波长时的 TOF 质谱,结果表明,整个波长区域内  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  的信号强度约为  $\text{CH}_3^+$  信号强度的 2 到 10 倍,产生的碎片离子种类没有随激光波长的变化而发生变化,但各离子信号的相对强度发生变化,在整个波长区域内未见母体离子( $\text{CH}_3\text{CO}^+$  信号).



+ 1 )REMPI 过程).已有实验研究结果表明<sup>[5]</sup>,在 283nm 附近可实现丙酮分子从基态到电子激发态  $\pi^* \leftarrow n(\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0)$  的共振激发,由于丙酮分子的激发态( $\text{S}_1, \text{T}_1$ )具有预解离特性,因此  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  可能的产生通道有两种.





根据实验所提供的信息可排除  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  ,  $\text{CH}_3^+$  主要来自于通道(1)的可能: 第一, 在我们实验激光波长区域内可以使丙酮分子处于电子共振激发态( $\text{S}_1, \text{T}_1$ )的低能量区域, 低于解离成中性碎片必须克服的势垒<sup>[16]</sup>, 因此有利于进一步吸收光子使母体分子电离. 第二, 从图3所示的  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$  的分质量激发谱可知, 两者的光谱结构除  $\text{CH}_3^+$  在波长286.262 nm 有一共振峰外基本相似. 如果  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$  来自于母体分子解离成中性碎片再电离过程, 则  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$  的分质量激发谱不可能基本相似. 这也说明这两个碎片离子不可能主要来自于中性碎片的电离. 第三, 实验测定了  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$  离子信号强度随激光能量的变化关系, 如图4所示. 结果表明  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$  的光强指数分别为1.21, 1.42.  $\text{CH}_3\text{CO}$  和  $\text{CH}_3$  的电离能分别为6.77 eV, 9.83 eV<sup>[12]</sup>, 若两离子主要来自于通道(1), 则在我们的实验波长区域内中  $\text{CH}_3\text{CO}$  和  $\text{CH}_3$  分别至少再吸收2个光子和3个光子才能产生  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$ , 这和  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  ,  $\text{CH}_3^+$  两种离子的光强指数测定结果相矛盾. 因此, 我们认为通道(1)不是产生  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  ,  $\text{CH}_3^+$  的主要通道.

丙酮分子的电离能为9.70 eV<sup>[12]</sup>, 在实验激光波长区域内需吸收三个光子(三光子所对应的能量约为13.0 eV)才能实现丙酮分子的光电离. 由于存在中间共振激发态( $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ ), 丙酮分子可通过(1+2)过程实现光电离. 前文已指出  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  ,  $\text{CH}_3^+$  不是主要来自于通道(1), 那么在280—286.5 nm 区域内丙酮分子应该是以母体分子先电离后解离的通道为主. 丙酮分子离子基电子态能量位于9.7—10.4 eV, 第一、第二、第三等电子激发态约位于11.6 eV以上, 且互相重叠<sup>[17]</sup>. 由电子能量损失谱<sup>[18]</sup>可知, 丙酮分子在电离势以上呈现连续吸收, 即高激发自电离态很密集. 在强激光场的作用下丙酮分子吸收(1+2)光子到达丙酮离子的高激发自电离态并迅速解离成

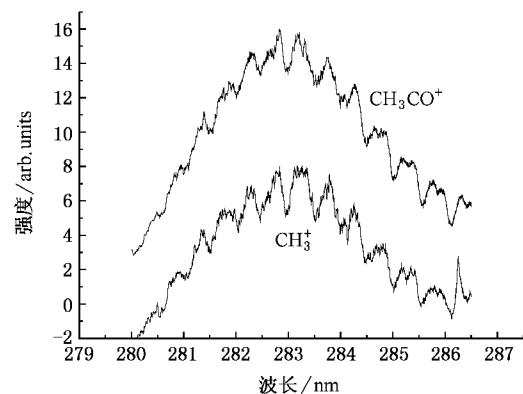


图3 在280.0—286.5 nm 波段范围内  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$  的分质量激发谱

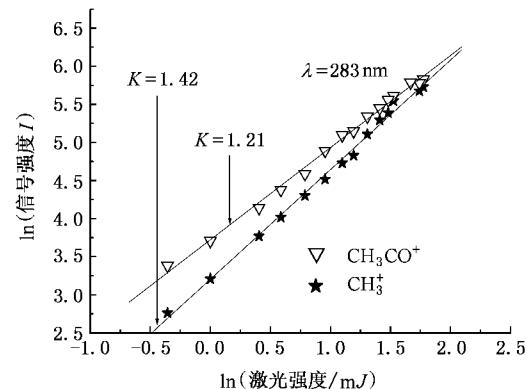


图4 激发波长为283 nm时激光强度与  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$  信号强度的双对数图

$\text{CH}_3\text{CO}^+$  或  $\text{CH}_3^+$ , 因此在整个实验波长区域内未见母体离子.

光电子-光离子符合谱<sup>[19]</sup>和电子轰击谱<sup>[20]</sup>的实验研究结果表明  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+$  也有两个主要解离通道



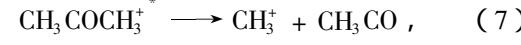
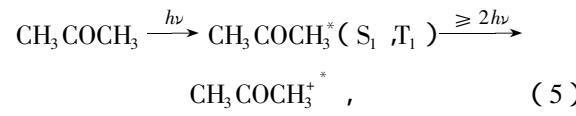
实验结果表明, 光子能量高于11.5 eV时, 通道(3)的解离速率较大; 但能量高于14.5 eV时, 通道(4)的解离速率较大. 在我们实验的激光波长区域内, 三光子所对应的能量约为12.99—13.32 eV, 因此通道(3)较通道(4)的解离速率大, 从而  $\text{CH}_3^+$  的信号强度要弱于  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  的信号强度, 这与我们实验测定的结果相一致. 同时, 图3中  $\text{CH}_3^+$  与  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  分质量激发谱的相似性也说明两者都来自于母体离子  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+$  的解离. 另外, 从图2中可看出, 激光波长固定在

286.26 nm(  $\text{CH}_3$  的共振波长) 处,  $\text{CH}_3^+$  的信号强度有所增强, 但不是非常明显, 这也说明  $\text{CH}_3^+$  来自于中性自由基  $\text{CH}_3$  的电离不是产生  $\text{CH}_3^+$  最主要通道, 但使  $\text{CH}_3^+$  的光强指数略有增大, 这与图 4 所示的实验结果相符. 由于  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  较稳定<sup>[10 21]</sup>,  $\text{CH}_3^+$  来自于  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  进一步解离的概率很小.  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  和  $\text{C}^+$  可能来自于  $\text{CH}_3^+$  与  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  进一步的解离或电离.

## 4. 结 论

通过对丙酮分子共振增强多光子电离-时间飞行质谱和各碎片离子的分质量激发谱的分析与讨

论, 结果表明在 280—286.5 nm 区域内丙酮分子多光子电离-解离产生的几种离子的主要可能通道如下:



其中, 通道(6)(7)分别是产生  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  和  $\text{CH}_3^+$  的主要通道, 通道(6)的光解离的速率较通道(7)光解离的速率快, 通道(8)是产生  $\text{CH}_3^+$  的次要通道.

- [ 1 ] Xu H F, Li Q F, Zhou X G, Dai J H, Liu S L, Ma X X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1759 (in Chinese) [徐海峰、李奇峰、周晓国、戴静华、刘世林、马兴孝 2004 物理学报 **53** 1759]
- [ 2 ] Xu H F, Guo Y, Li Q F, Dai J H, Liu S L, Ma X X, Liang J, Li H Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1027 (in Chinese) [徐海峰、郭颖、李奇峰、戴静华、刘世林、马兴孝、梁军、李海洋 2004 物理学报 **53** 1027]
- [ 3 ] Zhu R, Han J C, Guan Y F, Liu H X, Li S T, Wu C K 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 459 (in Chinese) [朱荣、韩景诚、关一夫、刘厚祥、李书涛、吴存恺 1987 物理学报 **36** 459]
- [ 4 ] Xu H F, Liu S L, Ma X X, Dai D S, Jie J C, Sha G H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 240 (in Chinese) [徐海峰、刘世林、马兴孝、戴东旭、解金春、沙国河 2002 物理学报 **51** 240]
- [ 5 ] Jin M X, Ding D J, Liu D F, Liu H, Pan S F 1998 *Chin. J. At. Mol. Phys. (Supplement)* **7** 183 (in Chinese) [金明星、丁大军、刘东峰、刘航、潘守甫 1998 原子与分子物理学报(增刊) **7** 183]
- [ 6 ] Baba M, Shinohara H, Nishi N 1984 *Chem. Phys.* **83** 221
- [ 7 ] Gaines G A, Donaldson D J, Stricklereta S J 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 2762
- [ 8 ] Trentelman K A, Kable S H 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 7498
- [ 9 ] Gedanken A, McDiarmid R 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 3237
- [ 10 ] Philis J G, Berman J M, Goodman L 1990 *Chem. Phys. Lett.* **167** 16
- [ 11 ] Guo W Y, Fang L, Zhang B, Wei J, Zhang S D, Zhang L T, Zhao Y P, Cai J Y 1998 *Acta Optica Sinica.* **18** 519 (in Chinese) [郭文跃、方黎、张冰、魏杰、张树东、张莲蒂、赵亚萍、蔡继业 1998 光学学报 **18** 519]
- [ 12 ] Majumder C, Jayakumar O D, Mittal J P 1999 *Chem. Phys. Lett.* **304** 51
- [ 13 ] Zhang L M, Chen H Z, Chen J, Xu H F, Dai J H, Liu S L, Ma X X 2001 *J. Chem. Phys.* **14** 135 (in Chinese) [张立敏、陈鹤珍、陈军、徐海峰、戴静华、刘世林、马兴孝 2001 化学物理学报 **14** 135]
- [ 14 ] Chen W K, Ho J W, Cheng P Y 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 411
- [ 15 ] Martinez-Haya1 B, Zapater I, Aoiz F. J 1999 *Chem. Phys. Lett.* **311** 159
- [ 16 ] Mao W T, Li Q, Kong F A, Huang M B 1998 *Chem. Phys. Lett.* **283** 114
- [ 17 ] Bombach R, Stadelmann J P, Vogt J 1982 *Chem. Phys.* **72** 259
- [ 18 ] Huebner R H, Celotta R J, Mielczarek S R 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 5434
- [ 19 ] Stadelmann J P 1982 *Chem. Phys. Lett.* **89** 174
- [ 20 ] Dorman F H 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 65
- [ 21 ] Nobles R H, Boumn W J, Radom L 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 309

# An experimental investigation on the resonance enhanced multiphoton ionization and dissociation processes of acetone<sup>\*</sup>

Yao Guan-Xin Wang Xiao-Li Du Chuan-Mei Li Hui-Min Zhang Xian-Yi  
Zheng Xian-Feng Ji Xue-Han Cui Zhi-Feng<sup>†</sup>

( *Institute of Atomic and Molecular Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China* )

( Received 3 September 2005; revised manuscript received 15 November 2005 )

## Abstract

Resonance enhanced multiphoton ionization( REMPI ) dissociation channels of acetone were studied using REMPI-TOF-MS and mass-selected excitation spectra in the range of 280—286.5nm. The mass-selected excitation spectra of fragment ions were analyzed and identified. It was shown that the main dissociation channel of acetone is the photoionization of parent molecule firstly in the range of 280—286.5nm , then followed by photodissociation of the parent ion.

**Keywords** : acetone , REMPI , time-of-flight mass spectrometer( TOF-MS )

**PACC** : 3280K , 3300 , 3520X

\* Project supported by the Key Subject Foundation of Atomic and Molecular Physics of Anhui Province , the Key Project of Ministry of Education of China ( Grant No.204065 ), the Key Project of Natural Science Foundation of the Education Department of Anhui Province( Grant No. 2001KJ116ZD ) and the Youth Foundation of Anhui Normal University. ( Grant No. 160720506 ).

† E-mail :zfcui@mail.ahnu.edu.cn