

# 苯基氰的单光子电离与碎解\*

王 振 亚

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥, 230031

W. KAMKE    B. KAMKE    I. V. HERTEL

德意志联邦共和国弗赖堡大学物理系

1990 年 5 月 17 日收到

用同步辐射研究苯基氰分子的单光子电离与碎解, 精确地测量它的电离势、在不同的飞行时间产生的自发的和亚稳态碎片离子的出峰电势 (appearance potential)。利用离子能量损失扫描谱, 得到亚稳态碎片离子的衰变曲线。

PACC: 3380E

## 一、引 言

以前, 人们利用电子碰撞<sup>[1]</sup>、电荷交换<sup>[2]</sup>和光离子光电子符合技术<sup>[3]</sup>以及统计位相空间理论或 RRKM 理论<sup>[4,5]</sup>来研究苯基氰的单分子反应。他们研究的重点是单分子离子的碎解阈值以及碎解速率对超过这一阈值的多余能量的依赖关系。苯基氰分子离子在碎解时常常产生  $C_6H_2^+$  和中性的 HCN 分子, 它基本上属于较大的正离子的单通道碎解。

激光和同步辐射的出现, 为现代光谱学研究提供了理想的光源。以前, 我们曾经用同步辐射研究了一些分子和分子团的光谱学和动力学。本文报道利用同步辐射作光源对苯基氰的单光子电离与碎解所作的研究。

## 二、实 验 装 置

文献[6]详细介绍了我们的实验装置。它利用超声分子束装置产生苯基氰分子束, 用 1m 的 Wadsworth 单色仪来扫描同步辐射, 使苯基氰分子发生光电离与碎解。离子穿过提取场、加速场和自由飞行区之后, 通过四极质量滤波器进行质量选择, 再穿过一个  $90^\circ$  偏转器进入粒子倍增器。利用这种装置可以得到光电离质谱、离子能量损失扫描谱和光电离效率谱, 也可以用它来开展光离子、光电子符合研究。

\* 本工作是在德意志联邦共和国柏林大学分子物理学研究所完成的。

### 三、结果与讨论

#### 1. 光电离效率谱

在苯基氰分子的光电离与碎解研究中, 把在电离源中产生的苯基氰离子  $C_6H_5CW^+$  称作母体离子。当质谱数为 103, 提取场为 200V/cm 时, 扫描同步辐射可以得到苯基氰分子的光电离效率谱(图 1(a)), 它的电离势为 9.69eV (127.9nm)。与别人的测量结果相比, 此值更加接近于理论值 9.705eV。

如果其它条件不变, 母体离子在电离源中停留的时间  $t$ 、到达自由飞行区入口和出口处的时间  $t_1$  和  $t_2$  决定于提取场的大小。提取场大, 上述值就小; 提取场小, 上述值就大。它们之间的关系由表 1 给出。

表 1

(V/cm) \ (μs)	$t$	$t_1$	$t_2$
50	<0.8	2.1	5.2
200	<0.4	1.2	4.3
1000	<0.2	0.7	3.8

在电离源中, 部分母体离子在其产生之后相当短的时间内发生碎解, 它产生的碎片离子  $C_6H_4^+$  称为自发或瞬态碎片离子。取质谱数为 76, 提取场为 200V/cm, 离子源扫描电压定在与离子能量损失扫描谱中自发碎片离子峰相对应的电压时, 扫描同步辐射可以得到在电离源内经历时间  $<0.4\mu s$  的母体离子碎解产生的自发碎片离子的光电离效率谱(图 1(c))。由图可知它的出峰电势为 14.19eV (87.4nm)。

另外, 还有部分母体离子在自由飞行区内发生碎解, 即在它产生之后 0.5—10  $\mu s$  范围内发生碎解, 它所产生的  $C_6H_4^+$  称为亚稳态碎片离子。这种离子只有在一个特定的离子源扫描电压才能探测到。取质谱数为 76, 提取场为 200V/cm, 离子源扫描电压定在与离子能量损失扫描谱中亚稳态碎片离子峰相对应的电压时, 扫描同步辐射可以得到在电离之后第 1.2  $\mu s$  进入自由飞行区的母体离子碎解产生的亚稳态碎片离子的光电离效率谱(图 1(b))。从图中得到的亚稳态碎片离子的出峰电势为 13.71eV (90.44nm)。

通过比较自发的和亚稳态的碎片离子的光谱可知: 当碎片离子的产生时间离母体离子产生的时间越长, 这种碎片离子的出峰电势就移向较长的波长, 人们把它称为动力学位移 (kinetic shift)<sup>[7]</sup>。

#### 2. 离子能量损失扫描谱

当光子能量固定在 72nm, 质谱数为 76, 提取场为 200V/cm 时, 扫描离子源电压可以得到  $C_6H_4^+$  的离子能量扫描谱(图 2)。它有两个分开的峰, 第一个峰属于自发碎片离子, 第二个峰属于亚稳态碎片离子, 两峰之间的能量间隔为 275V。

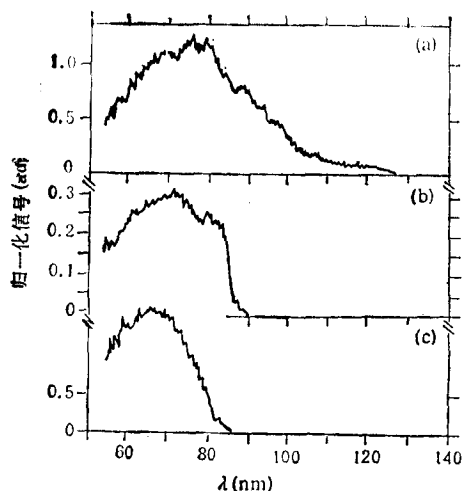


图1 苯基氰离子和它的主要碎片离子的光电离效率谱 (a) 苯基氰母体离子, 质谱数为 103, 提取场为 200V/cm; (b) 亚稳态碎片离子  $C_6H_5^+$ , 提取场为 200V/cm, 质谱数为 76,  $t = 1.2-4.3\mu s$ ; (c) 自发碎片离子, 质谱数为 76, 提取场为 200V/cm,  $t < 4\mu s$

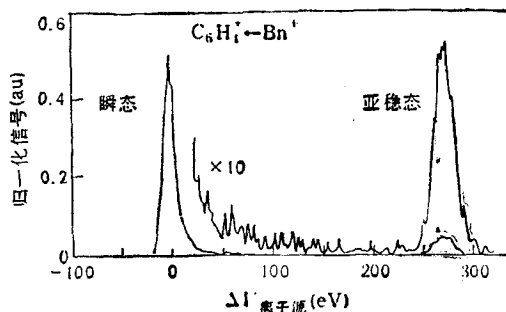
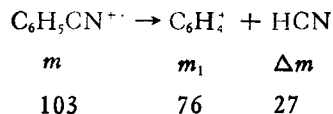


图2 苯基氰母体离子的碎片离子  $C_6H_5^+$  的离子能量损失扫描谱 第一个峰属于自发碎片离子; 第二个峰属于亚稳态碎片离子

已知苯基氰离子碎解的形式为



理论分析表明: 如果母体离子的质量为  $m$ , 要测量的离子质量为  $m_1$ , 与质量为  $m_1$  的自发碎片离子相对应的离子能量为  $V_0$ , 那么要测量由质量为  $m$  的母体离子碎解生成的质量为  $m_1$  的亚稳态碎片离子需要增加的离子能量为

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{m_1} V_0 \quad (1)$$

当  $V_0 = 765V$  时,  $\Delta V = 272V$ , 它与实验值基本相符。

利用方程(1)和离子能量损失扫描谱中读出的亚稳态碎片离子峰之间的能量间隔  $\Delta V$ , 可以求出母体离子碎解成质量为  $m_1$  的亚稳态碎片离子时的质量损失  $\Delta m$  和母体离子的质量  $m$ , 从而确定产生这种亚稳态碎片离子的碎解通道。

在光子能量为 72nm 的离子能量损失扫描谱中, 改变提取场即改变母体离子到自由飞行区的入口处的飞行时间  $t_1$ , 就可以得到一组与不同的  $t_1$  相对应的离子能量损失扫描谱(图 3)。

对上述离子能量损失扫描谱进行数据处理, 可以得到一条亚稳态碎片离子的相对强度  $N_{\text{亚稳态}}/N_{\text{总}}$  随母体离子的飞行时间  $t_1$  衰变的曲线(图 4)。  $N_{\text{亚稳态}}$  为对亚稳态峰积分得到的亚稳态碎片离子强度,  $N_{\text{总}}$  为积分得到的全部碎片离子强度。

利用同样的方法, 也可以把光子能量固定在 82nm 处得到另一条亚稳态碎片离子的相对强度随母体离子的飞行时间  $t_1$  衰变的曲线。

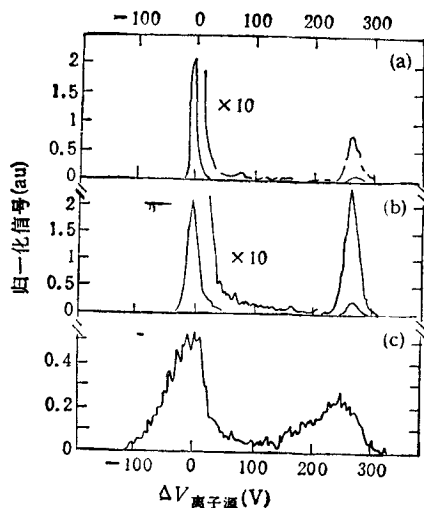


图3 当提取场改变时所得到的离子能量损失扫描谱  
(a) 50V/cm,  $m$  为 21—52 $\mu$ s,  $s < 8\mu$ s; (b) 200V/cm,  $m$  为 12—43 $\mu$ s,  $s < 4\mu$ s; (c) 1000V/cm,  $m$  为 7—3.8 $\mu$ s,  $s < 2\mu$ s

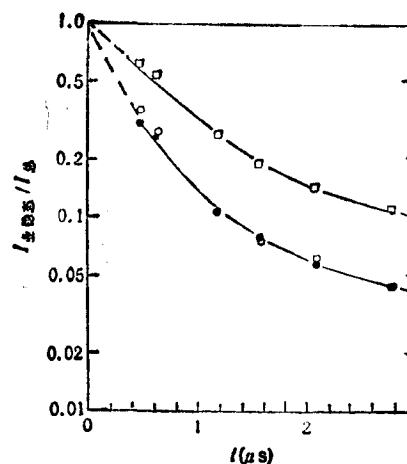


图4 亚稳态碎片离子相对强度随母体离子到自由飞行区入口处的飞行时间  $t_1$  的衰变曲线  
● 为白光; □ 为  $\lambda = 82\text{nm}$ ; ○ 为  $\lambda = 72\text{nm}$

从图4可以看到,当母体离子的飞行时间相同时,用低能量的光子激励时,亚稳态碎片离子的相对强度大;用高能量的光子激励时,亚稳态碎片离子的相对强度小。因此,图4在一定程度上反映了亚稳态碎片离子的衰变趋势。

作者感谢德意志联邦共和国科技部给予的财政资助,感谢柏林同步辐射中心给予的帮助。

- [ 1 ] I. V. Hertel and Ch. Ottinger, *Z. Naturforsch.*, **22a** (1967), 40.
- [ 2 ] B. Andlauer and Ch. Ottinger, *J. Chem. Phys.*, **55**(1971), 1471; *Z. Naturforsch.*, **27a** (1972), 293.
- [ 3 ] Herry M. Roserstock, S. Stock and Parr. C. Albert, *J. De. Chimie Phys.*, **77**(1980), 745.
- [ 4 ] C. E. Klots, *Z. Naturforsch.*, **27a** (1972), 535.
- [ 5 ] W. J. Chesnavich and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(1977), 1705.
- [ 6 ] W. Kamke, B. Kamke, H. U. Kiefl and I. V. Hertel, *J. Chem. Phys.*, **84**(1986), 1325.
- [ 7 ] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **30**, (1959), 191.

## SINGLE PHOTON IONIZATION AND FRAGMENTATION OF BENZONITRILE

Wang Zhen-ya

*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei, 230031*

W. Kamke B. Kamke I. V. Hertel

*Department of Physics, University of Friburg, 7800 Friburg, FRG*

(Received 17 May 1990)

### ABSTRACT

Single photon ionization and fragmentation of benzonitrile is studied using synchrotron radiation. The ionization potential of benzonitrile, and the appearance potentials of spontaneous or prompt and metastable fragment ions for different flight time are measured precisely. Decay curves of metastable fragment ions is also obtained by means of ion energy loss scans spectroscopy.

**PACC:** 3380E