

CH₃I 分子在 440—510 nm 激光作用 下多光子电离^{*}

章莲蒂 张 冰 方 黎 魏 杰 郭文跃 张树东 蔡继业

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

(1998 年 1 月 4 日收到)

利用飞行时间质谱仪研究了 CH₃I 分子在 440—510 nm 波段的多光子电离(MPI)机理。在该波段, CH₃I 分子吸收三光子激光能量与(5 p π , 6 p)里德伯态高频端发生共振, 然后继续吸收光子电离解离成最终产物离子。

PACC: 3380E; 3380K; 3520X

1 引 言

UV 激光光化学对 CH₃I 激发态解离及电离机制已作了大量的研究^[1-8]。Park 在 280—307 nm 区域研究了碘代烷烃双光子共振多光子电离(MPI)^[1]。Berstein 等在 266—307 nm 区域, 证实了单光子激发到 A 带后, CH₃I 主要解离成中性碎片 I 及 CH₃, 在他们的实验中未发现母体离子 CH₃I⁺ 信号^[2]。韩景诚等用 308 nm 激光研究了 CH₃I 分子的 MPI 质谱(MS)^[8], 在 308 nm 处 CH₃I 分子吸收单个光子进入 A 带低频端的过渡区, 同时存在两种通道产生碎片离子, 即母体分子碎裂后中性碎片的电离和母体离子的解离。Robin 等在 530—710 nm 及其倍频波段对 CH₃I 分子的 MPI 作了广泛的分析^[5]。低于 16 000 cm⁻¹ 时, CH₃I 分子只发生 6p 里德伯态的四光子共振激发; 而当双光子能量超过 32 000 cm⁻¹ 进入 A 带时, CH₃I 分子并不与 A 带发生双光子共振, 而是发生 6s 里德伯态的三光子共振激发; 当倍频激光单光子能量为 28 000—32 000 cm⁻¹ 时, CH₃I 分子与 6p 里德伯态发生双光子共振; 超过 32 000 cm⁻¹ 时, CH₃I 分子与 A 带发生单光子共振。

本文在 440—510 nm(19 608—22 727 cm⁻¹) 波段上研究了 CH₃I 分子多光子电离及碎裂机理。MPI 过程主要是 CH₃I 分子吸收三光子激光能量共振激发到(5p π , 6p)里德伯态高频区域后, 继续吸收一个光子激光能量至其电离态电离, 母体离子再解离成碎片离子。

2 实验装置

实验装置由三部分组成: 激光光源, 分子束装置, 信号探测和数据采集系统, 实验装置

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 29573126)资助的课题。

图见图 1. 本实验采用 308 nm XeCl 准分子激光器抽运染料激光器, 所用染料为香豆素-1 及香豆素-102, 波长调谐范围分别为 440—484 nm 和 460—510 nm. 激光脉宽为 10 ns, 重复频率 1.5 Hz. 分子束是扩散束, 样品室中样品蒸汽通过毛细管扩散到激光作用区, 与垂直入射来的激光作用. 信号探测及数据采集系统采用的是飞行时间质谱仪、瞬态记录仪及计算机系统. 进样品后真空室气压为 8.4×10^{-3} Pa, 排斥极电压 V_2 为 1400 V, 加速极电压 V_1 比 V_2 约低 100 V. 激光波长扫描从可探测到离子信号开始, 间隔 0.1 nm 进行, 信号进行 50 次平均, 最后的质谱图是 50 次激光脉冲的累加结果.

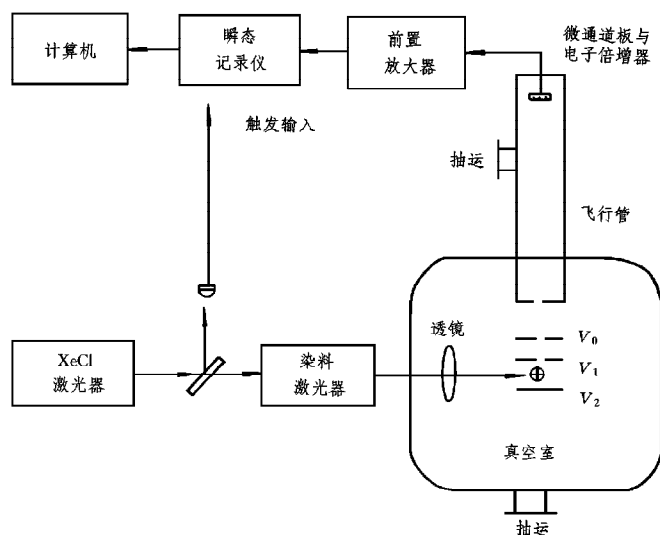


图 1 实验装置示意图

在光路中加入不同数目的衰减片, 改变进入电离区的激光强度, 从而确定在某个固定波长处, MPI 离子强度与激光强度的依赖关系. 此时信号进行了 100 次平均. 通过调节样品进气速度, 改变真空反应室气压进行实验, 可得到 MPI 所产生的各离子的压强指数.

3 实验结果与分析

使用激光染料香豆素-1 及香豆素-102 进行 CH_3I 的 MPI-MS 实验中, 出现离子信号的波长扫描范围在 453.4—489.6 nm. 图 2 是 CH_3I 的 MPI 离子谱, 它是将激光染料香豆素-1 波段及香豆素-102 波段在 470.0 nm 处相衔接的结果, 箭头所指段为香豆素-102 段. 由于在香豆素-102 波段中没出现 CH_2^+ , 故该段缺.

由图 2 可看出: 在整个波段一直有很强的 I^+ 离子信号, 次强的 CH_3^+ 离子信号和微弱的 CH_2^+ 离子信号. 随着波长减小, 单光子能量增加, 碎片离子 I^+ 和 CH_3^+ 与母体离子 CH_3I^+ 强度的相对比值增大. 整个波段几乎全有 CH_3I^+ 离子信号出现.

本实验是在分子束条件下进行的, 图 3 为 CH_3I 分子 MPI 离子强度与压强依赖关系.

CH₃I⁺ 离子, CH₃⁺ 离子, CH₂⁺ 离子, I⁺ 离子的气压指数均小于 1, 所以可忽略分子间碰撞, 由此可知图 2 中的母体离子 CH₃I⁺ 不是碎片离子碰撞产生的, 而是由母体分子电离产生. CH₃I 分子的电离势为 76970 cm⁻¹ [5], 本实验单光子能量为 20425—22056 cm⁻¹, 所以形成 CH₃I⁺ 离子需四个光子的能量.

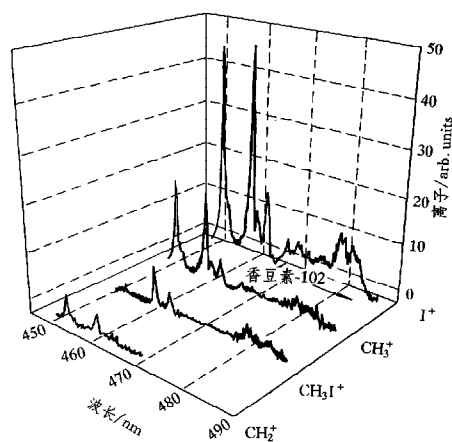


图 2 CH₃I MPI 离子谱

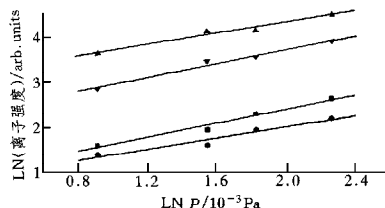


图 3 CH₃I MPI 离子强度与压强依赖关系

▲为 I⁺ $n=0.62$; ▼为 CH₃⁺ $n=0.78$;
■为 CH₃I⁺ $n=0.78$; ●为 CH₂⁺ $n=0.62$

实验中双光子能量为 40850—44111 cm⁻¹, 落在 A 带的高频区域 [5], 三光子能量为 61275—66167 cm⁻¹, 落在 (5p π , 6p) 里德伯态高频区域 [5].

CH₃I 分子的 A 带是一个连续带 [5,8], 在 32500 cm⁻¹ 附近开始. A 带激励态的离解速率远大于上抽运速率 [5], 处在该态的 CH₃I 分子很容易碎裂成中性碎片 I 或 I^{*} 及 CH₃.

CH₃I 分子若吸收双光子能量大部分跃迁到的是 2A₁ 态区域 [9], 大量实验事实表明跃迁到 A 带 2A₁ 态的 CH₃I 分子均解离成中性碎片.

(5p π , 6p) 里德伯态起始端约在 58000 cm⁻¹ [5], 5p π^3 6p¹ 在自旋-轨道耦合作用下, 产生 16 个分量, 其中 4 个具有 A₂ 对称性, 为双光子允许单光子禁戒跃迁态, 其他 12 个具有 A₁ 或 E 对称性, 为单双光子允许跃迁态. (5p π , 6p) 里德伯态起始端为 A₂ 对称, 从 59003 cm⁻¹ 后为其他 12 个分量区域 [5]. 而我们实验波段三光子能量落在 (5p π , 6p) 里德伯态高频端, 为跃迁允许区. 该里德伯态寿命比较长, 处于该能级粒子解离速率小于上抽运速率, 它进一步吸收光子电离解离形成其他碎片离子.

由图 2 可看出, CH₃I 分子在整个波长范围内的 MPI 各离子具有相同的谱结构. 如果 I⁺ 离子及 CH₃⁺ 离子来源于 CH₃I 分子双光子共振激发到 A 带后解离及中性碎片的再电离, 它们应有自己的谱特征, 而不应与母体离子具有完全相同的谱特征. 表明 CH₃I 分子 MPI 经历的是 (5p π , 6p) 里德伯态三光子共振激发的 (3+1) 过程. 表 1 进一步对 CH₃I 分子 MPI 的 5p π →6p 振动结构进行了归属.

CH₃I 分子吸收三光子跃迁到 (5p π , 6p) 里德伯态的高频端后再吸收一个光子的能量形成 CH₃I⁺ 离子. 分子离子 CH₃I⁺ 基电子态 $\tilde{X}$ 态, 在自旋-轨道相互作用下分裂为

表 1 CH_3I 分子 MPI 的 $5p\pi \rightarrow 6p$ 振动结构的归属

3-光子频率/ cm^{-1}	归属 ^{a)}
61665	$1_0^1 + 2_0^1$
61843	$1_0^1 + 6_0^2$
62202	$2_0^1 + 4_0^1$ 或 $1_0^1 + 2_0^1 + 3_0^1$
62565	$1_0^1 + 5_0^1 + 6_0^1$
63052	$4_0^1 + 5_0^1 + 6_0^1$ 或 $2_0^2 + 4_0^1$
63224	$2_0^1 + 4_0^1 + 6_0^2$
63331	$2_0^1 + 4_0^1 + 5_0^1$
63667	$4_0^1 + 5_0^1 + 6_0^2$
64336	$1_0^2 + 5_0^1$
64613	$1_0^2 + 2_0^1 + 6_0^1$
64808	$1_0^2 + 3_0^1 + 5_0^1$
65617	$1_0^2 + 5_0^2$
65761	$3_0^1 + 4_0^2 + 5_0^1$
65833	$4_0^2 + 5_0^1 + 6_0^1$

a) 振动频率参见文献[14].

的三光子共振激发和激发态的电离均已出现饱和. 另外对于 CH_3^+ , I^+ 离子, 若它们来源于 CH_3I 分子吸收双光子共振到 A 带后的中性碎片电离模式, 由于基态 I 的电离势为 84340 cm^{-1} [10], 激励态 $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ 能级为 7603.15 cm^{-1} [10], CH_3 自由基电离势为 79392 cm^{-1} [11], 故无论是形成 I^+ 离子还是 CH_3^+ 离子均至少需再吸收四个光子能量, 所以在低激光功率下 I^+ 离子和 CH_3^+ 离子的光强指数至少应为 6. 而实验所测的光强指数却在 2 附近, 我们所用的光强 ($I \sim 10^{29} \text{ h}\nu \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 不足以产生如此大的饱和效应, 故此也可确定 CH_3I 分子吸收双光子共振到 A 带后的中性碎片电离模式可能性不大. 双光子跃迁截面 σ_2 通常为 $10^{-48} \sim 10^{-57} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$, 三光子跃迁截面 σ_3 通常为 $10^{-78} \sim 10^{-87} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$ [13]. 本实验激光强度 $I \sim 10^{29} \text{ h}\nu \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 激光脉冲时间 $\Delta t = 10^{-8} \text{ s}$, 当跃迁概率 $\sigma I^n \Delta t \geq 1$ 时,

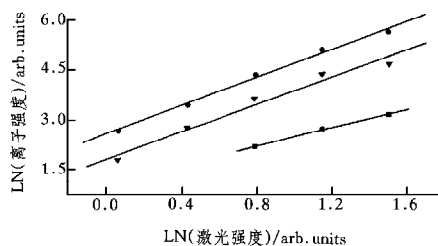


图 4 CH_3I MPI 离子强度与激光强度依赖关系
 ●为 I^+ $n=2.14$; ▼为 CH_3^+ $n=2.08$; ■为 CH_3I^+ $n=1.43$

$\tilde{\text{X}}^2\text{E}_{3/2}$ 和 $\tilde{\text{X}}^2\text{E}_{1/2}$, 它们对应的能级值分别为 9.538 和 10.165 eV [1]. 实验产生的 CH_3I^+ 离子位于 $\tilde{\text{X}}^2\text{E}_{1/2}$ 态, 母体离子再继续吸收一个光子的能量上抽运至 $\tilde{\text{B}}^2\text{E}_{3/2}$ 态, 其中部分 $\tilde{\text{B}}^2\text{E}_{3/2}$ 态 CH_3I^+ 离子离解成 CH_3 自由基和 I^+ 离子 [12], 另一部分则弛豫至 $\tilde{\text{A}}^2\text{E}_{1/2}$ 态后解离成 I 原子和 CH_3^+ 离子. C^+ 离子、 CH^+ 离子、 CH_2^+ 离子分别来源于 CH_3^+ 离子脱氧过程.

由于形成 CH_3I^+ 离子需四个光子的能量, 在低激光强度下母体离子 CH_3I^+ 的光强指数应为 4, 而由离子信号强度与激光强度依赖关系的 log-log 关系图 (图 4) 知, 实验中母体离子 CH_3I^+ 的光强指数接近于 1.5, CH_3^+ , I^+

光强指数均在 2 附近. 表明 CH_3I 分子

即可认为光吸收已达饱和, 当 $\sigma I^n \Delta t \ll 1$ 时光吸收不饱和 [13]. 由图 4 知, CH_3I 分子吸收三光子跃迁到 ($5p\pi, 6p$) 里德伯态这一步光吸收已饱和, 该步跃迁概率 $\sigma_3 I^3 \Delta t \geq 1$, 所以 CH_3I 分子三光子跃迁截面 σ_3 应 $\geq 10^{-79} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$. 由于在该波段存在吸收三光子与双光子的竞争, 要使 CH_3I 分子吸收双光子的概率小于三光子的概率, 双光子跃迁截面 $\sigma_2 < 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$. 由此可知 CH_3I 分子吸收三光子跃迁到 ($5p\pi, 6p$) 里德伯态高频端吸收截面 $\sigma_3 \geq 10^{-79} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$, 吸收双光子跃迁至 A 带的高频端的吸收截面 $\sigma_2 < 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$.

4 结 论

在染料激光 440—510 nm 波长范围内, CH₃I 分子吸收三光子激光的能量跃迁到 (5p π , 6p) 里德伯态的高频端后再吸收一个光子的能量形成 CH₃I⁺ 离子. 碎片离子 I⁺ 来源于母体离子 CH₃I⁺ 继续吸收一个光子的能量上抽运至 $\tilde{B}^2E_{3/2}$ 态后再离解, CH₃⁺ 离子来源于 $\tilde{B}^2E_{3/2}$ 态 CH₃I⁺ 离子弛豫至 $\tilde{A}^2E_{1/2}$ 态后的解离. 通过对光强指数的分析我们估算出 CH₃I 分子吸收三光子跃迁到 (5p π , 6p) 里德伯态高频端吸收截面 $\sigma_3 \geq 10^{-79} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$, 吸收双光子跃迁至 A 带的高频端的吸收截面 $\sigma_2 < 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$.

- [1] D. H. Parker, R. Pandolfi, P. R. Stannard *et al.*, *Chem. Phys.*, **45**(1980), 27.
- [2] Y. Jiang, M. R. Giorgi-Arnazzi, R. B. Bernstein, *Chem. Phys.*, **106**(1986), 171.
- [3] L. R. Khundkar, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **142**(1987), 426.
- [4] J. Danon, H. Zacharias, H. Rottke, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 2399.
- [5] A. Gedanken, M. B. Robin, Y. Yafet, *J. Chem. Phys.*, **76**(1982), 4798.
- [6] K. Tsukiyama, B. Katz, R. Bersohn, *Chem. Phys. Lett.*, **124**(1986), 309.
- [7] J. F. Black, I. Powis, *Chem. Phys.*, **148**(1988), 479.
- [8] Han Jingcheng, Guan Yifu, Liu Songhao, *Acta Optica Sinica.*, **6**(1986), 655 (in Chinese).
- [9] Y. Amatatsu, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **94**(1991), 4858.
- [10] C. E. Moore, Atomic Energy Levels, U. S. Government Printing Office, Vol. III (1971).
- [11] S. W. North, D. A. Blank, P. M. Chu *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **102**(1995), 792.
- [12] M. Kawasaki, H. J. Sato, *Chem. Phys.*, **87**(1987), 5739.
- [13] M. B. Robin, Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Vol. I Academic Press, New York, (1974), pp. 252—256.
- [14] S. Felps, P. Hochmann, P. Brint *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **59**(1976), 355.

MECHANISM OF MULTIPHOTON IONIZATION OF CH₃I IN THE 440—510 nm REGION*

ZHANG LIAN-DI ZHANG BIN FANG LI WEI JIE
GUO WEN-YUE ZHANG SHU-DONG CAI JI-YE

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031)

(Received 4 January 1998)

ABSTRACT

The multiphoton ionization spectrum of methyl iodide is studied in the 440—510 nm region. Three-photon is just resonant with the high-frequency tail of the (5p π , 6p) Rydberg state of methyl iodide. Then the excited methyl iodide continually absorbs another photon to be ionized and dissociated into fragment ions.

PACC: 3380E; 3380K; 3520X

* Project Supported by the National Natural Science Foundation of China under the Grant No. 29573126.