

# 在 532 nm 激光作用下 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ 的多光子离解过程质谱研究 \*

张柏林 魏 杰 章莲蒂 姜芸芸 夏柱红 张 冰

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

蔡继业

( 暨南大学化学系 广州 510632 )

**摘 要** 报道了碘代正丁烷分子在 532 nm 激光作用下的多光子电离 (MPI) 质谱 (MS) 研究结果。(1) 碎片离子主要由离子离解阶梯模式产生; 波长不仅影响碘代正丁烷分子碎片离子产生模式, 同时还影响其碎片离子的碎裂程度。(2) 激光强度一般只影响分子离子及碎片离子的碎裂程度。(3) 分析了碎片离子产生的主要途径, 并且观察到了  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  离子, 这说明理论推测的过程  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{CH}_2\text{I}$  是存在的。

**关键词** 多光子电离, 碘代正丁烷, 飞行时间质谱

## 1 引 言

多光子过程是光物理与光化学很感兴趣的研究内容之一<sup>[1,2]</sup>。多光子电离质谱与电子轰击质谱相比具有明显的优势, 在一个激光脉冲时间内, 母体离子可以继续吸收光子离解成碎片离子, 而碎片离子又可吸收光子进一步离解或电离。本文用 532 nm 激光作用于碘代正丁烷分子 ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ ), 对其多光子电离、离解飞行时间质谱进行了研究。

## 2 实 验

本文实验采用分子束技术加飞行时间质谱仪探测产物离子。实验装置由激光光源, 分子束装置, 信号探测和数据采集系统三部分组成, 更详细的说明见参考文献 [3]。YAG 激光器由一级振荡器加一级放大组成, 用 KDP 晶体作 Q 开关产生 1.06  $\mu\text{m}$  的 YAG 调 Q 激光, 再经 KTP 晶体倍频后产生 532 nm 激光用作本实验用激光光源。激光脉冲宽度为 12 ns, 重复率为 2 Hz。激光单脉冲能量为 24 mJ。能量的改变通过在光路中加不同数目的中性衰减片来实现。激光束由焦距为 70 mm 的石英透镜聚焦, 在飞行时间质谱仪的离子引出电场中间与样品扩散束垂直交叉。液体样品蒸汽通过针阀控制的玻璃细管喷入高真空反应室。真空室未进气时的压强为  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa, 进气后的压强为  $6.1 \times 10^{-3}$  Pa。排斥电压为 150 V, 加速电压为 1400 V。电离产生的阳离子在排斥电场和加速电场作用下, 进入自由漂移区, 由微通道板和电子倍增器收集放

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-09-22; 修改日期: 1998-12-02

大后的离子信号, 其采集和处理由前置放大器, 瞬态记录仪 (中国科技大学快电子学实验室研制) 和计算机完成, 实验中使用的采样频率为 100 MHz. 离子飞行时间转化为质荷比 ( $m/z$ ) 时, 转换系数由 CS<sub>2</sub> 多光子电离产生的两种离子 C<sup>+</sup> ( $m/z = 12$ ) 和 CS<sup>+</sup> ( $m/z = 44$ ) 标定.

### 3 实验结果和讨论

碘代正丁烷的分子式为 n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I, 结构式为 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>I. 图 1 为分子在不同激光能量作用下, 各种碎片离子相对强度的变化曲线. 由图可看出, 随着激光能量的增加, 各种离子 (同一

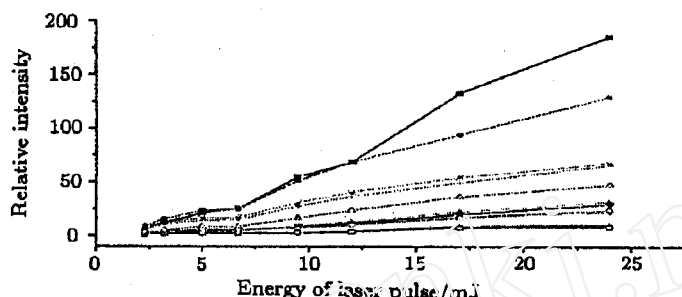


Fig.1 The relation between the intensity of ions and the energy of laser pulse

能量坐标下, 从上往下的离子依次为 H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, I<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 的相对强度基本上都呈增大的趋势. 这说明, 分子的碎裂模式并没有随着激光能量的变化而变化, 激光强度只影响着碎裂程度 (同种离子碎裂的百分数的多少). 图 2 是在激光脉冲能量为 17 mJ 时的质谱图, 从图中可以看出, 在 532 nm 的激光作用下, 碘代正丁烷 MPID 产生的各种碎片离子质荷比为  $m/z = 1, 12, 26, 27, 29, 57, 127, 13, 15, 24, 39, 41, 43$  等, 分别对应 H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, I<sup>+</sup>, CH<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 等. 通过和 355 nm 激光作用下的质谱<sup>[4]</sup> 相比可知, 碎片的种类基本相同, 但相对强度不同, 这说明

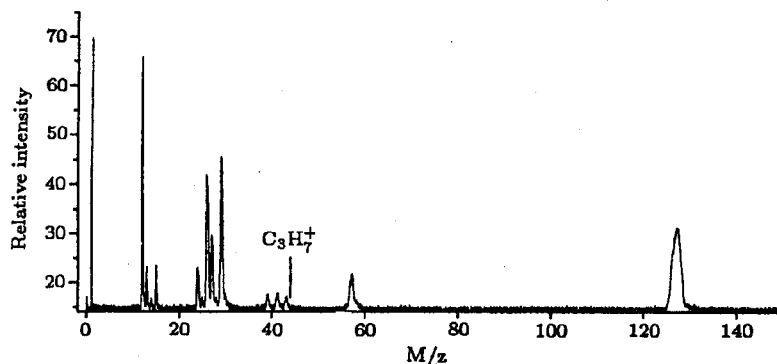


Fig.2 MPI patterns for n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I observed at 532 nm

激光波长会影响碎片离子的碎裂程度; 而和 248.5 nm 的激光作用下的质谱<sup>[4]</sup> 比较可知, 不但碎片离子相对强度不同, 而且碎片离子的种类也不相同, 这就预示着波长还影响碎片离子的碎裂模式. 表 1 是在不同能量下各种碎片离子占总离子数的百分比, 其中 [R<sup>+</sup>] 代表总的离子数. 由表 1 可以看出, 随着激光能量的增加, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 等离子所占百分比明显减少; 而 H<sup>+</sup> 离子则显著增加. 其他离子增加或减少的百分比不甚显著. 并且在每一次激光脉冲的作用下, H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> 等离子所占百分比都较大, 这就意味着产生这几种碎

表 1 离子百分比与激光能量之间的关系

| 百分比<br>能量 | [H <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [C <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [CH <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [C <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] | [I <sup>+</sup> ]<br>/[R <sup>+</sup> ] |
|-----------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 2.3(mJ)   | 11.1%                                   | 18.2%                                   | 3.5%                                     | 3.9%                                                  | 4.5%                                                 | 13.6%                                                               | 8.7%                                                                | 16.0%                                                               | 3.0%                                                                | 3.1%                                                                | 2.5%                                                                | 6.3%                                                                | 5.4%                                    |
| 3.2(mJ)   | 14.4%                                   | 18.8%                                   | 3.7%                                     | 4.3%                                                  | 4.1%                                                 | 12.9%                                                               | 8.5%                                                                | 14.7%                                                               | 2.4%                                                                | 2.4%                                                                | 2.2%                                                                | 5.1%                                                                | 6.3%                                    |
| 5.0(mJ)   | 17.7%                                   | 19.7%                                   | 3.2%                                     | 4.1%                                                  | 4.2%                                                 | 11.9%                                                               | 7.8%                                                                | 13.9%                                                               | 1.9%                                                                | 1.9%                                                                | 1.7%                                                                | 4.9%                                                                | 7.3%                                    |
| 6.7(mJ)   | 19.7%                                   | 19.3%                                   | 3.3%                                     | 4.0%                                                  | 3.9%                                                 | 11.8%                                                               | 7.5%                                                                | 13.4%                                                               | 2.2%                                                                | 1.9%                                                                | 1.8%                                                                | 4.5%                                                                | 6.6%                                    |
| 9.5(mJ)   | 23.4%                                   | 21.8%                                   | 3.6%                                     | 3.6%                                                  | 3.4%                                                 | 11.6%                                                               | 6.3%                                                                | 13.1%                                                               | 1.1%                                                                | 1.3%                                                                | 1.0%                                                                | 2.9%                                                                | 7.0%                                    |
| 12(mJ)    | 26.1%                                   | 20.8%                                   | 3.9%                                     | 3.5%                                                  | 3.2%                                                 | 11.1%                                                               | 5.6%                                                                | 12.2%                                                               | 1.2%                                                                | 1.3%                                                                | 1.0%                                                                | 3.0%                                                                | 7.0%                                    |
| 17(mJ)    | 26.9%                                   | 19.0%                                   | 4.5%                                     | 4.0%                                                  | 3.4%                                                 | 10.0%                                                               | 5.5%                                                                | 10.9%                                                               | 1.6%                                                                | 1.8%                                                                | 1.5%                                                                | 3.4%                                                                | 7.3%                                    |
| 24(mJ)    | 27.9%                                   | 19.5%                                   | 4.8%                                     | 4.4%                                                  | 3.3%                                                 | 9.8%                                                                | 5.4%                                                                | 10.2%                                                               | 2.7%                                                                | 1.6%                                                                | 1.2%                                                                | 2.1%                                                                | 7.1%                                    |

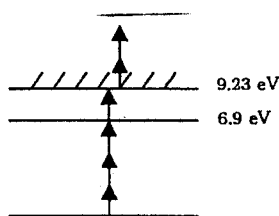
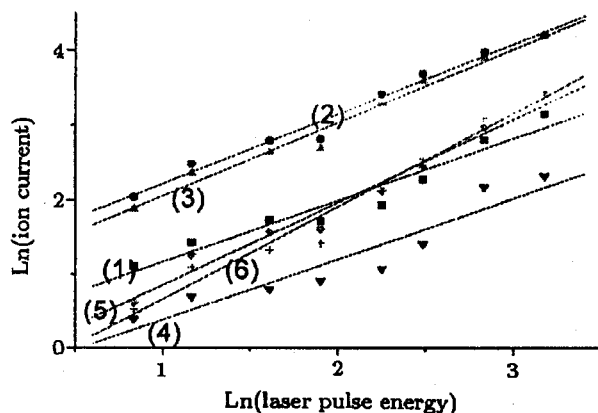


Fig.3 Process of dissociation

片离子的碎裂途径是主要的。又由于 532 nm 激光的单光子能量为 2.33 eV, 而 n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I 的 B 带的吸收频率在 6.9 eV 左右<sup>[5]</sup>, 分子的电离势为 9.23 eV<sup>[6]</sup>, 并且 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 离子的出现势为 11 eV 左右, 因此我们认为分子的多光子电离过程为: 分子首先吸收 3 个光子与分子 B 带共振发生共振吸收, 然后继续吸收 1 个光子的能量达到分子的电离势使其成为分子离子 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I<sup>+</sup>, 但我们没有观察到分子离子, 由于此时超过 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 离子的出现势不多, 于是我们就假定分子离子继续吸收 1 个光子以上从而达到并超过 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 离子的出现势, 从而使得分子离子迅速离解成 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 离子和碘 (离解过程示意如图 3) 以致分子离子很难观察到, 这从文献 [4] 中得到证实。我们还注意到碳氢离子 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 所占比例一直较大。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 的表观势为 11.7 eV<sup>[4]</sup>, 恰好 5 光子的能量为 11.65 eV, 至此, 我们认为分子离子离解成 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 离子, 此离子再进一步离解成 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子 (此离子的出现势为 13.6 eV), C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> 再进一步离解成 C<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 离子。为了更好的分析碎裂途径, 我们做了 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I 的光强指数图 (图 4), 图 4 列出了部分离子的光强指数, 光强指数拟合的结果是, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 离子

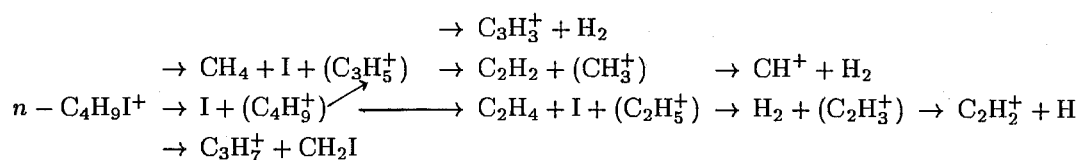
Fig.4 Log-log plots of ion current vs. pulsed laser energies at  $\lambda = 532$  nm (a) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I;

- (1) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>  $n = 0.83$ ; (2) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>  $n = 0.93$ ; (3) C<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>  $n = 0.98$ ;  
(4) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>  $n = 0.82$ ; (5) CH<sub>3</sub><sup>+</sup>  $n = 1.11$ ; (6) CH<sup>+</sup>  $n = 1.25$

的光强指数为 0.81, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 的光强指数为 0.83, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 离子的光强指数为 0.82, 因此它们的产生级别可以认为是相同的, 而 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 是从母体离子产生的, 故可认为 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 离子和 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 离子

也是从母体离子产生的。特别提出的是, 在 355 nm 激光及 248.5 nm 激光作用下都没有观察到 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 离子的出现<sup>[4]</sup>, 而理论计算结果<sup>[8]</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 离子是应该存在的, 因此我们认为过程, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I → C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> + CH<sub>2</sub>I 确实存在。通过以上对实验结果的分析与讨论, 并参考文献 [4,7,8], 我们得出分子碎片离子主要经过离子离解阶梯模式产生, 画出主要碎片离子产生的路径如下:

碘代正丁烷的主要碎裂模式



## 4 结 论

(1) 激光波长不仅影响离子的碎裂模式, 而且还影响碎裂程度; (2) 一般情况下, 能量只影响离子的碎裂程度; (3) 在 532 nm 的激光作用下, 离子碎片主要由离子离解阶梯模式产生; (4) 碘代正丁烷分子主要的多光子电离、离解过程为 3 光子共振, 4 光子电离, 5 光子以上离解, 即为 (3+1+n)(n ≥ 1) 多光子离解过程。 (5) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 离子确实可从母体离子产生, 即过程 n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I → C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> + CH<sub>2</sub>I 是存在的。

## 参 考 文 献

- 1 Gedanken A, Robin M B, Kuebler N A. Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organometallic systems. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86(21): 4096~4107
- 2 Vaidal V *et al.* spectroscopic probe of intramolecular predissociation, dynamic in clusters. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93(1): 513~519
- 3 章莲蒂等. CH<sub>3</sub>I 在 532 nm 及 455.5 nm 激光作用多光子电离研究. 量子电子学报, 1998, 15(3), 293~296
- 4 Kuhldwind H, Neusser H J, Schlag E W. Laser multiphoton dissociation of Alkyl cations: 2 structure-specific fragmentation patterns of isomeric alkyl cations produced from their iodides. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 5600~5606
- 5 Robin M B. *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*. New York: Academic Press, 1974, I, Chapter III. B
- 6 Kimura K, Katsumata S *et al.* *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*. Tokyo: Japan Scientific Societies Press, 1981.
- 7 Kuhlewind H, Neusser H J, Schlag E W. Laser multiphoton dissociation of alkyl cations: 1. fragmentation mechanism of homologous alkyl cations produced from their iodides. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89(26): 5593~5599
- 8 Silberstein J, Ohmichi N, Levine R D. The dominant fragmentation pathways in multiphoton ionization of alkyl iodides. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89: 5606~5612

# The Study of Multiphoton Ionization and Dissociation Processes of n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I by 532 nm Laser

Zhang Bailin Wei Jie Zhang Liandi  
Jiang Yunnyun Xia Zhuhong Zhang Bing

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

Cai Jiye

( The Chemistry Department, Jinan University Guangzhou 510632 )

**Abstract** The study of multiphoton ionization mass spectrum of n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I by 532 nm laser was reported. (1) Most of ion fragments are produced by ion-fragment dissociation staircase; The laser wavelength has effects not only on the fragment modes of ions but on the fragment degree of ion fragments. (2) The laser intensity only affects the fragment degree of molecule ion and ion fragments. (3) The main channels about production of ions are analyzed; The appearance of C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> testify the process of n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I → C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> + CH<sub>2</sub>I.

**Key words** multiphoton ionization, n-butyl iodide, time-of-flight mass spectrum

张柏林 男, 25 岁. 现为中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放实验室硕士, 主要从事多光子电离和分子反应动力学研究.