

1003 - 7713/2001/02 - 0135 - 6

243 ~ 263 nm CH_3COCH_3 的多光子电离研究 *

张立敏 **, 陈鹤珍, 陈 军, 徐海峰, 戴静华, 刘世林, 马兴孝
(中国科学院选键化学开放实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 在 243 ~ 263 nm 紫外光波段通过质量选择光电离激发谱研究了丙酮 (CH_3COCH_3) 的光化学反应通道。分析母体离子 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 和碎片离子 CH_3CO^+ 、 CH_3^+ 的光电离激发谱和质谱峰宽可以知道: 此光波段丙酮分子的光化学反应主要包括了丙酮分子经由 (S_1, T_1) 中间态产生母体离子的 (1+1) 双光子电离通道, 母体离子进一步解离产生碎片离子 CH_3^+ 的“光电离 - 光解离”通道和丙酮分子经由 (S_1, T_1) 中间态解离成中性自由基碎片 CH_3CO 后再进一步被双光子电离的“光解离 - 光电离”通道。由母体离子光电离激发谱双光子阈值波长 (255.67 nm) 给出的丙酮电离势 (IP) 为 (9.696 ± 0.004) eV。

关键词: CH_3COCH_3 ; 光电离 - 光解离; 质谱

中图分类号: O644.18, O433.5⁺4 **文献标识码:** A

1 引 言

丙酮离子的解离已研究得较详细^[1-5]。Cant 用光电子、光离子符合 (PIPECO) 技术^[1], 在赋予丙酮离子约 10 eV 初始内能下研究了丙酮离子解离后产物的平动能分布, 以及各离子的分支比; 并在超过丙酮电离阈值约 5 eV 时, 由 CH_3CO^+ 平动能的突然变化得到其产生通道改变的结论。Powis 用同种方法观察到母体离子解离后同时生成 CH_3CO^+ 和 CH_3^+ ^[4], 但在超过阈值约 5 eV 时并没有观察到 CH_3CO^+ 通道的改变。Bombach 用电离技术测量了丙酮的解离效率^[5], 并用时间飞行质谱观察到 CH_3CO^+ 线形和峰宽的改变, 提出了 CH_3CO^+ 的产生通道随电离能的变化而改变的结论。Trott 用丙酮的电离效率曲线获得了丙酮和乙酰基的电离势^[3]。

到目前为止, 尚未见到丙酮 (CH_3COCH_3) 在 243 ~ 263 nm 的多光子电离研究的报道。对于丙酮的多光子电离研究, 以前的文献集中于 302 ~ 332 nm 对丙酮 (S_1, T_1) 态的光谱研究以及几个定波长上的研究。比如 1984 年 Baba 用 193 和 248 nm 的激光激发丙酮得到丙酮离子及其碎片离子的 MPI 谱^[6], 从而分析其在这两个波长上的光解机理; 1999 年 Majumder 使用 355 nm 的光, 用多光子电离和时间飞行质谱技术对丙酮及其碎片离子的平动能和丙酮的解离、电离进行了研究^[7]。本文报道了 243 ~ 263 nm 波段, 用质量选择光电离质谱和激发光谱对丙酮 (CH_3COCH_3) 的光解离和光电离通道进行的研究, 并用此方法获得丙酮的电离势。

2 实验部分

实验所用光源是型号为 GCR - 170 的 YAG 激光泵浦的 C500 染料光倍频后的紫外激光, 脉

* 国家自然科学基金资助项目 (29773043) 和国家 95 攀登计划“分子反应动态学和原子分子激发态”资助项目。

** 通讯联系人, Email: lmzha@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000 - 06 - 08; 修回日期: 2000 - 09 - 27。

宽 8 ns, 线宽 0.04 cm^{-1} , 单脉冲能量约为 5 mJ。

真空系统是超音速射流冷却系统。系统分为束源室和反应室两部分, 中间用 Skimmer (直径 3 mm) 隔开, 系统的两室各有一个抽速为 1500 L/s 的涡轮分子泵维持 $10 \mu\text{Pa}$ 的背景真空。喷嘴采用的是美国 Newport 公司的脉冲喷嘴, 其喉道直径是 0.5 mm。总压力为 304 kPa 的丙酮和 Ar 的混合气 (压力比约为 1100) 通过脉冲喷嘴和 Skimmer 后进入反应室的光电离区, 反应室的动态真空背景压力为 1 mPa。

可调谐的 UV 激光经 $f = 60 \text{ cm}$ 的聚焦透镜进入电离区并垂直交叉于分子束。光电离产生的离子由电场引出和加速后由一对微通道板 (MCP) 接受。所使用的时间飞行质谱仪 (TOF) 为加速场带有二次离子聚焦效应 (离子透镜) 飞行距离 22 cm 的飞行管。在所关心的质量范围内, 质谱分辨率优于 150。由微通道板引出的离子信号经放大后送入 Boxcar, 最后送入计算机进行处理。

3 结果分析

图 1 是在 243 ~ 263 nm 的 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 、 CH_3CO^+ 和 CH_3^+ 的质量选择光电离激发谱, 同时也给出了激光强度随波长的变化。图 2 给出了 249.5 nm 处 CH_3COCH^+ 和 CH_3^+ 、256.5 nm 处 CH_3CO^+ 信号强度相对于激发光强的对数关系曲线。图 3 给出了 245.0、255.5 和 262.0 nm 处用数字存储示波器多次平均采集的丙酮多光子电离的时间飞行 (TOF) 质谱。由图 3 测得 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 、 CH_3CO^+ 和 CH_3^+ 的质谱峰宽分别约为 100、140 和 70 ns。

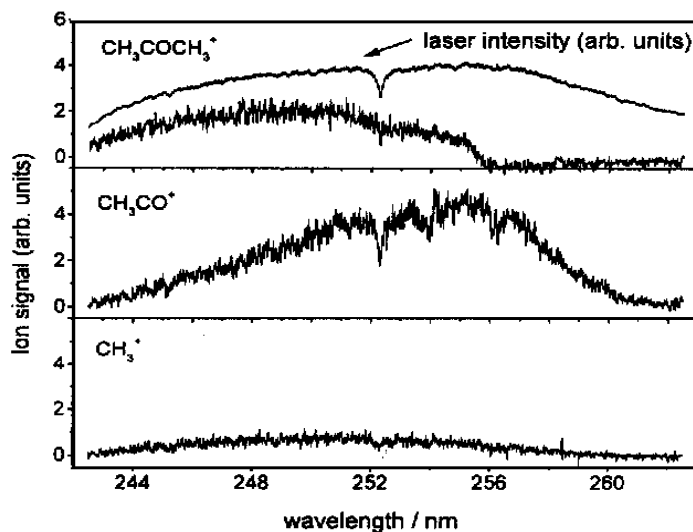


图 1 243 ~ 263 nm $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 、 CH_3CO^+ 和 CH_3^+ 的光激发谱 (在谱的上方给出了激光强度随波长的变化)

Fig. 1 Excitation spectra of $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$, CH_3CO^+ and CH_3^+ in the range 243 ~ 263 nm (The laser intensity is superimposed on the spectrum for reference)

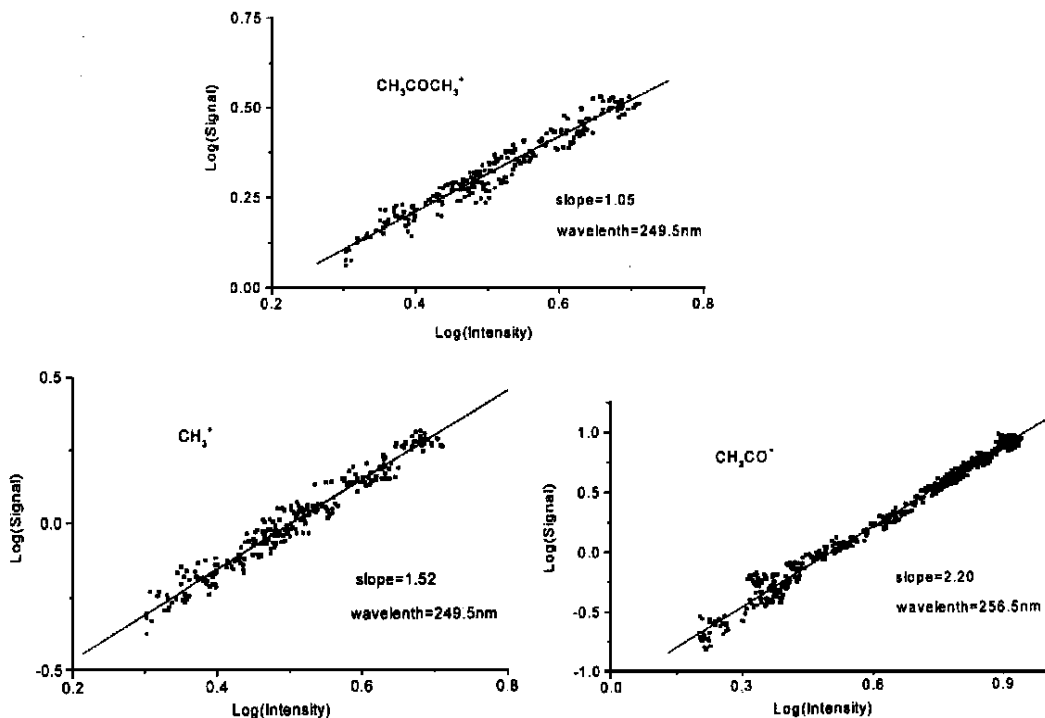
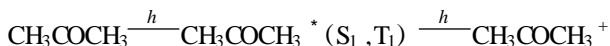


图 2 249.5 nm CH₃COCH⁺和 CH₃⁺、256.5 nm CH₃CO⁺信号强度与激发光强的双对数关系曲线

Fig. 2 Dependence of ionization signal on laser intensity in double logarithmic form at 249.5nm for CH₃COCH₃⁺ and CH₃⁺, at 256.5nm for CH₃CO⁺, respectively.

从图 1 母体离子的光电离激发谱中可以看到,当波长大于 255.67 nm 时,基本上看不到 CH₃COCH₃⁺ 信号;而波长一旦小于 255.67 nm,母体离子信号便很快增加。考虑到文献^[3,8]用光电离技术或质谱技术给出的丙酮的电离势 (*IP*) 分别为(9.694 ±0.006)和 9.70 eV,能量上大致相当于该波长处的双光子能量。如果我们将 255.67 nm 理解为丙酮双光子电离的起点,那么图 1 提供的 *IP* 为(9.696 ±0.004) eV。把 λ = 255.67 nm 处称为“转折点”。由激发谱呈现的特征,加上光强指数和时间飞行质谱提供的信息,对丙酮的光化学通道解释如下:

(a). CH₃COCH₃⁺ 的产生 一个 243 ~ 263 nm 的光子可以激发丙酮到 (S₁, T₁) 预解离态^[9,10]。因此,当 λ < 255.67 nm 时,母体离子 CH₃COCH₃⁺ 的产生可归纳为经由 (S₁, T₁) 中间态的 (1 + 1) 过程,即



在这段区域丙酮分子的 (1 + 1) 光电离可以和从 (S₁, T₁) 中间态的解离过程相竞争,正如图 1 中在 λ < 255.67 nm 区域出现的母体离子信号所示。当 λ > 255.67 nm 时,两光子的能量够不上丙酮的电离限,母体离子的产生至少是一个经由激发态 CH₃COCH₃^{*} (S₁, T₁) 的 (1 + 2) 三光子过程。如果到达激发态 CH₃COCH₃^{*} (S₁, T₁) 后的双光子电离速率难以同解离速率竞争,则激发态分子的解离占主导地位。在我们的谱中几乎看不到母体离子的信号,说明激发态分子的双光子电离速率几乎不能和预解离速率相竞争。图 2 中 CH₃COCH₃⁺ 的光强指数为 1.05 表明,在我们的实验条件下丙酮 (S₁, T₁) → X 跃迁已接近饱和。

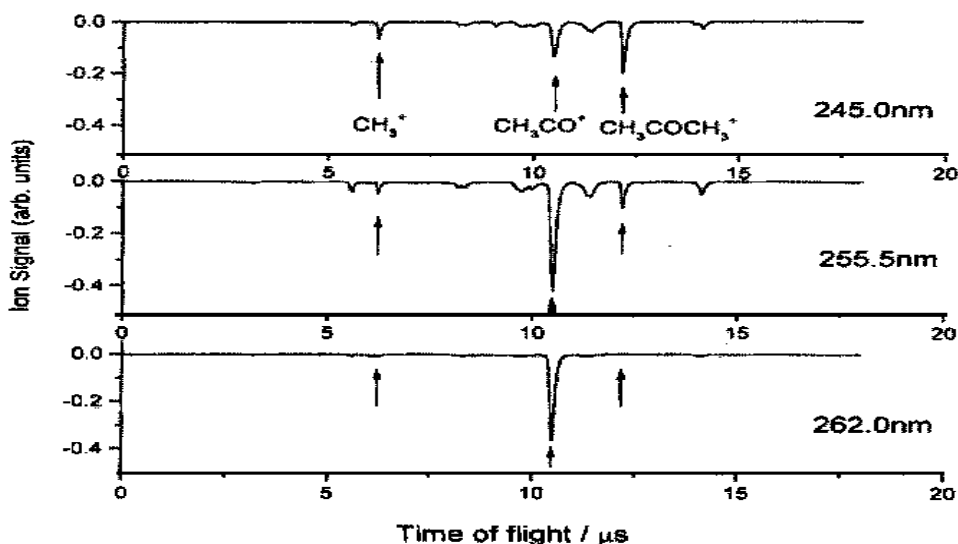
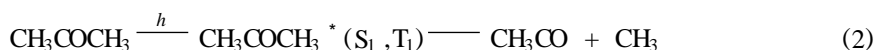
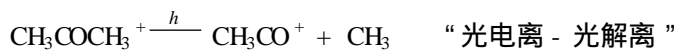
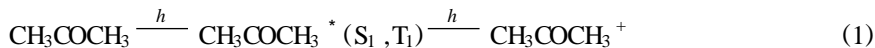


图3 245.0、255.5和262.0 nm处丙酮光电离的时间飞行(TOF)质谱

Fig. 3 TOF (time-of-flight) mass spectrum obtained from the ionization of acetone at 245.0, 255.5 and 262.0 nm, respectively

(b). CH_3CO^+ 可能的产生通道有两个:



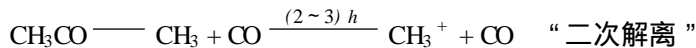
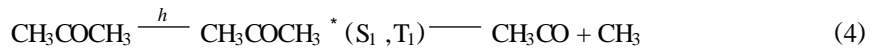
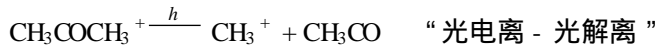
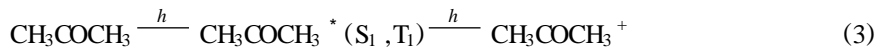
在 $>255.67\text{nm}$ 的区域,我们认为绝大部分 CH_3CO^+ 不是产生于 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 的解离(通道(1)),而是来自于丙酮吸收一个光子到达激发态(S_1, T_1),从这个态解离产生中性的乙酰基 CH_3CO 后再吸收两个光子产生 CH_3CO^+ 的(1+2)“光解离-光电离”过程(通道(2))。 CH_3CO 的电离势为 $6.77\text{eV}^{[12]}$,因此 CH_3CO 需要额外吸收两个光子才能电离。前面已经分析了此波段预解离占绝对优势的理由,另外我们在 256.5nm 处所测 CH_3CO^+ 的光强指数(图2)为2.20也支持这个(1+2)过程。

在 $<255.67\text{nm}$ 的区域,我们认为通道(1)和(2)都产生 CH_3CO^+ 。一部分 CH_3CO^+ 是丙酮经(1+1)过程电离后进一步解离生成的(通道1),图1中 CH_3CO^+ 的激发光谱在“转折点”处强度有下降趋势应是这个通道存在的实验证据。但是,图1中 CH_3CO^+ 信号远大于 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 的信号并且两者具有不同的谱形状,说明激发态的单光子电离速率仍竞争不过预解离速率,“光解离-光电离”(通道(2))应是主要的通道。

已知 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$ 的解离能量是 $3.631\text{eV}^{[9]}$,相当于 341.4nm 的光子能量, $243\sim 263\text{nm}$ 的光激发解离丙酮将会产生约 $1.47\sim 1.14\text{eV}$ 的可资用能,可资用能中的一部分将转化成碎片离子的平动能,这样产生的碎片离子将是相当“热”的,这使我们获得的质谱图

(图 3) 中 CH₃CO⁺ 的峰相对较宽, 也说明大部分 CH₃CO⁺ 是由“解离 - 电离”而来。

(c). CH₃⁺ 可能的产生通道有三种:



从质量选择光激发谱图看, CH₃⁺ 的激发光谱信号几乎是 CH₃COCH₃⁺ 信号的“复制”, 这使我们联想起 CH₃⁺ 来自通道(1)的“光电离 - 光解离”过程, 即丙酮(1 + 1)电离后再吸收一个光子解离产生 CH₃⁺。而我们根据实验提供的信息也可排除另外两种通道: 第一, CH₃CO⁺ 的质谱峰宽约为 140 ns、CH₃⁺ 的质谱峰宽约为 70 ns(图 3)。文献^[7]给出了由 TOF 质谱峰宽计算离子平动能的公式

$$E_{KE} = 3(qE_s)^2(W_{1/2})^2 / (16 \ln 2 m_i)$$

其中, q 、 E_s 、 $W_{1/2}$ 和 m_i 分别为离子电荷、引出场强、质谱峰半高全宽和离子质量。由此可以计算出两碎片离子的平动能之比为 $E_{\text{CH}_3^+} / E_{\text{CH}_3\text{CO}^+} = 0.72$ 。这表明 CH₃⁺ 不大可能来源于“光解离 - 光电离”过程(通道(4))。因为解离产生 CH₃CO 和 CH₃, 两者动量相同, 具有较小质量的 CH₃ 平动能应更大, 对应的离子动能也应更大, 这不是事实。况且如果 CH₃⁺ 来自(1 + 2)“光解离 - 光电离”过程, 由文献[8]给出的 CH₃ 的电离势为 9.843 eV 可知在 249.5 nm 处 CH₃ 需要再吸收 2 个光子才能产生 CH₃⁺, 和本实验条件下测得的 CH₃⁺ 的光强指数 1.52 也不太符合。第二, CH₃⁺ 激发光谱和 CH₃CO⁺ 信号的谱形状很不相同, 这说明大部分 CH₃⁺ 不是由“二次解离”(通道(5))而来的。另外从能量角度看, “二次解离”通道需要的光子数也多于其他两种通道需要的光子数。

文献[11]用 266 nm 光解产生 CH₃ 中性碎片再经由 3p - 2p 0₀⁰ 双光子跃迁(Q 支最大值处)产生 CH₃⁺, 在 50 V/cm 的引出场下获得了约 145 ns 的时间飞行质谱半高全宽, 这表明 266 nm 光解产生 CH₃ 和 CH₃CO 中性碎片确实有较大的平动能, 而和我们在相似的引出场下获得的 CH₃⁺ 的质谱半高全宽(约 70 ns)显著不同。这也从另一方面说明本文观测到的 CH₃⁺ 主要不是来自中性碎片 CH₃ 的电离。

4 结 论

概括以上分析, 可以认为在 243 ~ 263 nm 波段, 丙酮(CH₃COCH₃)的光化学反应主要包括了丙酮分子经由(S₁, T₁)中间预解离态产生母体离子的(1 + 1)双光子电离通道; 母体离子进一步解离产生碎片离子的“光电离 - 光解离”通道和丙酮分子经由(S₁, T₁)中间态解离成中性自由基碎片 CH₃CO, 碎片再进一步被光电离的“光解离 - 光电离”通道。在经由(S₁, T₁)中间态的“光电离 - 光解离”通道和“光解离 - 光电离”通道的竞争中, 后者是占优势的。由母体离子光电离激发谱双光子阈值波长(255.67 nm)给出的丙酮电离势(IP)为(9.696 ± 0.004) eV。

参 考 文 献

- [1] Cant C S T, Danby C J, Eland J H D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1975, **71**: 1015
- [2] Donald M Mintz, Tomas Baer. *International J. Mass Spectrometry and Ion Phys.*, 1977, **25**: 39
- [3] Trott W M, Blais N C, Walters E A. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**: 3150
- [4] Powis I, Danby C J. *International J. Mass Spectrometry and Ion Phys.*, 1979, **32**: 27
- [5] Bombach R, Stadelmann J P, Vogt J. *Chem. Phys.*, 1982, **72**: 259
- [6] Baba M, Shinohara H, Nishi N. *Chem. Phys.*, 1984, **83**: 221
- [7] Majumder C, Jayakumar O D, Mittal J P. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **304**: 61
- [8] Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton. 1966: 609
- [9] North S W, Blank D A, Gezelter J D, Longfellow C A, Lee Y T. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**: 4447
- [10] Haas Y. *Spectrochimica Acta*, 1990, **46A**: 541
- [11] Waits L D, Horwitz R J, Guest J A. *Chem. Phys.*, 1991, **155**: 149
- [12] Owrutsky J C, Baronavski A P. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**: 6652

Study on Photochemical Reaction Channels of Acetone in the Range 243 ~ 263nm^{*}

Zhang Limin^{**}, Chen Huzhen, Chen Jun, Xu Haifeng,
Dai Jinghua, Liu Shilin, Ma Xingxiao

(Laboratory for Bond-selective Chemistry, Chinese Academy of Science, Department of
Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The multi-photon ionization processes of acetone in the range 243 ~ 263nm have been studied using mass-resolved excitation spectra. From the analysis to the excitation spectra and the mass peak widths of $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$, CH_3CO^+ and CH_3^+ , the photochemical reactions of acetone in this range are suggested as follows. The $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ signals in the shorter wavelength range of $< 255.67\text{nm}$ are due to the (1 + 1) photon ionization channels of acetone via (S_1 , T_1) state of acetone. The fragment ion CH_3^+ comes from the dissociation of parent ion $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$. The non-resonance spectral structure of fragment ion CH_3CO^+ comes mainly from the ionization of acetyl (CH_3CO) produced by one-photon dissociation of acetone via (S_1 , T_1) state. We also deduced the IP of $(9.696 \pm 0.004)\text{eV}$ for acetone from the spectra of $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$.

Key words CH_3COCH_3 , Photon ionization - photon dissociation, Mass spectroscopy

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.