

## 呋喃分子多光子电离解离过程的反应通道\*

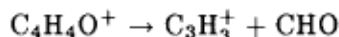
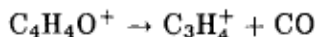
李海洋 白吉玲 沙国河

(中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

关键词: 多光子电离质谱, 统计理论, 单分子反应, 呋喃

### 1 引言

呋喃分子在 450nm 附近的多光子电离实验中<sup>[1]</sup>, 质谱中观察不到母体离子  $C_4H_4O^+$ , 主要碎片离子的相对丰度  $C^+ > C_2^+ \approx CHO^+ \approx C_3H_3^+$ . 这些离子的选质量光谱研究表明它们是呋喃分子先吸收 3+1 个光子电离为母体离子  $C_4H_4O^+$ , 然后  $C_4H_4O^+$  再进一步吸收光子逐步解离产生. 呋喃离子的初级解离过程已比较清楚<sup>[2-4]</sup>, 呋喃离子能量在 1~5eV 之间解离通道是:



这三个平行解离反应可用 RRKM 理论来描述<sup>[4]</sup>. 但是呋喃离子在高质量下的解离反应, 特别是次级解离过程还不清楚, 因此无法确定 MPIF 实验中观察到小离子碎片产生的机理, 为此本文在速率方程和单分子反应统计理论的基础之上, 用 Dietz<sup>[5]</sup> 提出的 Ladder-Switching 模型分析了呋喃体系在 450nm 附近的 MPIF 过程, 通过计算吸收每一个光子后体系发生的解离过程的细节, 得到了实验观察的离子碎片  $CH_2^+$ ,  $C_2^+$ ,  $CH^+$  和  $C^+$  的产生通道.

### 2 “梯子转换”模型 (Ladder-Switching Model)<sup>[5]</sup> 及计算

“梯子转换”模型<sup>[5]</sup> 是一个有关多原子分子 MPIF 过程的多通道吸收 - 解离模型, 其基本思想是: 中性母体分子吸收数个光子发生电离, 电离产生的母体离子可以进一步吸收光子不断被激发, 达到离子的高激发态. 这些电子激发态的离子快速弛豫到基电子态高振转能级上. 随着不断地吸收光子, 母体离子得到的能量快速增加, 它的解离速度也急剧加快. 当离子的解离速度超过它进一步吸收光子被激发的速率时, 母体离子就要先发生解离生成小的碎片离子及相应的中性分子. 这些解离过程发生的时间只有  $10^{-10} \sim 10^{-12}$  秒, 远比电离激光的脉宽  $10^{-8}$  秒要短, 这样解离产生的初级产物可以再吸收光子, 然后产生更小的碎片, 直至产生原子化的碎片离子  $C^+$  或  $H^+$  等. 光学激发过程由母体分子转移到母体离子, 再转移到碎片离子, 因此称为“梯子转移”模型.

1994-08-29 收到初稿, 1994-12-21 收到修改稿. 联系人: 李海洋. \* 国家自然科学基金资助项目

当解离反应的分支比和态分布可以用先验 (Piror) 分布来计算时, 吸收  $\alpha$  个光子后, 离子  $j$  的能量布居  $\rho_{\alpha}^j(E_j)$  可用 (1) 式计算<sup>[5]</sup>

$$\rho_{\alpha}^j(E_j) = \rho_{\alpha-1}^j(E_j - \Delta) + \sum_{i < j} \int_{E_i^M}^{E_j^M + \Delta} q_{ij}(E_i, E_j) \rho_{\alpha}^i(E_i) dE_i \quad (1)$$

求和项中  $i < j$  表示对所有一步可以生成离子  $j$  的前驱离子进行求和.  $\Delta$  表示一个光子的能量.  $E_i^M$  表示  $i$  离子所有一步解离反应中的最低能量阈值.  $q_{ij}(E_i, E_j)$  表示具有能量为  $E_i$  的  $i$  离子解离为具有内能为  $E_j - E_i + dE_j$  的离子  $j$  和相应中性碎片  $N_{ij}$  的几率. 此式表明: 吸收  $\alpha$  个光子后,  $j$  离子的布居由两部分构成, 其一是吸收  $\alpha - 1$  个光子时的离子再吸收一个能量为  $\Delta$  的光子引起的布居增加, 其二是吸收  $\alpha$  个光子后, 前驱离子单分子解离产生离子  $j$  导致的布居增加.

吸收  $\alpha$  个光子后, 稳定未分解的离子的丰度  $\rho_{\alpha}^i$ :

$$\rho_{\alpha}^j = \int_0^{E_j^M} \rho_{\alpha}^j(E_j) dE_j \quad (2)$$

吸收  $\alpha$  个光子后, 前驱离子  $i$  对生成离子  $j$  的贡献  $P(\alpha, i, j)$ :

$$P(\alpha, i, j) = \int_0^{E_i^M + \Delta - E_{ij}^0} dE_j \int_{E_i^M}^{E_j^M + \Delta} q_{ij}(E_i, E_j) \rho_{\alpha}^i(E_i) dE_i \quad (3)$$

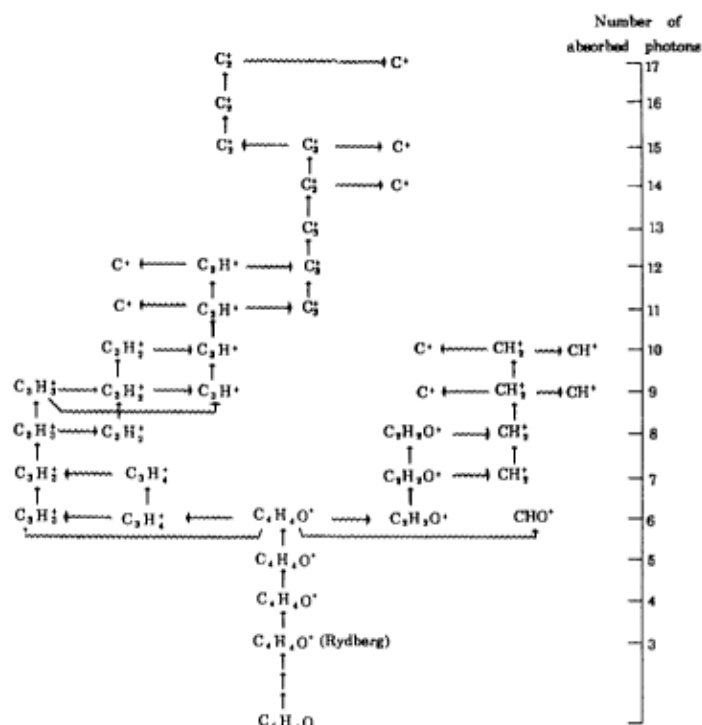


图 1 呋喃分子在 450nm 的多光子电离碎片化通道图  
Fig.1 The fragmentation pathway of furan molecules at 450nm calculated based on statistical theory and Ladder-Switching model

计算时首先确定每一个离子一步解离的最低阈值, 计算吸收第一个光子后, 从大到小每一个离子的能量布居  $\rho_{\alpha}^j(E_j)$ , 稳定丰度  $\rho_{\alpha}^i$  和有关离子解离通道  $P(\alpha, i, j)$ . 按照上述步骤对吸收第二, 三, ... 光子进行计算. 所有离子都解离为原子化碎片时整个计算完成.

计算中考虑了比  $C_4H_4O$  小的离子碎片 32 个, 中性碎片 38 个, 它们的生成热  $\Delta H_f$  及光谱参数采用 Yang<sup>[6]</sup> 在计算苯酚、苯甲醛的 MPIF 质谱时使用的参数, 由于篇幅所限不一列出. 解离反应的阈值近似用反应的热力学极限  $\Delta H_f$  代替<sup>[6]</sup>,  $C_4H_4O^+$  的初级解离反应的阈值, 直接引用文献<sup>[2]</sup> 的实验结果.

### 3 结果分析和讨论

图 1 是根据计算结果得到的呋喃分子在 450nm 多光子电离碎片化的通道图. 其中垂直箭头表示吸收一个 450nm 的光子, 水平波浪箭头表示一个解离通道. 可以看出呋喃分子吸收 3+1 个光子产生  $C_4H_4O^+$ , 需要吸收两个光子后发生解离. 解离的初级产物是  $C_3H_4^+$ ,  $C_2H_2O^+$ ,  $CHO^+$  和  $C_3H_3^+$  离子, 但是  $C_3H_4^+ \rightarrow C_3H_3^+ + H$  的阈值非常低只有 1.7eV, 产生的  $C_3H_4^+$  离子迅速解离, 不能被实验观察到. 进一步吸收光子  $C_3H_3^+$ ,  $C_2H_2O^+$  离子沿下列通道解离:

		光子数
$C_2H_2O^+ \rightarrow CH_2^+ \rightarrow CH^+ \rightarrow C^+$	4%	9
$C_3H_3^+ \rightarrow C_3H_2^+ \rightarrow C_3H^+ \rightarrow C^+$	32%	11
$\curvearrowright C_3^+ \rightarrow C^+$	15%	14
$\curvearrowright C_2^+$	37%	15

上述结果说明呋喃分子的 MPIF 过程中, 产生  $C^+$  离子需要吸收 9 个光子, 产生  $C_2^+$  离子至少需要吸收 15 个光子, 因此  $C^+$  的产生要比  $C_2^+$  容易. 考虑到  $C_2^+$  的基电子态为  $X^2\Pi_u$ , 第一个电子激发态为  $A^2\Sigma_g$ , 两电子态的能量差为 5.0eV, 这样在 450nm(2.75eV) 附近单光子能量不够激发, 双光子跃迁光学选择律禁阻, 产生  $C_2^+$  不能再吸收光子发生解离, 因此呋喃在 450nm 的 MPIF 实验中观察到  $C^+$  离子不是由  $C_2^+$  解离产生的. 在我们实验的光强下, 吸收 15 个光子后, 整个激发解离过程停止. 我们的实验<sup>[1]</sup> 中观察到离子的强度比  $[C^+]/[C_2^+] \approx 3:2$ , 与  $\alpha=15$  时离子相对丰度比  $[C^+]/[C_2^+]=61:38$  十分接近, 这说明呋喃离子的解离过程基本上服从统计规律<sup>[6]</sup>, 离子吸收光子激发然后解离过程可以较好地用 Ladder-Switching 模型描述.

致谢: 感谢何国钟和张存浩教授多年来对这项研究的指导和支持.

### 参 考 文 献

- 1 李海洋, 白吉玲等. 化学物理学报, 1993, 6:510
- 2 Willet G D, Baer G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102:6769
- 3 Terlouw J K. *Org. Mass. Spectrom.*, 1984, 19:7
- 4 Caballol R, Poblet J M, et al. *J. Mol. Struct (THEOCHEM)*, 1985, 102:281
- 5 Dietz W, Neusser H J, et al. *Chem. Phys.*, 1982, 66:105
- 6 Yang J J, El-sayed M A, Rebentrost F. *Chem. Phys.*, 1985, 96:1

## Multiphoton Ionization and Fragmentation Pathway of Furan Molecules at 450nm

Li Haiyang Bai Jiling Sha Guohe

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract** The multiphoton ionization and fragmentation pathway of furan at 450nm is analyzed on the basis of statistical theory and Ladder-Switching model. Our calculation indicates that fragmentation takes place after furan molecules absorb six photons of 450nm,  $C^+$  begins to appear after absorption of nine photons, production of  $C_2^+$  ions needs absorption of at least 15 photons. Our interesting result is that  $C^+$  ions is produced by dissociation of  $C_3H^+$ ,  $CH_2^+$  and  $C_3^+$  ions, not of  $C_2^+$  ions. Theoretically computed relative abundance of  $C^+/C_2^+$  after absorption 15 photons agrees well with our experimental results.

**Keywords:** Furan, Multiphoton ionization and fragmentation, Statistical theory, Unimolecular reaction