

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

离子速度成像方法研究 $C_8H_{17}Br$ 分子的光解动力学

郑秋莎 唐颖 朱荣淑 魏政荣 张冰*

(中国科学院武汉物理与数学研究所, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071;
中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 用离子速度成像方法, 研究了长链 $C_8H_{17}Br$ 分子在 234 nm 激光下的光解过程. 通过 2+1 共振增强多光子电离探测了两种光解产物 $Br^*(^2P_{1/2})$ 和 $Br(^2P_{3/2})$, 得到了它们的相对量子产率. 从光解产物 $Br^*(^2P_{1/2})$ 和 $Br(^2P_{3/2})$ 的速度图像得到了能量和角度分布. 并根据相对量子产率和角度分布, 计算了不同解离通道的比例. 实验发现 $C_8H_{17}Br$ 分子解离过程中大部分能量都转化为内能, 该能量分配可以较好地用软反冲模型来解释, 并分析了这种能量分配跟烷基大小的关系.

关键词: $C_8H_{17}Br$, 离子速度成像, 共振增强多光子电离, 相对量子产率

中图分类号: O644

Study on Photodissociation Dynamics of $C_8H_{17}Br$
by Velocity Map Ion Imaging

ZHENG, Qiu-Sha TANG, Ying ZHU, Rong-Shu WEI, Zheng-Rong ZHANG, Bing*

(State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics,
Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, P. R. China;
Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract The Photodissociation dynamics of $C_8H_{17}Br$ with excitation laser at 234 nm has been studied using velocity map ion imaging. The relative quantum yields are obtained from (2+1) resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) of the photofragment $Br^*(^2P_{1/2})$ and $Br(^2P_{3/2})$. The velocity maps provide detail information on translational energy distributions and angle distributions. The probabilities of the individual pathways of the fragments are calculated from the relative quantum yield and angular distribution. The results indicate that a large fraction of the available energy translates into the internal energy of the fragments, which can be explained using the soft impulsive model. The relationship between the energy partition and the alkyl structure has been analysed.

Keywords: $C_8H_{17}Br$, Velocity map ion imaging, Resonance-enhanced multiphoton ionization, Relative quantum yields

在紫外激光作用下, 溴代烷烃 $R-Br$ (R 为烷基) 主要断裂 $C-Br$ 键, 解离出 Br 原子. 因为溴原子强烈的自旋-轨道耦合, 存在两种可能的能级布居: 激发态 $Br^*(^2P_{1/2})$ 和基态 $Br(^2P_{3/2})$. 溴代烷烃在紫外区的吸收带通常称为 A 带, 一般认为溴代烷烃在这个吸收带的解离是一个快速解离过程, 来源于 $C-Br$ 键

上的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁. 而具有 C_{3v} 对称性溴代烷烃的光解过程可以采用 Mulliken 标识^[1], A 带由 3 个电子激发态叠加而成, 记为 $^3Q_1(E)$ 、 $^3Q_0(A_1)$ 、 $^1Q_1(E)$, 能量依次增大. 3Q_1 和 1Q_1 对应垂直跃迁, 与基态 Br 相关; 3Q_0 对应平行跃迁, 与激发态 Br^* 相关. 当 C_{3v} 对称性降低为 C_s 对称时, 会发生能级分裂, 原来的三个电

Received: September 22, 2005; Revised: December 4, 2005. *Correspondent, E-mail: bzhang@wipm.ac.cn; Tel: 027-87197441.
中国科学院创新基金资助项目

子能级变成五个能级^[2],如图 1 所示。 3Q_0 对应 $3A'$ 能级, 1Q_1 和 3Q_1 分别分裂成 $4A'$ 、 $2A''$ 和 $2A'$ 、 $1A''$ 能级. 基态能级为 A' 对称, $A' \rightarrow 3A'$ 是平行跃迁, A' 到其他能级的跃迁是垂直跃迁. 最低的两个激发态 $2A'$ 、 $1A''$ 绝热与基态 Br 有关, $3A'$ 态绝热解离到激发态 Br^* , 非绝热解离到基态 Br .

目前人们用磁圆二色谱^[3], 平动能谱^[4-5], 离子速度成像^[6-8]做了大量卤代烷烃光解的研究工作, 如 CH_3I ^[9]、 C_2H_5I ^[4]、 CH_3Br ^[10-11]、 CH_2BrCl ^[2, 6] 等等. 这些分子都是一些短链的小分子, 可以近似的看成 C_{3v} 对称. 长链溴代烷烃分子很少见报道, 而具有 C_s 对称的长链溴代烷烃分子在卤代烷烃家族中更具有普遍性. 在本文里, 我们报道具有 C_s 对称性的 $C_8H_{17}Br$ 分子在 234 nm 激光下的光解过程. 实验通过 2+1 共振增强多光子电离探测了光解产物 $Br^*({}^2P_{1/2})$ 和 $Br({}^2P_{3/2})$, 并用离子速度成像方法给出了速度图像, 研究了长链溴代烷烃分子的紫外光解机理.

1 实验

实验装置主要包括脉冲分子束、激光、飞行时间质谱、数据探测和采集系统, 详见文献[12]. $C_8H_{17}Br$ 样品以 1.5×10^5 Pa 的 He 为载气由脉冲阀喷入真空腔, 进样前真空室压力为 2×10^{-6} Pa, 进样后真空室压力为 3.4×10^{-4} Pa, 再经 skimmer 准直后进入电离区, 与激光相互作用. 作用后产生的离子由中间开圆孔的一组电极板(离子透镜)引入自由飞行区. 在自由飞行区末端, 用位置敏感探测器接收信号, 位置敏感探测器由二维微道板(MCP)和荧光屏(PS)组成. 再经 CCD 摄像, 然后将采集的信号传输到数字示波器和带图像采集卡的计算机. 整个系统的时序由时序控制器(DG535)控制.

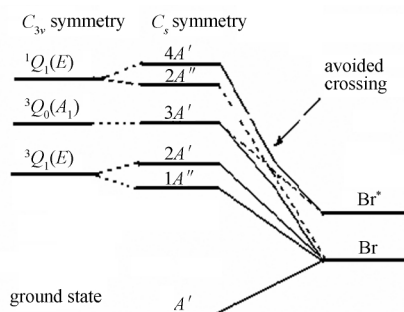


图 1 溴代烷烃的光解通道图

Fig.1 Correlation diagram for alkyl bromine photodissociation

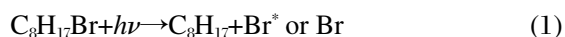
激光光源为 Nd:YAG 染料激光器(YG981E10, Quantel)出来的 355 nm 光泵浦染料激光器(ScanMate 2E OG LambdaPhysik), 经 BBO 晶体倍频后得到的紫外激光. 染料选用的是香豆素 102(LC4800), 倍频后波长范围为 231~248 nm, 脉宽是 10 ns. 激光经焦距为 18 cm 的透镜聚焦后进入真空室, 偏振方向平行于探测器平面. 在采集图像时, 为消除 Doppler 效应, 激光波长扫描了 ± 0.003 nm.

2 实验结果和分析讨论

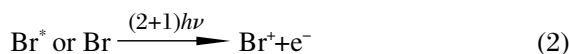
2.1 $C_8H_{17}Br$ 分子的光解离过程

Br 原子的电离势为 11.8 eV, 在 234 nm 激光作用下, Br 需要吸收三个光子才能达到电离限以上. 因此实验中 Br 的电离是 2+1 共振增强多光子电离过程. Br^* 和 Br 的共振波长分别为 233.971 nm 和 233.632 nm. 波长很接近时可近似认为分子的吸收截面不变, 对解离机制不会产生影响.

我们记录了 $C_8H_{17}Br$ 分子在 234 nm 处的飞行时间质谱(TOF)图, 共振波长下 Br 离子信号远远大于其他离子信号, 母体离子几乎观察不到. 而我们知道对于先电离后解离过程, 碎片离子信号强度跟母体离子的信号成正比^[13]. 溴代烷烃的光解一般是先解离后电离过程. 因此, 在 UV 光作用下, $C_8H_{17}Br$ 存在如下的解离通道



Br^* 和 Br 继续吸收光子以至电离



2.2 相对量子产率

分支比是描述分子光解离过程中不同产物相对量子产率的一个重要的参量. Br^* 和 Br 分支比的公式为

$$\frac{N(Br^*)}{N(Br)} = \kappa \frac{S(Br^*)}{S(Br)} \quad (3)$$

上式中 $N(Br^*)$ 、 $N(Br)$ 分别为光解离得到的 Br^* 和 Br 原子的数量, $S(Br^*)$ 和 $S(Br)$ 表示实验测得的 Br^* 和 Br 离子信号强度. κ 是比例常数, 与实验条件、系统参数、原子的跃迁几率等因素有关, 而与分子本身性质无关. 因此我们用已知分支比的分子来确定 κ 值. Br_2 分子的分支比 $N(Br^*)/N(Br)=1$ ^[6] 是已知的, 在相同的实验条件下, 用 Br_2 作为校准分子, 确定系数 $\kappa=0.36$. 得到 Br^* 和 Br 的相对量子产率 $\Phi(Br^*)$ 和 $\Phi(Br)$ 分别为

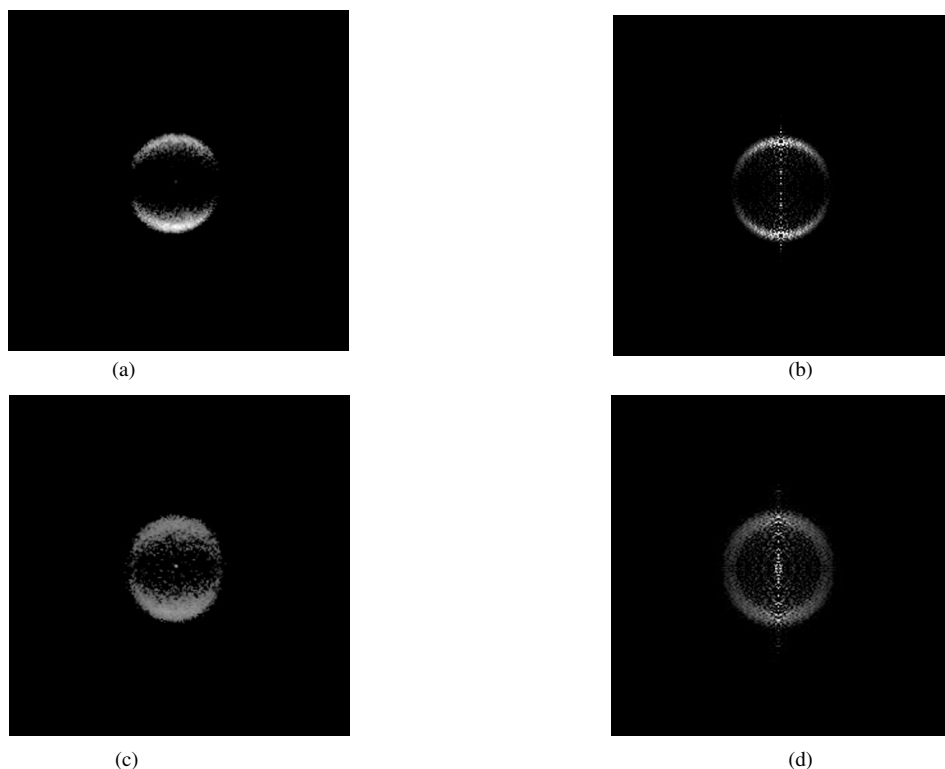


图2 (a)Br*的原始图像; (b)Br*反 Abel 变换的图像; (c)Br 的原始图像; (d)Br 反 Abel 变换的图像
 Fig.2 (a) Raw image of the photofragment Br*; (b) Abel transformed image of Br*; (c) raw image of the photofragment Br; (d) Abel transformed image of Br

$$\Phi(\text{Br}^*) = \frac{N(\text{Br}^*)/N(\text{Br})}{N(\text{Br}^*)/N(\text{Br})+1} = 0.66 \quad (4)$$

$$\Phi(\text{Br}) = 1 - \Phi(\text{Br}^*) = 0.34 \quad (5)$$

在 234 nm 激光作用下, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 主要进入 Br^* 解离通道.

2.3 角度和能量分布

图 2 所示产物 Br^* 在 233.971 nm 处的速度图像和 Br 在 233.632 nm 处的速度图像. 图像中心的点是背景信号, 它在反 Abel 变换时对三维图像有一定的影响.

对三维速度分布图像进行角度积分, 可以得到速度分布 $P(v)$. 再对速度分布进行变换和拟合就可

以得到相应的能量分布和角度分布. 速度和能量存在如下的关系:

$$P(E_T)dE = P(v)dv \quad (6)$$

$$E_T = \frac{1}{2} (m_{\text{C}_8\text{H}_{17}} + m_{\text{Br}}) \frac{m_{\text{Br}}}{m_{\text{C}_8\text{H}_{17}}} v_{\text{Br}}^2 \quad (7)$$

经过上式的变换就可得到相应的平动能分布 $P(E_T)$ (见图 3).

激发态的中心位置是 $52.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 基态的中心位置是 $57.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 激发态 Br^* 的平动能比基态 Br 能量稍低. 另外, 激发态 Br^* 能量分布也比基态 Br 的分布窄, 表明 Br^* 通道对应的自由基比 Br 通道对应的自由基内能分布窄. 能量分布曲线和拟

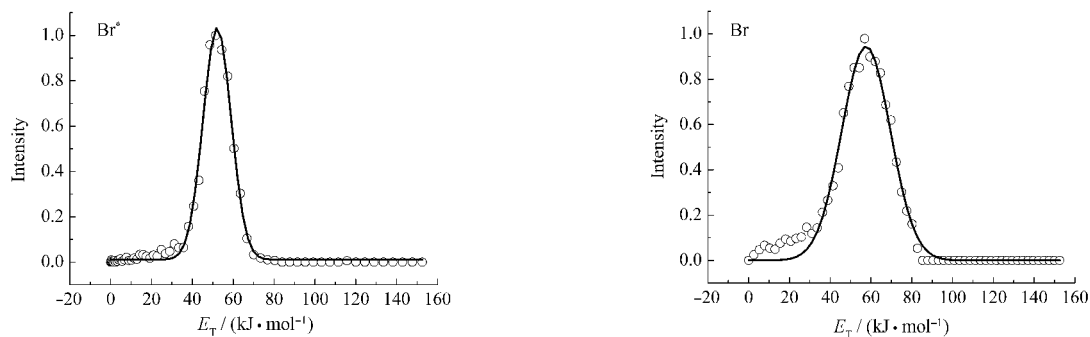


图 3 光解产物 Br^* 和 Br 的平动能分布

Fig.3 Total translational energy distributions for Br^* and Br

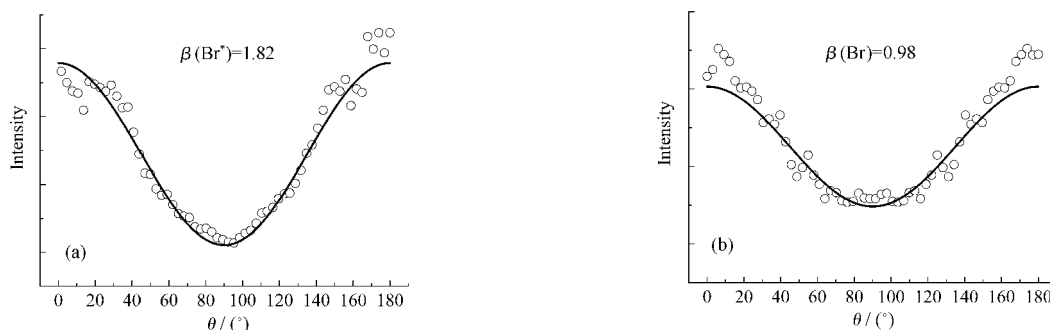


图4 (a) Br*和(b) Br 在 234 nm 下的角度分布

Fig.4 Angular distribution for (a) Br* and (b) Br at 234 nm

含有稍微的偏差是受到背景信号的影响。

在偏振光作用下,光解产物的角分布一般用(8)式来描述^[14]:

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)] \quad (8)$$

(8)式中, θ 为激光偏振方向与跃迁偶极矩之间的夹角, $P_2(\cos\theta) = (3\cos^2\theta - 1)/2$ 为二阶勒让德多项式. β 称为各向异性参数,与跃迁形式、能级寿命等有关.对于快速解离过程, β 取值范围为 $-1 \leq \beta \leq 2$. -1 和 2 是理论上的极限值. $\beta^{\text{int}} = -1$ 对应垂直跃迁, $\beta^{\text{par}} = 2$ 对应平行跃迁.对速度分布拟合就可得各向异性参数 β 值及对应的角度分布,如图4所示.激发态 Br* 的 $\beta(\text{Br}^*) = 1.82 \pm 0.09$, 基态 Br 的 $\beta(\text{Br}) = 0.98 \pm 0.08$. 其中激发态 Br* 的 $\beta = 1.82$ 接近 β^{par} . 对于多原子分子来说,特别是碎片的内能较大时,它实际的值会因母体分子的转动频率、激发态的解离寿命等因素而有所变化,分别用 $\beta_{\parallel}^{\text{eff}}$ 、 $\beta_{\perp}^{\text{eff}}$ 表示. 对于 CH₃Br 的 $\beta_{\parallel}^{\text{eff}}$, 文献[10]为 1.9, 文献[7]为 1.83. 可以近似的把 $\beta(\text{Br}^*) = 1.82$ 作为 C₈H₁₇Br 的 $\beta_{\parallel}^{\text{eff}}$, 相对应的垂直跃迁 $\beta_{\perp}^{\text{eff}} = -\beta_{\parallel}^{\text{eff}} / 2 = -0.91$.

同时存在平行跃迁和垂直跃迁时, $\beta = x_{\parallel} \beta_{\parallel}^{\text{eff}} + x_{\perp} \beta_{\perp}^{\text{eff}}$, 其中 $x_{\parallel} + x_{\perp} = 1$. 根据上面的等式可以算出平行和垂直跃迁对产物的相对贡献. 激发态 Br* 的分布全部来自于平行跃迁, 而基态 Br 的分布中有 69% 来自平行跃迁, 31% 来自垂直跃迁. 正因为 Br 通道来自不同的激发态, 能量分布就会相对宽些.

C₈H₁₇Br 分子具有 C_s 对称性, 可以用图 1 的光解通道来解释它的跃迁. A 吸收带的中心位置位于 200 nm 左右, 234 nm 接近这个吸收带的红端^[15]. 在这个波长下跃迁到 ¹Q₁(E) 态的可能性不大, 主要与激发态 ³Q₁(E)、³Q₀(A₁) 有关. 因此 Br* 完全来自 3A' 通道的绝热解离, 这与所观察的 $\beta(\text{Br}^*)$ 接近 2 是符合

的, 也说明 $\beta(\text{Br}^*) = 1.82$ 作为 C₈H₁₇Br 的 $\beta_{\parallel}^{\text{eff}}$ 是合理的. 另外, 由 $\beta(\text{Br})$ 值知道产物基态 Br 中有 69% 来自 3A' 态的非绝热解离, 31% 来自 2A'、1A'' 态的绝热解离. 这样每个通道的比例就可由相对量子产率和各向异性参数 β 算出. Br* 的相对量子产率是 0.66, 并且全部来自 3A' 态的解离, 那么从 3A' 绝热到 Br* 通道的比例就是 0.66. 从 3A' 非绝热到 Br 通道的比例就是 0.24, 从 2A' 和 1A'' 绝热到 Br 的通道比例是 0.1, 其中 2A' 和 1A'' 各自的比例没法区分. 从这些通道比例可以看出, C₈H₁₇Br 在 234 nm 激光作用下主要激发到 3A' 态, 激发到 2A'、1A'' 态的作用较弱.

根据产物的平动能分布, 结合动量和能量守恒, 就可以了解 C₈H₁₇Br 光解过程中的能量分配. 对于基态 Br, 存在如下的能量关系

$$E_{\text{avl}} = h\nu - D_0 = E_{\text{int}} + E_{\text{T}} \quad (9)$$

其中 $h\nu$ 为光子能量, D_0 为 C₈H₁₇Br 的解离能. 由生成焓计算得 $D_0 = 285.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($D_0 = \Delta H_f^0(\text{C}_8\text{H}_{17}) + \Delta H_f^0(\text{Br}) - \Delta H_f^0(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br})$ ^[16-18]). E_{avl} 表示光解过程中的全部可资用能, 它转化为碎片的内能和平动能.

对于激发态 Br*, E_{avl} 减去 Br 的自旋-轨道分裂能 $E_{\text{os}} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$E_{\text{avl}} = h\nu - D_0 - E_{\text{os}} = E_{\text{int}} + E_{\text{T}} \quad (10)$$

计算结果列于表 1 中.

从表 1 中可以看出, C₈H₁₇Br 在 234 nm 光解过程中的可资用能大部分都转化为内能, 基态的内能和内能所占的比例都比激发态的大一些. Busch 和

表 1 234 nm 波长下 Br* 和 Br 的 β 值及能量分配

Table 1 Energy partitioning and anisotropy parameters in the photodissociation at 234 nm

	β	$E_{\text{avl}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{T}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{T}} / E_{\text{avl}}$
Br*	1.82	181.5	52.1	28.7%
Br	0.98	225.5	57.6	25.5%

Wilson 等人^[19]对于分子快速解离提出了软反冲模型. 软反冲模型对于排斥势能面上的快速解离过程是一种比较合理的描述. Kang 等人^[4-5]用平动能谱研究了正碘代烷烃的光解, 根据这个模型得到的平动能比例比实验值要小. 而且从 CH_3I 到 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ 内能所占的比例依次增大, 其中 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ 的内能分配最接近软模型. 在这个模型中, 平动能和可资用能之间关系为

$$E_T = \left(\frac{\mu_{a-b}}{\mu_{A-B}} \right) E_{\text{avl}} \quad (11)$$

其中 μ_{a-b} 是 C 原子和 Br 原子的折合质量, μ_{A-B} 是 C_8H_{17} 和 Br 的折合质量. 由上式计算得到 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 分子的 $E_T/E_{\text{avl}}=22.8\%$, 和实验值很接近. 与短链的溴代烷烃^[6-7, 12, 20]比较, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 可资用能更多地转移到内能上. 其中正溴代烷烃^[12, 20]的光解随着碳链的增长, 内能分配的比例在增大, 可资用能分配比例更接近软模型. 这与碘代烷烃的光解现象相同.

可以看出在快速解离体系中, 能量的分布跟烷基的大小和结构有关. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 分子吸收光子解离时, 排斥势不仅仅只作用于 C 和 Br 原子之间, 剩下的辛基会参与反应. 因为辛基的链比较长, 在 C—Br 键的解离过程中, 每个 C 原子的振动方向是不一样的, 可能朝向任何一个方向. 链越长, C 原子的振动分布就会越来越趋于统计平衡. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 分子中所有 C 原子振动方向的合成就会使整个辛基的振动频率降低, 形成低频率振动. 这种低频率振动可能在快速解离过程中给带 Br 连接的 C 原子一个小的扰动, 影响了能量的分配, 使能量更多地转移到内能上. 烷基越大, 这种影响就越大, 内能所占的比例就越大.

3 结论

在 234 nm 激光下, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 分子属于快速解离过程. 实验通过 2+1 共振增强多光子电离探测了 234 nm 激光下 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 分子的光解产物 $\text{Br}^*(^2P_{1/2})$ 和 $\text{Br}(^2P_{3/2})$, 得到相对量子产率 $\Phi(\text{Br}^*)=0.66$ 、 $\Phi(\text{Br})=0.34$. 用离子速度成像方法得到光解产物的速度图像, 获得 Br^* 和 Br 的角度分布和能量分布及各向异性参数 $\beta(\text{Br}^*)=1.82$ 、 $\beta(\text{Br})=0.98$. 结合相对量子产率和 β 值, 计算了不同解离通道的比例. 从这些通道比例可以看出, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 在 234 nm 激光作用下主要激发到 $3A'$ 态, 激光到 $2A'$ 、 $1A''$ 态作用较弱. 另一方面, 产物的可资用能大部分转化为内能, 参照碘代烷烃

的光解, 结合软反冲模型分析了这种能量的分配跟 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 分子中烷基大小和结构的关系.

References

- Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.*, **1940**, **8**:382
- McGivern, W. S.; Li, R. J.; Zou, P.; North, S. W. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**: 5771
- Gedanken, A.; Rowe, M. D. *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, **34**: 39
- Kang, W. K.; Jung, K. W.; Jung, K. M. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 152
- Kang, W. K.; Jung, K. W.; Kim, D. C.; Jung, K. H.; Im, H. S. *Chem. Phys.*, **1995**, **196**:363
- Lee, S. H.; Jung, Y. J.; Jung, K. H. *Chem. Phys.*, **2000**, **260**:143
- Kim, T. K.; Park, M. S.; Lee, K. W.; Jung, K. H. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**:10745
- Jee, Y. J.; Jung, Y. J.; Jung, K. H. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 9739
- van Veen, G. N. A.; Baller, T.; de Vries, A. E.; van Veen, N. J. A. *Chem. Phys.*, **1984**, **87**:405
- Gougousi, T.; Samartzis, P. C.; Kitsopoulos, T. N. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 5742
- Underwood, J. G.; Powis, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, **2**: 747
- Zhang, S.; Wang, Y. M.; Tang, B. F.; Zheng, Q. S.; Zhang, B. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **413**:129
- Tang, Y.; Ji, L.; Tang, B. F.; Zhu, R. S.; Zhang, S.; Zhang, B. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(4): 344 [唐颖, 姬磊, 唐碧峰, 朱荣淑, 张嵩, 张冰. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2004**, **20**(4): 344]
- Zare, R. N. *Mol. Photochem.*, **1972**, **4**: 1
- Rehman, R. A.; Samuel, R.; Sharf, U. D. *Indian J. Phys.*, **1933**, **8**: 537
- Bjellerup, L. *Acta Chem. Scand.*, **1961**, **15**: 231
- Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. CODATA key values for thermodynamics. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1984: 1
- McBride, B. J.; Zehe, M. J.; Gordon, S. NASA/TP, Cleveland, Ohio: Glenn Research Center, 2002: 211556
- Busch, G. E.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.*, **1972**, **56**: 3626
- Tang, Y.; Ji, L.; Zhu, R. S.; Wei, Z. R.; Zhang, B. *ChemPhysChem*, **2005**, **6**: 2137