

# 溴甲烷在强激光场中的电离和解离

杨正<sup>1</sup>, 刘洪涛<sup>1</sup>, 唐紫超<sup>2</sup>, 高振<sup>1</sup>

(1. 中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100190;  
2. 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)

**摘要** 利用自制的反射式飞行时间质谱仪(RTOF-MS)研究了多原子分子  $\text{CH}_3\text{Br}$  在强激光场中的电离解离. 得到了溴甲烷在强激光场中电离解离的飞行时间质谱, 基于 RTOF-MS 的高分辨率 ( $M/\Delta M > 2000$ ), 测量了分子库仑爆炸产生的系列碎片离子的动能释放(KER), 用多光子解离和库仑爆炸解释了实验结果. 与碘甲烷在强场中的实验结果对比发现: (1) 在相同的激光场强下, 碘甲烷电离解离的最高价碎片离子为  $\text{I}^+$  而溴甲烷为  $\text{Br}^{3+}$ ; (2) 溴甲烷质谱中存在母体离子的脱氢产物  $\text{CH}_m\text{Br}^+$  和  $\text{CH}_m\text{Br}^{2+}$ , 而对于碘甲烷, 没有检测到这些通道, C—I 键首先断开; (3) 质谱中存在  $\text{H}^{79}\text{Br}^+$  和  $\text{H}^{81}\text{Br}^+$ , 而碘甲烷的电离解离中不存在 HI 产物; (4) 溴甲烷库仑两体爆炸的有效电荷间距随着两碎片电荷乘积的增大而增大, 而对于碘甲烷此间距几乎不随电荷乘积变化; (5)  $\text{CH}_m^+$  ( $m=0, 1, 2$ ) 的主要生成通道可能与碘甲烷不同, 不是来自  $\text{CH}_3^+$  的顺序脱氢, 而是来自脱氢母体离子的直接解离.

**关键词** 飞行时间质谱; 强激光场; 库仑爆炸; 多光子解离

**中图分类号** O644.18      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2010)02-0367-07

溴甲烷与碘甲烷具有相似的结构. 多年来, 因为其对臭氧层潜在的破坏能力而成为关注的热点<sup>[1]</sup>. 溴甲烷是将溴带入同温层的主要载体, 溴原子消耗臭氧的能力是氯原子的 50 ~ 60 倍<sup>[2]</sup>. 但是, 与碘甲烷相比, 溴甲烷的光解研究很少. 对于溴甲烷的研究主要集中在低光强短波长的多光子解离(通常在可见光到紫外光的范围). 通过测量溴甲烷分子被脉冲激光光解后产生的共振荧光, Talukdar 等<sup>[3]</sup>研究了溴甲烷中溴原子的光解量子产率. Min 等<sup>[4]</sup>利用真空紫外激光诱导荧光, Zhang 等<sup>[5]</sup>利用高里德堡态原子飞行时间技术, 研究了光解溴甲烷的氢原子生成通道, 双模式平动能分布(快模式和慢模式)以及角分布的各向异性被观察到. 具有高动能的快成分被认为是  $\text{H} + \text{CH}_2\text{Br}(\tilde{\text{X}}^2\text{B}_1)$  通道的直接产物, 而慢成分可能主要由协同三体解离或两步顺序解离生成. Xu 等<sup>[6]</sup>利用速度成像方法研究了溴甲烷的离子对解离动力学, 认为离子对解离是能量略低于母体分子电离能的激发态分子解离的主要通道. Brunetaud 等<sup>[7]</sup>通过傅里叶变换红外光谱研究了溴甲烷的红外振动光谱并分别指认了  $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$  ( $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ ) 的  $J \leq 60$  和  $K \leq 6$  的总共 2896(2838) 条谱线. 通过切片成像技术 Lipciuc 等<sup>[8]</sup>研究了溴甲烷选择转动态在 213 ~ 235 nm 的光解, 得到了随电离光强变化的不同甲基产物量子态的分支比和角分布. 最近, Tanaka 等<sup>[9]</sup>研究了在飞秒强激光场中  $\text{CH}_3\text{—X}$  (X: H, F, Cl, Br, I 和 CN) 的电离产率, 实验结果符合原子在强场中的电离理论, 并且分子类似原子的电离方式显示出解离发生在电离之后. 但是, 目前还没有关于溴甲烷在强场中电离解离通道的动能释放实验报道.

本文使用自制的反射式飞行时间质谱仪研究了溴甲烷在强激光场 ( $180 \text{ fs}, \leq 6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) 中的电离解离. 确定了碎片的动能释放(KER). 发现  $\text{CH}_3\text{Br}^+$  的多光子解离和  $\text{CH}_m\text{Br}^{n+}$  ( $n > 1$ ) 的库仑爆炸共同存在于实验中. 讨论了  $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$  库仑爆炸的顺序两体解离和直接多体分裂; 用增强电离机理解释了  $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$  的库仑爆炸. 讨论了库仑爆炸发生时  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{Br}^q+$  的临界电荷中心距离, 并给出了溴甲烷库仑爆炸的临界距离  $R_c$ , 通过与碘甲烷的结果进行对比发现两者之间存在一些不同.

收稿日期: 2009-03-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20203020, 20433080)资助.

联系人简介: 高振, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事分子反应动力学研究. E-mail: gaoz@iccas.ac.cn

## 1 实验部分

实验所用仪器见文献[10]. 飞秒激光系统主要包括产生种子光的飞秒激光振荡器(Coherent, Mira-seed)和用于放大输出的飞秒激光放大器(Quantronix, Odin)两部分. Mira-seed 激光器由连续输出的倍频 532 nm Nd:YVO<sub>4</sub> 激光器(Coherent, Verdi V-5)泵浦来产生种子激光,然后将产生的飞秒种子光引入 Odin 激光器,由倍频输出的 Nd:YLF 激光(Quantronix, DPH-527)泵浦进行多通放大. 放大后的激光脉冲(线偏振)经过聚焦引入反射式飞行时间质谱(RTOF-MS)系统<sup>[11,12]</sup>. 在聚焦透镜前可以根据需要加半波片改变激光场的偏振性质,使用中性密度滤光片衰减调节激光强度. 在焦点处的激光强度根据激光能量和聚焦透镜参数计算,同时在实验上用 Xe 产生高价离子所需的激光强度阈值<sup>[13,14]</sup>确定. 实验中用到的最高激光强度为  $6 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>.

利用干冰将溴甲烷(分析纯)冷却到  $-70$  °C,用压强为  $1.01 \times 10^5$  Pa 大气压的氦气(纯度 99.999%)载带溴甲烷蒸气进入源室,溴甲烷分子被激光电离解离后生成的离子由反射式飞行时间质谱仪检测. 通常一个质谱需累积 1000 次激光脉冲. 质谱分辨率( $M/\Delta M$ )好于 2000,可以分辨出因库仑爆炸产生的质谱峰分裂.

## 2 结果与讨论

### 2.1 溴甲烷的电离解离质谱

得到了激光场强为  $6 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>,拉出电场场强为 168 V/cm 时溴甲烷的电离解离质谱. 与碘甲烷类似,由于较长的转动周期(约为皮秒量级)和较大的转动惯量,溴甲烷分子在激光场中来不及发生诱导取向,即 CH<sub>3</sub>Br 不能够在飞秒尺度内沿激光场方向排列;检测到的碎片离子的各向异性分布是由于激光场与探测器的夹角不同导致的探测效率不同,当分子轴向和激光电场平行时分子具有最大的电离解离几率<sup>[15]</sup>. 因此当检测器表面与激光场垂直时(即激光偏振平行于 TOF 飞行轴)观测到的离子最多. 分别得到了激光场平行于 TOF 飞行轴和垂直于 TOF 飞行轴的质谱图. 图 1 对应于激光偏振方向平行于飞行轴,图 2 对应于激光偏振方向垂直于飞行轴. 图 1 和图 2 中的(B)和(C)为质谱局部放大图.

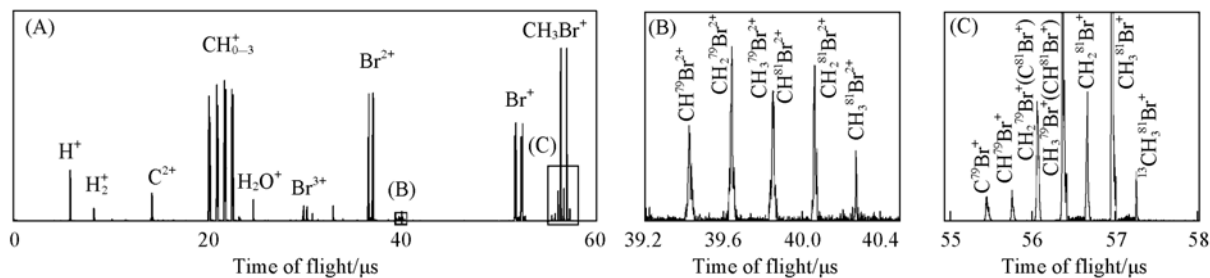


Fig. 1 Mass spectra of CH<sub>3</sub>Br irradiated at a laser intensity of  $6 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> with laser polarization parallel to the TOF axis

(A) CH<sub>3</sub>Br; (B) CH<sub>m</sub>Br<sup>2+</sup> ( $m=0, 1, 2$ ); (C) CH<sub>m</sub>Br<sup>+</sup> ( $m=1, 2$ ).

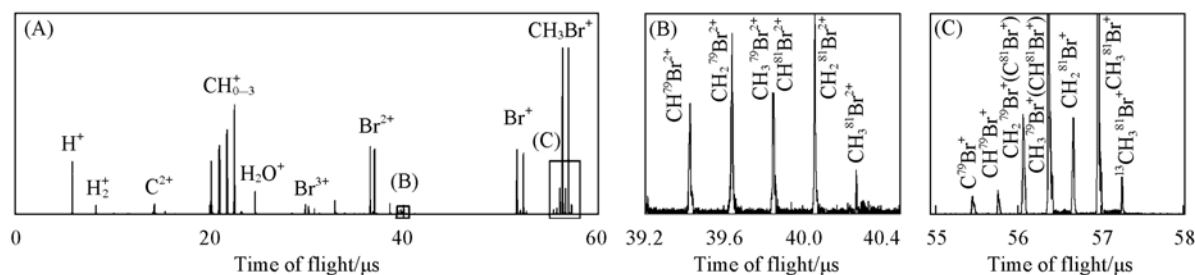


Fig. 2 Mass spectra of CH<sub>3</sub>Br irradiated at a laser intensity of  $6 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> with laser polarization perpendicular to the TOF axis

(A) CH<sub>3</sub>Br; (B) CH<sub>m</sub>Br<sup>2+</sup> ( $m=0, 1, 2$ ); (C) CH<sub>m</sub>Br<sup>+</sup> ( $m=1, 2$ ).

从质谱中可以看到母体离子  $\text{CH}_3\text{Br}^+$  和  $\text{CH}_3\text{Br}^{2+}$  以及碎片离子  $\text{CH}_m\text{Br}^+$  ( $m=0, 1, 2$ ),  $\text{CH}_m\text{Br}^{2+}$  ( $m=0, 1, 2$ ),  $\text{CH}_m^+$  ( $m=0, 1, 2, 3$ ),  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{Br}^{2+}$  和  $\text{Br}^{3+}$ ; 溴的同位素被清楚地分辨出来, 还观察到了碎片离子  $\text{H}^{79}\text{Br}^+$  和  $\text{H}^{81}\text{Br}^+$  (图 3).

与碘甲烷的电离解离相比, 溴甲烷的质谱有 3 处明显不同: (1) 在相同的激光场强下, 碘甲烷电离解离的最高价碎片离子为  $\text{I}^{6+}$ , 而溴甲烷为  $\text{Br}^{3+}$ ; (2) 溴甲烷存在脱氢通道, 在溴甲烷质谱中存在  $\text{CH}_m\text{Br}^+$  和  $\text{CH}_m\text{Br}^{2+}$ , 而对于碘甲烷, 没有检测到这些通道, 皆为 C—I 键首先断开; (3) 质谱中存在  $\text{H}^{79}\text{Br}^+$  和  $\text{H}^{81}\text{Br}^+$  同位素谱峰, 这在碘甲烷实验中不存在.

放大的在平行和垂直两种偏振方向的  $\text{Br}^+$  质谱示于图 3, 谱图中清晰显示出激光的偏振方向与 TOF 轴平行时  $\text{Br}^+$  峰的分裂, 此分裂是由同一个解离通道的向前和向后的两部分碎片离子产生的. 在激光偏振方向垂直于飞行轴的质谱上, 分裂消失, 这是由于大多数  $\text{Br}^+$  离子的速度垂直于飞行轴, 因此只能观察到单峰. 另外, 在平行偏振方向的质谱中, 放大的其它峰也存在精细结构, 如对于  $\text{H}^{79}\text{Br}^+$  和  $\text{H}^{81}\text{Br}^+$  的谱峰也观察到了分裂.

## 2.2 碎片离子的动能释放和解离通道

质量相同但来自不同解离通道的碎片离子可以从激光偏振方向平行于飞行轴的质谱中分辨出来, 如图 4 所示.

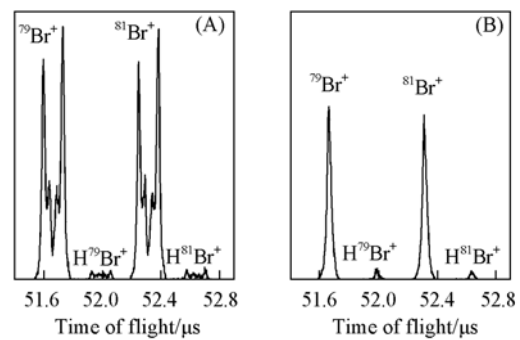


Fig. 3 Mass spectra of  $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{81}\text{Br}^+$ ,  $\text{H}^{79}\text{Br}^+$ , and  $\text{H}^{81}\text{Br}^+$  irradiated at a laser intensity of  $6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  with laser polarization parallel (A) and perpendicular (B) to the TOF axis

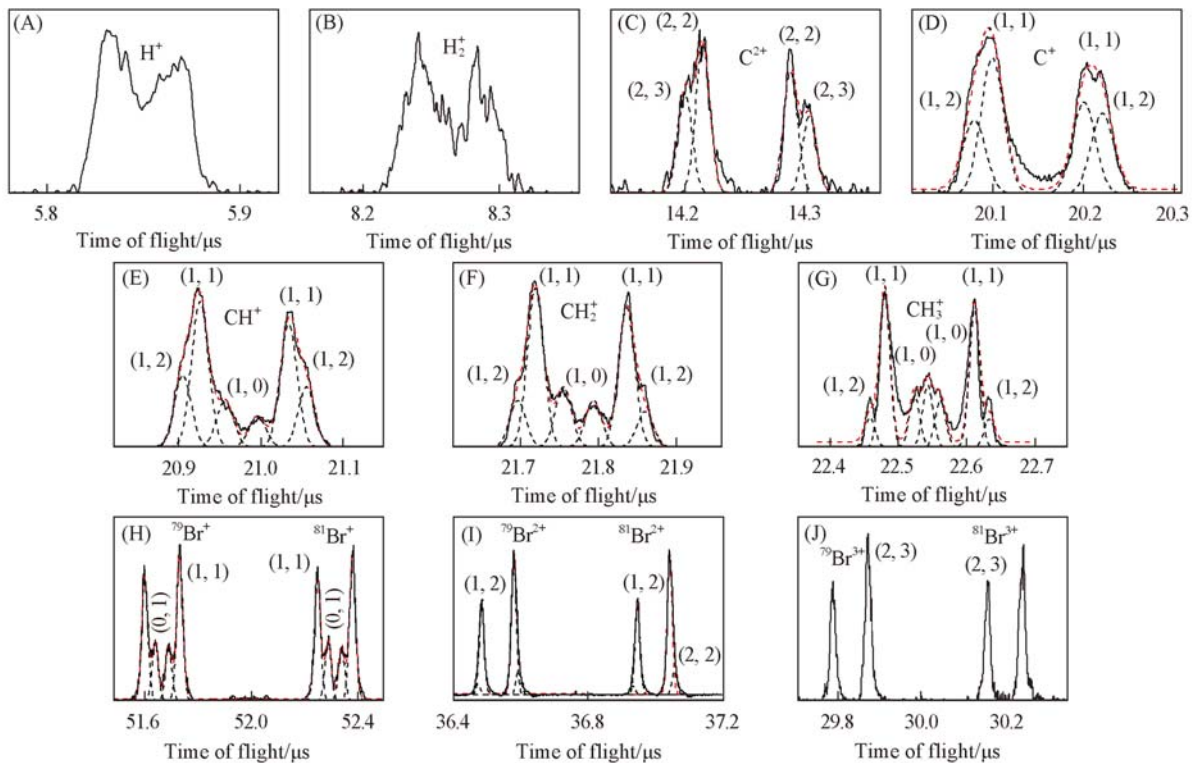


Fig. 4 Mass spectra of typical fragment ion peaks fitted by a sum of Gaussian distributions with the identified  $(p, q)$  (A)  $\text{H}^+$ ; (B)  $\text{H}_2^+$ ; (C)  $\text{C}^{2+}$ ; (D)  $\text{C}^+$ ; (E)  $\text{CH}^+$ ; (F)  $\text{CH}_2^+$ ; (G)  $\text{CH}_3^+$ ; (H)  $\text{Br}^+$ ; (I)  $\text{Br}^{2+}$ ; (J)  $\text{Br}^{3+}$ .

通过高斯拟合分析了各个通道对应的谱峰分裂的位置. 碎片离子的动能释放 (KER, eV) 可以通过式(1)计算<sup>[16]</sup>:

$$\text{KER} = 9.65 \times 10^{-7} \Delta t^2 q^2 F^2 / 8M \quad (1)$$

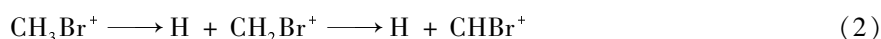
式中,  $F$  为引出离子的静电场强度, 实验中为 168 V/cm,  $q$  为碎片离子的电荷数,  $M$  为碎片离子的质量数,  $\Delta t$  为同一解离通道的向前和向后的同种碎片离子在质谱中形成的飞行时间差 (ns). 由质谱实验计算出的 KER 数据列于表 1. 与碘甲烷的情况类似, 由于  $\text{H}^+$  来自太多的解离通道 (包括水分子的电离解离), 质谱仪的分辨率还不能解析出  $\text{H}^+$  来自诸多解离通道的谱峰, 只计算出其 KER 的最大值为 10 eV; 同样地, 对于  $\text{H}_2^+$  离子只得到其最大的 KER 为 9 eV. 基于各离子碎片的 KER 和动量守恒, 可指出解离通道. 以下用  $(p, q)$  来表示两体解离通道  $\text{CH}_m\text{Br}^{n+} \longrightarrow \text{CH}_m^{p+} + \text{Br}^{q+} (n = p + q)$ .

**Table 1 Measured kinetic energy release (KER) of  $\text{CH}_3\text{Br}$  in the intense laser field ( $6.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) determined by the Gaussian function fit of the mass spectrum and assigned dissociated channels and the valid distance between the two point charges  $R_{p,q}$**

$(p, q)$	KER/eV												Total	$R_{p,q}/\text{nm}$
	$\text{C}^{2+}$	$\text{C}^+$	$\text{CH}^+$	$\text{CH}_2^+$	$\text{CH}_3^+$	$^{79}\text{Br}^+ / ^{81}\text{Br}^+$	$^{79}\text{Br}^{2+} / ^{81}\text{Br}^{2+}$	$^{79}\text{Br}^{3+} / ^{81}\text{Br}^{3+}$	$\text{H}^{79}\text{Br}^+ / \text{H}^{81}\text{Br}^+$	$\text{CHBr}^{2+}$	$\text{CH}_2\text{Br}^{2+}$			
(1,0)			0.41										0.48	
				0.36									0.42	
					0.25								0.30	
(0,1)						0.1/0.1							0.61	
(1,1)		2.9											3.3	0.44
			3.0										3.5	0.41
				3.3									4.2	0.34
					4.0	0.77/0.76							4.8	0.30
(1,2)		5.4											6.2	0.46
			5.9										6.9	0.42
				6.6									7.8	0.37
					7.0		1.5/1.5						8.3	0.35
(2,2)	5.7						2.4						16	0.36
(2,3)	12							2.8/2.8					19	0.46
(1,1)'									0.65/0.65				4.4	0.33
(0,1)'									0.058/0.057				0.39	
										0.005			0.46	
(2,0)'											0.004		0.38	
											0.09		8.4	
(2,1)'												0.09	8.5	0.34

### 2.3 $\text{CH}_m\text{Br}^+ (m = 1, 2, 3)$ 的解离

在质谱中观测到了溴甲烷的一价母体离子峰  $\text{CH}_3\text{Br}^+$  与其脱氢产物  $\text{CH}_m\text{Br}^+ (m = 0, 1, 2)$ , 这不同于在碘甲烷实验中仅观测到母体离子峰而没有其脱氢产物峰. 从不同激光强度下得到的质谱发现, 这些离子的 KER 不随激光强度的改变而改变. 类比于碘甲烷的情况<sup>[10]</sup>,  $\text{CH}_3\text{Br}^+$  的解离被认为是多光子解离. 其解离通道包括总 KER 为 0.3 eV 的 (1,0) 通道和总 KER 为 0.6 eV 的 (0,1) 通道. 碎片  $\text{CH}_m^+ (m = 1, 2, 3)$  的 KER 随氢原子个数  $m$  的减少而增大. 这一事实排除了  $\text{CH}_m^+ (m < 3)$  离子来自  $\text{CH}_3^+$  分步脱氢的假设. 因为如果来自脱氢,  $\text{CH}_m^+ (m = 1, 2, 3)$  的 KER 应随氢原子个数  $m$  的减少而减小. 合理的解释是碎片  $\text{CH}^+$  和  $\text{CH}_2^+$  分别来自  $\text{CHBr}^+$  和  $\text{CH}_2\text{Br}^+$  的多光子解离, 如方程 (4) 和 (5) 所示, 而  $\text{CHBr}^+$  和  $\text{CH}_2\text{Br}^+$  来自式 (2) 所示通道.



按照上述解离通道,  $\text{CH}_m^+ (m = 1, 2, 3)$  由 C—Br 键断裂生成. 根据动量守恒计算得到  $\text{CH}_3\text{Br}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}^+$  和  $\text{CHBr}^+$  (1,0) 解离通道的总 KER 分别为 0.30, 0.42 和 0.48 eV. 说明这 3 种离子的 C—Br 键强度不同, 键能随氢原子的减少而降低. 图 4(H) 中所示来自 (0,1) 通道的  $^{79}\text{Br}^+$  和  $^{81}\text{Br}^+$  的 KER 约

为 0.1 eV.

#### 2.4 $\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$ ( $n=2, 3, 4, 5$ ) 的解离

$\text{CH}_3\text{Br}^{n+}$  ( $n > 1$ ) 的解离被认为主要来自电荷间斥力产生的库仑爆炸. 对于  $\text{CH}_3\text{Br}^{2+}$ , 观察到通道 (1, 1), 相应碎片和  $\text{Br}^+$  的 KER 分别为 4.0 eV 和 0.77 eV ( $^{79}\text{Br}^+$ )/0.76 eV ( $^{81}\text{Br}^+$ ). 溴的 2 个同位素离子的 KER 由于质量不同而不同, 然而由此造成的离子 KER 的微小不同在质谱中无法分辨. 由  $\text{CH}_3^+$  的 KER 根据动量守恒算出总 KER 为 4.8 eV, 比碘甲烷的 (1, 1) 通道总 KER 高约 0.7 eV<sup>[10]</sup>. 表 1 中 (1, 1) 通道的  $\text{CH}_3^+$  的 KER 高于来自 (1, 1) 通道的  $\text{CH}_m^+$  ( $m=2, 1, 0$ ) 离子的 KER.  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  和  $\text{C}^+$  的 KER 分别为 3.3, 3.0 和 2.9 eV, 这一趋势与碘甲烷库仑爆炸 (1, 1) 通道生成的  $\text{CH}_m^+$  碎片 KER 变化的趋势类似. 但由于观测到了脱氢的二价母体离子峰  $\text{CH}_m\text{Br}^{2+}$  ( $m=1, 2$ ),  $\text{CH}_m^+$  ( $m < 3$ ) 的主要生成通道可能与碘甲烷的情况不同, 不是来自脱氢而是直接来自  $\text{CH}_m\text{Br}^{2+}$  ( $m < 3$ ) 的库仑爆炸.

图 3 所示的  $\text{HBr}^+$  存在 2 组 KER, 一组为 0.058 eV ( $^{79}\text{Br}$ )/0.057 eV ( $^{81}\text{Br}$ ), 另一组为 0.65 eV ( $\text{H}^{79}\text{Br}^+$ )/0.65 eV ( $\text{H}^{81}\text{Br}^+$ ). 根据动量守恒, 低 KER 的  $\text{HBr}^+$  对应解离通道的总 KER 为 0.39 eV, 而高 KER 的  $\text{HBr}^+$  对应解离通道总 KER 为 4.4 eV; 前者接近于  $\text{CH}_3\text{Br}^+$  的多光子解离通道的总 KER, 后者与  $\text{CH}_3\text{Br}^{2+}$  库仑爆炸 (1, 1) 通道总 KER 接近. 因此, 两组不同 KER 的  $\text{HBr}^+$  被认为分别来自  $\text{CH}_3\text{Br}^+$  的多光子解离和  $\text{CH}_3\text{Br}^{2+}$  的库仑爆炸:



为方便起见, 方程 (6) 和 (7) 通道按碎片所带电荷记为 (0, 1)' 和 (1, 1)'.

利用以上类似的分析方法, 指认了以下离子的解离通道. 对于  $\text{CH}_3\text{Br}^{3+}$ , 观察到的解离通道为 (1, 2),  $\text{CH}_m^+$  ( $m=3, 2, 1, 0$ ), 随着氢原子数  $m$  的减小, KER 依次为 7.0, 6.6, 5.9 和 5.4 eV. 这与通道 (1, 1) 类似. 通过碎片离子的 KER 数据, 高价母体离子  $\text{CH}_3\text{Br}^{4+}$  和  $\text{CH}_3\text{Br}^{5+}$  的解离也被指认. 在质谱中没有  $\text{CH}_3^+$  离子峰, 说明  $\text{CH}_3^+$  离子不稳定, 会发生进一步解离.  $\text{Br}^{2+}$  来自通道 (1, 2) 和通道 (2, 2) 的质谱峰部分重叠, 图 4(I) 为对谱峰的高斯拟合, 通过拟合得到了对应于这两个通道的 KER.  $\text{Br}^{3+}$  的质谱峰见图 4(J). 上述离子的 KER 值被列于表 1. 计算指出  $\text{Br}^{3+}$  的对应碎片为图 4(C) 中的  $\text{C}^{2+}$ . 对于母体离子的脱氢通道, 当解离发生时, 根据动量守恒, 大部分动能被 H 带走而对应  $\text{CH}_m\text{Br}^+$  和  $\text{CH}_m\text{Br}^{2+}$  的 KER 约为总 KER 的 1%. 对于  $\text{CH}_m\text{Br}^+$ , 受到飞行时间质谱分辨率的限制, 没有观察到由前向和后向离子造成的谱峰分裂, 因此难以计算 KER 值. 但是对于二价离子  $\text{CH}_m\text{Br}^{2+}$  ( $m=1, 2$ ), 观察到了谱峰分裂并计算了每个通道的 KER.  $\text{CH}_3^{79}\text{Br}^{2+}$  与  $\text{CH}^{81}\text{Br}^{2+}$  的谱峰重叠, 根据  $\text{CH}_3^{81}\text{Br}^{2+}$  的谱峰在  $\text{CH}^{81}\text{Br}^{2+}$  的谱峰中拟合出了  $\text{CH}_3^{79}\text{Br}^{2+}$  的峰以排除其对  $\text{CH}^{81}\text{Br}^{2+}$  的干扰.

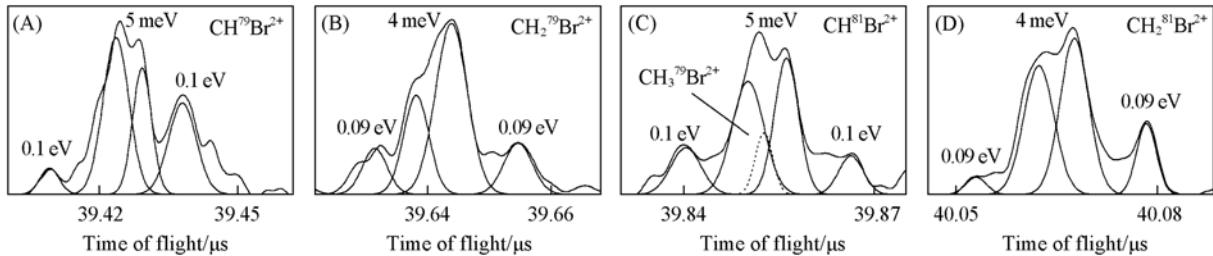
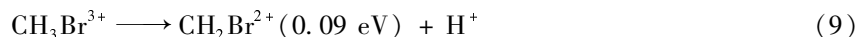
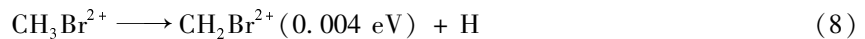


Fig. 5 Mass spectra of  $\text{CH}_m^{79}\text{Br}^{2+}$  and  $\text{CH}_m^{81}\text{Br}^{2+}$  peaks fitted by a sum of Gaussian distributions

(A)  $\text{CH}^{79}\text{Br}^{2+}$ ; (B)  $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^{2+}$ ; (C)  $\text{CH}^{81}\text{Br}^{2+}$  (including  $\text{CH}_3^{79}\text{Br}^{2+}$ ); (D)  $\text{CH}_2^{81}\text{Br}^{2+}$ .

图 5(B) 和 (D) 显示  $\text{CH}_2\text{Br}^{2+}$  包含 2 组 KER 的谱峰. 计算得到其 KER 分别为 0.004 和 0.09 eV. 基于动量守恒计算出总 KER 为 0.38 和 8.5 eV, 据此指认其来自如下 2 个脱氢通道:



分别记作 (2, 0)' 和 (2, 1)', 通道 (9) 的 KER (8.5 eV) 略大于  $\text{CH}_3\text{Br}^{3+}$  的 (1, 2) 解离通道的 KER

(8.3 eV). 这说明库仑爆炸时  $H^+$  与  $CH_2Br^{2+}$  间的有效电荷距离小于  $CH_3^+$  与  $Br^{2+}$  的.  $CHBr^{2+}$  可能来自如下多个通道:

(I)  $CH_3Br^{2+}$  或  $CH_3Br^{3+}$  的消去  $H_2$  反应:



(II)  $CH_2Br^{2+}$  或  $CH_2Br^{3+}$  的脱氢反应:



实验中观察到了  $H^+$  和  $H_2^+$ , 但无法分辨其 KER, 只能得到它们的 KER 分布范围. 因此,  $CHBr^{2+}$  所来自的解离通道还无法确认.

对于双原子分子, 增强电离模型认为高电荷离子的库仑爆炸发生在临界核间距  $R_c$  [17]

$$KER(p, q) = (14.4pq)/R_c \quad (14)$$

式中,  $p, q$  为库仑爆炸生成离子碎片所带的电荷数,  $KER(p, q)$  为库仑爆炸通道  $(p, q)$  的总 KER. 将此模型应用于溴甲烷库仑爆炸时, 用  $R_{p,q}$  代替  $R_c$  代表发生库仑爆炸时实际的有效电荷距离, 而非简单的 C—Br 键长. 对于溴甲烷的库仑爆炸解离通道  $(p, q)$ , 有效电荷距离  $R_{p,q}$  可通过方程(15)来计算 [10]:

$$R_{p,q} = 14.4pq/KER(p, q) \quad (15)$$

计算值列于表 1. 从表 1 中数据可以看到, 与碘甲烷库仑爆炸近似发生在同一增强电离有效电荷间距不同, 在溴甲烷的库仑爆炸时, 有效电荷距离  $R_{p,q}$  随  $p, q$  乘积的增大而增大.  $HBr^+$  生成通道的有效电荷间距介于生成  $CH_3^+$  和  $Br^+$  的  $(1, 1)$  通道和生成  $CH_2^+$  和  $Br^+$  的有效电荷间距之间.

在研究中发现, 碎片离子  $CH_m^+$  的 KER 随氢原子个数  $m$  的变化趋势与解离通道有关. 对于单电荷离子  $CH_mBr^+$  的多光子解离通道, KER 随  $m$  的减小而增大; 而对于多电荷离子  $CH_mBr^{n+}$  ( $n > 1$ ) 的库仑爆炸, KER 随  $m$  的减小而减小. 在之前碘甲烷的研究中多光子解离通道和库仑爆炸通道产生的  $CH_m^+$  的 KER 均随氢原子个数  $m$  的减小而减小, 对于这两种通道, 都用  $CH_3^+$  碎片的分步解离来解释. 而对于溴甲烷, 由于观测到了脱氢的  $CH_mBr^{n+}$  ( $m < 3$ ) 离子, 并且在多光子解离通道发生了与碘甲烷实验相反的现象, 可认为  $CH_m^+$  可能主要来自母体离子脱氢后的直接解离而非  $CH_3^+$  碎片的分步解离. 溴甲烷母体离子的脱氢既发生在多光子解离通道, 也发生在库仑爆炸通道; C—Br 键的键长随着 H 原子的减少而增大, 同时键能随之减小. 对于多光子电离, C—Br 键键能的减小导致解离碎片离子动能的增加. 而对于库仑爆炸, C—Br 键的拉长导致有效电荷间距增大, 从而降低了库仑爆炸的 KER.

### 3 结 论

得到了溴甲烷在强激光场中电离解离的飞行时间质谱并计算了系列谱峰的动能释放(KER). 用多光子解离和库仑爆炸解释了实验结果. 与碘甲烷在强场中的实验结果相对比发现: (1) 在相同的激光场强下, 碘甲烷电离解离的最高价碎片离子为  $I^{6+}$  而溴甲烷为  $Br^{3+}$ ; (2) 溴甲烷质谱中存在母体离子的脱氢产物  $CH_mBr^+$  和  $CH_mBr^{2+}$ , 而对于碘甲烷, 没有检测到此通道, C—I 键首先断开; (3) 质谱中存在  $H^{79}Br^+$  和  $H^{81}Br^+$ , 这在碘甲烷的电离解离中不存在; (4) 溴甲烷库仑两体爆炸的有效电荷间距随着两碎片电荷乘积的增大而增大, 而对于碘甲烷此间距几乎不随电荷乘积变化; (5)  $CH_m^+$  ( $m = 0, 1, 2$ ) 生成通道可能与碘甲烷不同, 主要不是来自  $CH_3^+$  的顺序脱氢, 而是来自脱氢母体离子的直接解离. 造成这些不同的重要原因为: 与 I 原子相比, Br 原子的半径较小, 其原子核对外层电子的束缚能力较强, C—Br 键强于 C—I 键. 因此在强激光场作用下, Br 正离子的最高价态低于 I 正离子. 由于碘原子半径较大, 其与碳原子生成的键的强度比 C—H 键小, 在强激光场作用下 C—I 键首先解离, 生成  $CH_3^+$ , 然后  $CH_3^+$  再逐步解离 H, 生成  $CH_2^+$  和  $CH^+$ ; 而由于溴原子的半径较小, C—Br 键强度比 C—I 键大, 在强激光场作用下, 溴甲烷的 C—H 键存在一定几率先于 C—Br 键断裂, 生成脱氢的母体离子, 再通过 C—Br 键的断裂而生成  $CH_m^+$  ( $m = 0, 1, 2$ ). 由于多原子分子在强场中电离解离的复杂性, 关于各

种解离模式的机理还有待于进一步的实验和理论研究.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Law K. S. , Sturges W. T. . Halogenated Very Short-lived Substances(2006) in Scientific Assessment of Ozone Depletion[R] , Geneva: World Meteorological Organization, 2007
- [ 2 ] Butler J. H. . Nature[J] , 2000 , **403**: 260—261
- [ 3 ] Talukdar R. K. , Vaghjiani G. L. , Ravishankara A. R. . J. Chem. Phys. [J] , 1992 , **96**: 8194—8201
- [ 4 ] Min Z. Y. , Wong T. H. , Bersohn R. J. . Chem. Phys. [J] , 1999 , **110**: 9956—9960
- [ 5 ] Amaral G. , Xu K. , Zhang J. . J. Phys. Chem. A[J] , 2001 , **105**: 1115—1120
- [ 6 ] Xu D. D. , Huang J. H. , Price R. J. , *et al.* . J. Phys. Chem. A[J] , 2004 , **108**: 9916—9923
- [ 7 ] Brunetaud E. , Kleiner I. , Lacombe N. . J. Mol. Spectrosc. [J] , 2002 , **216**: 30—47
- [ 8 ] Lipciuc M. L. , Janssen M. H. M. . J. Chem. Phys. [J] , 2007 , **127**: 224310
- [ 9 ] Tanaka M. , Murakami M. , Yatsuhashi T. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2007 , **127**: 104314
- [ 10 ] Liu H. T. , Yang Z. , Gao Z. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J] , 2007 , **126**: 044316
- [ 11 ] XING Xiao-Peng(邢小鹏) , TIAN Zhi-Xin(田志新) , LIU Peng(刘鹏) , *et al.* . Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)[J] , 2002 , **15**: 83—87
- [ 12 ] Xing X. , Tian Z. , Liu H. , *et al.* . J. Phys. Chem. A[J] , 2003 , **107**: 8484—8491
- [ 13 ] Augst S. , Strickland D. , Meyerhofer D. D. , *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J] , 1989 , **63**: 2212—2215
- [ 14 ] Larochelle S. , Talebpour A. , Chin S. L. . J. Phys. B-at Mol. Opt. [J] , 1998 , **31**: 1201—1214
- [ 15 ] Posthumus J. H. , Plumridge J. , Thomas M. K. , *et al.* . J. Phys. B-at Mol. Opt. [J] , 1998 , **31**: L553—L562
- [ 16 ] Siozos P. , Kaziannis S. , Kosmidis C. . Int. J. Mass Spectrum. [J] , 2003 , **225**: 249—259
- [ 17 ] Posthumus J. H. , Giles A. J. , Thompson M. , *et al.* . J. Phys. B-at Mol. Opt. [J] , 1996 , **29**: L525—L531

## Ionization and Dissociation of Methyl Bromide in Intense Laser Field

YANG Zheng<sup>1</sup> , LIU Hong-Tao<sup>1</sup> , TANG Zi-Chao<sup>2</sup> , GAO Zhen<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

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

**Abstract** Ionization-dissociation of methyl bromide in intense laser field was studied using home-built reflection time-of-flight mass spectrometer. Based on the relative high resolution of the RTOF-MS( $M/\Delta M > 2000$ ), the Kinetic Energy Release(KER) of the fragment ions was measured. Multiphoton dissociation and Coulomb explosion mechanisms were used to explain the experimental results. Comparing with the result of methyl iodide in intense laser field, some differences are observed: (1) at the same laser field intensity, the highest charged fragment ion of methyl bromide was  $\text{Br}^{3+}$ , lower than  $\text{I}^{6+}$  of methyl iodide; (2) the dehydrogenation channel was observed in the multiphoton dissociation or Coulomb explosion of methyl bromide, but was not observed in the case of methyl iodide; (3)  $\text{HBr}^+$  was observed, but there was no similar channel in the case of methyl iodide; (4) for methyl bromide, the valid charge distance of Coulomb explosion increases with the product of  $p$  and  $q$ ; while in the case of methyl iodide, the distance remained almost the same; (5) the producing channel of  $\text{CH}_m^+$  ( $m = 0, 1, 2$ ) is different from the ionization-dissociation of methyl iodide in which the stepwise dissociation of  $\text{CH}_3^+$  was thought to be the main channel,  $\text{CH}_m^+$  ( $m = 0, 1, 2$ ) of methyl bromide are mainly from the products of the direct dissociation of the dehydrogenated parent ions instead of the stepwise dissociation of  $\text{CH}_3^+$ .

**Keywords** Time-of-flight mass spectrometry; Intense laser field; Coulomb explosion; Multiphoton dissociation

(Ed. : S, I)