

甲胺分子共振增强多光子电离 的波长依赖性*

方 黎 张 冰 柳晓军 郭文跃 魏 杰 蔡继业

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

摘 要 使用激光多光子电离质谱技术, 研究了甲胺分子在 425 nm~ 495 nm 波长范围内共振增强多光子电离碎裂(REMPIF)过程, 记录了母体离子和与碎片离子产额与波长的依赖关系。由于共振增强多光子电离(REMPI)母体离子谱与碎片离子谱的相似性, 可用探测总离子信号的方法来替代单独的母离子探测, 有效地提高痕量探测的灵敏度。

关键词 甲胺, 共振增强多光子电离, 质谱, 离子产额的波长依赖性。

1 引 言

激光多光子电离技术的一个极具吸引力的特性是: 通过仔细控制激光的频率和能量, 可以产生某些分子的母体离子^[1], 这对于研究分子样品的性质非常重要。然而人们在实验中发现, 有些分子的光电离过程很难产生母离子, 而仅有大量的碎片离子, 如某些氨基酸^[2], 母体离子产额与碎片相比非常小, 而一些电离能更高的芳香族分子, 甚至没有母体离子产生^[3]。在这种情况下, 研究碎片离子的特性就具有特别重要的意义。

另一方面, 激光共振增强多光子电离与质谱技术相结合, 可以提供高灵敏度^[4, 5]和高选择性^[6]的方法, 探测和研究多种气相的有机和无机分子, 如 Zandee^[7, 8]等人用此方法研究了苯、NO、I₂、丁二烯的波长依赖关系。

甲胺分子和离子在天王星等外星球的大气化学模型中占有重要地位, 并且它还是表面物理化学研究领域的一种典型分子^[9], 一直受到化学和物理学家的重视。如: Tsuboi^[10]等人在 200 nm~ 250 nm 范围测得了甲胺的紫外吸收谱, Long C. Lee^[11]等人在 193 nm 和 248 nm 波长处, 利用总的离子电流信号测得了甲胺的双光子电离系数。Motte-Tollet^[12, 13]等人用电子轰击能量损失的方法研究了甲胺的振动激发。

本文作者在可见激光 425 nm~ 495 nm 波长范围内, 研究了甲胺分子的双光子共振增强四光子电离的分质量谱, 记录了甲胺分子的母体离子和碎片离子的相对丰度, 比较了它们对激发波长的依赖关系。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996 年 12 月 31 日; 收到修改稿日期: 1997 年 4 月 7 日

2 实验装置

实验装置如图 1 所示。光源采用 XeCl 准分子激光器(308 nm, 脉宽 10 ns) 泵浦的染料激光器(FL2000 Lambda Physik), 实验所用波长覆盖范围为 425 nm~ 495 nm, 分别使用了三种染料: 香豆素 120(425 nm~ 455 nm)、香豆素 1(445 nm~ 475 nm) 和香豆素 102(465 nm~ 495 nm), 激光脉冲宽度 10~ 15 ns, 带宽为 0.01 nm~ 0.02 nm, 单脉冲能量为 2~ 3 mJ, 激光波长由 2 米光栅单色仪标定(分辨率约 10 cm^{-1})。染料激光由焦距为 70 mm 的透镜聚焦, 在高真空室中与样品气束垂直交叉, 产生的各离子信号由引出电场引出($\sim 100\text{ V/cm}^{-1}$), 经加速电场($\sim 1200\text{ V/cm}^{-1}$) 加速后, 自由飞行($\sim 1\text{ m}$) 至微通道板(MCP)。液体样品蒸汽通过针阀控制的玻璃毛细管进入高真空反应室。真空反应室由一台油扩散泵(500 l/s) 和一台涡轮分子泵(500 l/s) 维持真空, 静态背景气压 $\sim 1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 动态工作气压 $6.7 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 。离子信号的采集和处理由前置放大器、瞬态记录仪(100 MHz) 和微计算机完成。实验时, 每隔 0.1 nm 波长记录一幅平均 50 次的质谱图。并在选定波长处, 测得了不同激发光强下, 各离子碎片的强度。甲胺样品为上海试剂三厂制造的甲基胺水溶液(实验时未经进一步纯化)。

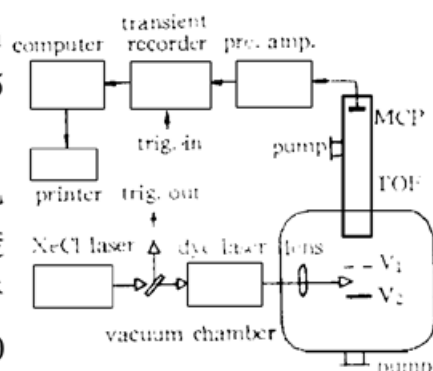


Fig. 1 Schematic diagram for experimental apparatus

3 实验结果和讨论

如图 2 所示, 甲胺分子在 455.4 nm 处的多光子电离飞行时间质谱中, 主要有甲胺的母体离子 CH_3NH_2^+ (质量为 31)、失去一个氢的碎片离子 CH_2NH_2^+ (质量为 30) 和 CHNH^+ (质量为 28) 以及较弱的 CH_2NH^+ (质量为 29)。在其他波长处也有类似的谱图, 只是质谱峰的相对强度有些变化。

甲胺分子的第一吸收带(A 带) 具有弥散的带结构, 文献[10] 研究了它的紫外单光子吸收谱, 并讨论了其 A 带的振动结构, 确认 0-0 带位于 41715 cm^{-1} (239.7 nm), 在本实验所选波长范围内, 双光子正好与其 A 吸收带共振。另外甲胺分子的电离能为 8.97 eV, 本实验波段中至少需要四个光子才能电离。实验中还在 449.7 nm 波长处(选用此波长, 仅仅因为这时各离子信号较强) 测得了母体离子 M31 和碎片离子 M30、M28 的光强指数分别为 2.32、2.46 和 3.14。母体离子的光强指数远小于 4, 这表明: 甲胺分子经历了双光子共振, 四光子电离的 2+2 过程, 并且母体离子有较多的碎裂。另外, M30 的光强指数也小于 M28 的光强指数, 可能进一步碎裂而产生 M29 碎片离子。

图 3 给出了甲胺分子共振增强多光子电离的波长谱(REMPIS), 与紫外单光子吸收谱^[10] 非常一致。从该谱中可以清楚地看到甲胺 A 吸收带的带头(约 480 nm) 以及一些振动能级。另外, 母体离子和各碎片离子的形状也非常相似。最明显的特征是, 在波长接近吸收带头时, 母体离子和碎片离子的产额都迅速下降。这表明甲胺分子首先经历了双光子共振吸收, 然后再进一步吸收光子而电离。母体离子和各碎片离子产额波长依赖性的相似性说明碎片离子来源于母体离子的进一步解离, 即该过程符合母体离子解离阶梯。另一方面, 由于总离子信号的强度在所研究的波长范围内, 与单光子吸收谱相似, 这表明, 在甲胺的多光子电离过程中,

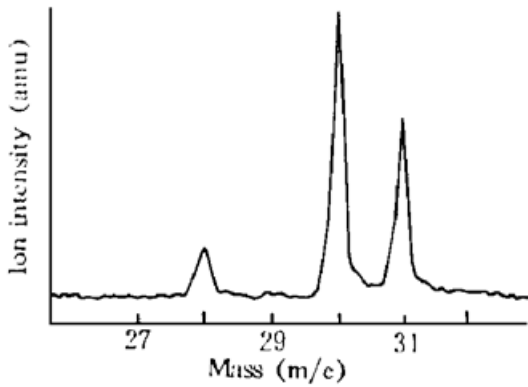
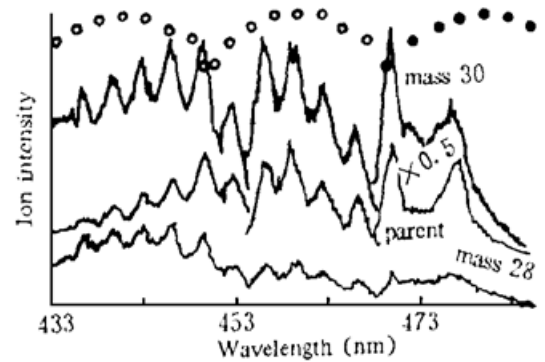


Fig. 2 Mass spectrum of methylamine at 455.4 nm

Fig. 3 REPIS of fragmentations yields compared with the parent ion (\circ ●) denote three laser power profile respectively

首先发生的双光子吸收截面决定了最终离子产物的强度。这在一定程度上说明,甲胺分子 A 态的二次双光子吸收电离截面在所研究的波长范围内,几乎与波长无关,总的电离截面取决于 A 态的双光子吸收截面。

由图 3 可见,随着激光波长的减小(光子能量增大),碎片离子强度相对增大,而母体离子相对减小,这正是母体离子内能增加导致碎裂几率增加的结果,这从另一方面说明碎片离子来源于母体离子的解离。

即使在激光波长接近吸收带头处,虽然母体离子很强,而碎片离子仍然有较大的丰度,这表明在本实验所用的波长和能量范围内,不能单独产生母体离子,而碎片离子总是占有一定的丰度。胺类分子离子很容易发生 β 键断裂,在非共振多光子电离和电子轰击质谱中,母体离子强度总是弱于碎片离子^[14],本实验中,即使在激发波长接近双光子吸收限时,也仅仅做到母体离子强于碎片离子。

结 论 甲胺分子共振双光子电离过程中,碎片离子总是伴随着母体离子,不能产生单独的母体离子。碎片离子与波长的关系和母体离子非常相似,可以认为它在此波段的多光子电离和解离过程符合母体离子解离阶梯模型^[15]。

在共振增强多光子电离过程中对于没有母体离子产生的分子来说,就存在可能性,总碎片离子产额的波长关系与单光子吸收谱一致^[16]。

在本实验中,可以预计,在更短的波长处,碎片离子将会大大强于母体离子,这种情况给直接研究和探测分子离子带来了困难,但由于碎片离子均来源于母体离子的碎裂,可以间接反映母体分子的一些特性,这时,探测总离子信号就等于探测了母体离子,也就相当于探测了母体分子,而总离子信号强度无疑会大于母体离子强度。对于其他的分子,如果碎片离子均来源于母体离子,同时母体离子碎裂严重,甚至不产生母体离子时,探测总离子信号,会极大地提高灵敏度,这对于研究分子离子和痕量探测有重要意义。

参 考 文 献

- [1] J. Grotemeyer, U. Boesl, K. Walter *et al.*, A general soft ionization method for mass spectrometry: Resonance-enhanced multi-photon ionization of biomolecules. *Org. Mass. Spec.*, 1986, **21**: 645~ 653
- [2] Friedrich Engelke, Jong Hoon Hahn, Wolfgang Henke *et al.*, Determination of phenylthiohydantoin-amino acids by two-step laser desorption/multiphoton ionization. *Anal. Chem.*, 1987, **59**: 909~ 912
- [3] E. C. Apel, N. S. Nogar, Multiphoton photoionization mass spectra of nitrobenzene and 2, 4, 6, -trinitrotoluene. *Int. J. Mass Spec. and Ion Proc.*, 1986, **70**: 243~ 246
- [4] Charles M. Klimcak, John E. Wessel, Gas chromatography with detection by laser excited resonance enhanced 2-photon photoionization. *Anal. Chem.*, 1980, **52**: 1233~ 1239
- [5] James H. Glowia, Stephen J. Riley, Steven D. Colson, The MPI spectrum of expansion-cooled ammonia: photophysics and new assignments of electronic excited states. *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**(9): 4296~ 4309
- [6] D. M. Lubman, R. Naaman, R. N. Zare, Multiphoton ionization of azulene and naphthalene. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(5): 3034~ 3040
- [7] L. Zandee, R. B. Bernstein, Laser ionization mass spectrometry: Extensive fragmentation via resonance-enhanced multiphoton ionization of a molecular benzene beam. *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**(5): 2574~ 2575
- [8] L. Zandee, R. B. Bernstein, Resonance-enhanced multiphoton ionization and fragmentation of molecular beam: NO, I₂, Benzene, and butadiene. *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**(3): 1359~ 1371
- [9] A. G. Baca, M. A. Schulz, D. A. Shirley, Electron energy loss spectroscopy (EELS) of CH₃NH₂ absorbed on Ni(100), Ni(111), Cr(100), and Cr(111). *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**(11): 6001~ 6008
- [10] Masamichi Tsuboi, Akiko Y. Hirakawa, Hiroyuki Kawashima, The structure of the methylamine molecule in an excited electronic state. *J. Mol. Spec.*, 1969, **29**: 216~ 229
- [11] Long C. Lee, William K. Bischel, Two-photon-ionization coefficients of propane, 1-butene, and methylamines. *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**(1): 203~ 207
- [12] F. Motte-Tollet, M. -J. Hubin-Franskin, J. E. Collin, Resonant vibrational excitation of methylamine by low electron impact. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(11): 7843~ 7850
- [13] F. Motte-Tollet, M. -J. Hubin-Franskin, J. E. Collin, Vibrational excitation of methylamine by electron impact in the 4.5~ 30 eV energy range. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**(10): 7314~ 7322
- [14] 洪山海, 光谱解析法在有机化学中的应用, 北京, 科学出版社, 1980年, 301~ 302
- [15] M. B. Robin, Multiphoton fragmentation and ionization. *Appl. Opt.*, 1980, **19**(23): 3941~ 3946
- [16] A. Marshall, A. Clark, R. Jennings *et al.*, Resonant two-photon ionization of aromatic molecules: Wavelength dependences and fragmentation data, *International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy and its Applications* (5th, 1990, Varese, Italy), Resonance Ionization Spectroscopy, 1990, 173~ 176

Wavelength Dependence of Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization of Methylamine

Fang Li Zhang Bing Liu Xiaojun Guo Wenyue Wei Jie Cai Jiye
(Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

(Received 31 December 1996; revised 7 April 1997)

Abstract Laser ionization mass spectrometry is used to study the wavelength dependence of resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) of methylamine, and both the parent and fragment ion yields are recorded in the wavelength range of 425~ 495 nm. Similarities in the REMPI spectra of all the ions could lead to greater trace detection sensitivity if the total ion yield is concerned instead of only the parent ions.

Key words methylamine resonance-enhanced multiphoton ionization, mass spectrometry, wavelength dependence of ion yields.