

# 乙胺分子的多光子电离过程质谱研究\*

魏杰 方黎 张冰 郭文跃 章莲蒂 张树东 蔡继业

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱开放实验室, 合肥 230031)

**摘 要** 报道了乙胺分子在 440~ 475 nm 波长范围内多光子电离(MPI)质谱(MS)研究结果。碎片离子主要由母体离子碎裂模式产生。母体离子  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$  由经  $3s$  里德堡态的  $(2+2)$  共振多光子电离产生后, 大部分发生  $\beta$  键断裂, 形成  $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$  离子, 还有一部分再吸收一个光子, 通过 C-H( $\text{CH}_2$ ) 键的断裂产生了  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}^+\text{H}_2$  离子。 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}^+\text{H}_2$  和  $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$  离子最容易发生的碎裂过程是脱去氢分子, 分别产生  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  (分子式) 离子和  $\text{CH}\equiv\text{N}^+\text{H}$  离子。

**关键词** 多光子电离, 质谱, 乙胺。

## 1 引 言

多光子电离过程是光化学和光物理感兴趣的研究内容之一<sup>[1, 2]</sup>。多光子电离-质谱与电子轰击(EI)-质谱的明显区别在于多光子电离的多步过程, 它不仅可以有中间共振能级的解离, 在一个激光脉冲时间内, 母体离子可继续吸收光子离解, 而碎片也可继续吸收光子电离或离解。

人们普遍认为胺基团具有很强的影响离子形成的能力<sup>[3]</sup>。胺类物质是多光子电离较感兴趣的一类物质。这是因为它们具有较低的电离势, 在可见光区只需几个光子即可实现电离, 同时, 电子轰击-质谱及真空紫外单光子电离对它们也有较多的研究, 容易获得所需的数据。本文讨论乙胺分子在 440~ 475 nm 波长范围内的多光子电离过程。

## 2 实 验

本文中实验采用分子束技术并用飞行时间质谱仪探测产物离子。实验装置由激光光源、分子束装置、信号探测和数据采集系统三部分组成, 参考文献[4]作了详细说明。激光光源为 XeCl 准分子激光器泵浦的染料激光器。染料激光由焦距为 70 mm 的石英透镜聚焦, 在飞行时间质谱仪的离子引出电场中间与样品扩散束垂直交叉。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。本实验中所用激光染料为香豆素-1, 激光输出波长为 440~ 484 nm, 脉宽约 10 ns, 重复频率 1.5 Hz。真空室未进气时的背景压强为  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa, 进气时的压强为  $6.5 \times 10^{-3}$  Pa。排斥电压为 100 V, 加速电压为 1300 V。瞬态记录仪由中国科学技术

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996-12-29; 收到修改稿日期: 1997-02-09

大学快电子学实验室研制, 实验中使用 100 MHz 的采样频率。离子飞行时间转换为质荷比 ( $m/z$ ) 时, 转换系数由丙酮多光子电离产生的两种离子  $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$  ( $m/z = 58$ ) 和  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  ( $m/z = 43$ ) 标定。

从可探测到离子信号时起, 激光波长扫描间隔以 0.2 nm 进行, 信号进行 50 次平均, 从而减小噪声的影响。

### 3 实验结果和讨论

乙胺结构式为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。图 1 为乙胺分子在几个不同波长处的飞行时间质谱。图中, 离子飞行时间经转换后用质荷比 ( $m/z$ ) 表示。离子信号从 466.9 nm 处出现, 至激光染料工作波长的短波端减小并消失。由图 1 可见, 在不同波长上,  $m/z$  不同的离子具有近似相同的相对强度分布。 $m/z$  不同的各种离子归属如下, 最强的是  $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$  离子 ( $m/z = 30$ ), 其他离子中,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}^+\text{H}_2$  离子 ( $m/z = 44$ ) 和  $\text{CH}\equiv\text{N}^+\text{H}$  离子 ( $m/z = 28$ ) 比  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  离子 (分子式,  $m/z = 42$ ) 和  $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}$  离子 ( $m/z = 29$ ) 强些, 母体离子  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$  ( $m/z = 45$ ) 只在部分波长范围出现, 离子强度很小, 另一种碎片离子是  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$ )。

图 2 是乙胺电子轰击-质谱图<sup>[5]</sup>, 可以看出多光子电离和电子轰击碎裂模式很相似,  $m/z = 30$  的离子均很强, 乙胺电子轰击产生的母体离子相对强度比多光子电离产生的稍大, 而  $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$  离子的相对强度有所减弱。多光子电离的优点在于, 离子的产生装置较简单, 同时, 利用它可以获得有关中间共振态的信息。

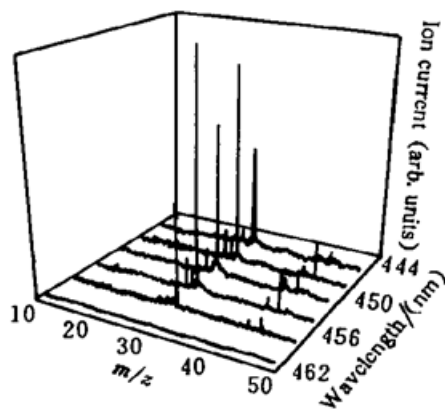


Fig. 1 The MPI mass spectra of ethylamine ion currents are not corrected for different laser output energy

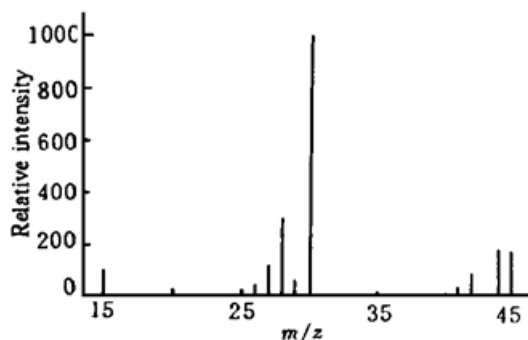


Fig. 2 EI mass spectrum of ethylamine

在多光子电离中, 碎片离子的产生存在着两种不同通道, 即中性碎片的电离和母体离子的碎裂, 它们的主要区别是, 一个先碎裂后电离, 另一个先电离后碎裂。乙胺分子多光子电离中碎片离子的主要产生通道是母体离子的碎裂, 这有三个方面的原因。第一, 两种主要离子  $m/z = 30$  和 44 均含有 N 原子。第二, 实验中, 在激光染料工作波段的长波部分, 虽然激光强度仍然比较大, 并没有离子产生, 多光子电离离子信号在 466.9 nm 处才开始出现, 单光子能量为  $21420 \text{ cm}^{-1}$  (2.66 eV)。乙胺分子 ( $n_{\text{N}} \rightarrow 3s$ ) 的激发频率处于  $40000 \sim 46000 \text{ cm}^{-1}$  范围内<sup>[6]</sup>。在探测到离子信号的开始处, 二光子能量与  $3s$  里德堡态的激发一致。在乙胺多光子电离过程中, 首先吸收两个光子共振激发到 ( $n_{\text{N}}, 3s$ ) 里德堡中间态。里德堡态与母体离子具有相似的核结构, 按富兰克-康登原理, 其上泵浦速率较大, 处于激发态的乙胺分子容易继续吸收光子并电离。第三, 由图 1 可见, 三种主要产物离子  $\text{CH}\equiv\text{N}^+\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$  和  $\text{CH}_3\text{CH}$

$= N^+ H_2$ , 它们的强度随波长的变化显示出相同的关系, 也可以猜测乙胺分子多光子电离的碎片

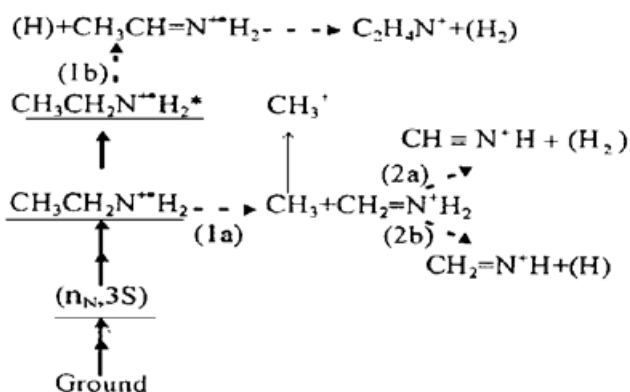


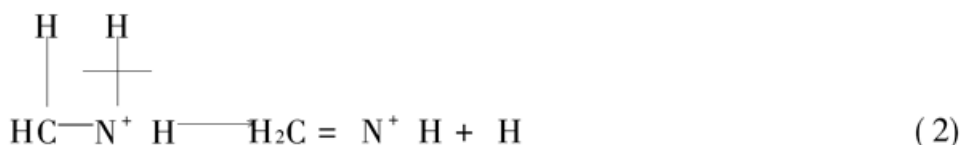
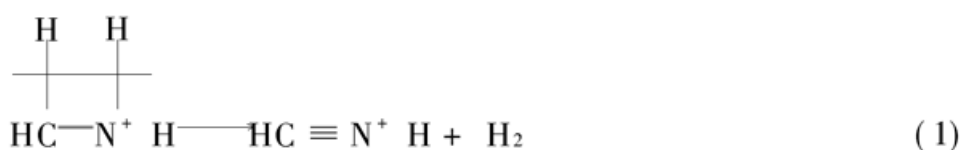
Fig. 3 The schematic MPI process of ethylamine.

$\xrightarrow{\quad}$ : The absorption of one photon,  
 $\longrightarrow$ : Unimolecular reaction

离子是由母体离子碎裂产生的。

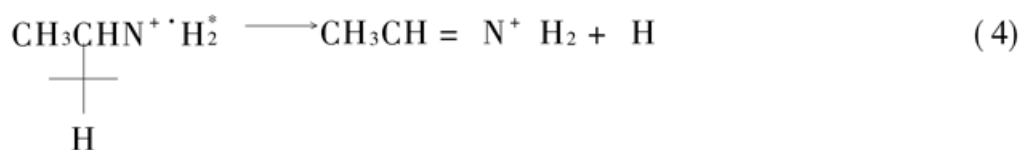
图 3 给出乙胺多光子电离的简要过程。乙胺绝热电离势为  $8.86 \text{ eV}^{[7]}$ , 母体离子  $CH_3CH_2N^+ \cdot H_2$  的形成经历的是  $(2+2)$  的共振多光子电离过程。具有孤对电子的 N 原子使得胺类电离势较低, 母体离子的形成对应于中性分子上 N 原子孤对电子之一的丢失。从头算表明  $C_2H_7N^+$  离子存在至少五种不同的稳定结构<sup>[8]</sup>,  $CH_3CH_2N^+ \cdot H_2$  是具有中性分子结构相对应的两种稳定结构之一。母体离子中 N 原子失去一个电子后,  $\alpha$ -C 原子上的电子分布偏向 N 原子, 使得 C-C 键结合较松。在图 3(1a) 反应中, 母体离子 C-C  $\beta$  键断裂, 失去甲基, 产生  $CH_2N^+ H_2$ 。母体离子中 C-C 键的解离能是  $0.9 \text{ eV}^{[9]}$ , 母体分子吸收四光子电离后, 剩余能量还足以使其断裂。 $CH_2N^+ H_2$  中电子重排, 形成稳定的  $CH_2= N^+ H_2$  离子。从图 1 可以看出, 不仅在整个波长范围上  $CH_2= N^+ H_2$  离子强度很大, 在长波处首先探测到的是该离子而不是母体离子, 所以图 3(1a) 是乙胺母体离子碎裂的主要通道。

对  $CH_4N^+$  势能面的改进的忽略双原子重叠(MNDO) 计算表明<sup>[10]</sup>,  $CH_2= N^+ H_2$  和  $CH \equiv N^+ H + H_2$  是两个深谷。前者脱去氢分子到后者的反应包括 N 原子上一个氢原子转移到与 C 原子很近, 形成与  $(CH_3NH)^+$  相近似的结构, 然后该 H 原子与另一 C 原子上的 H 原子一起以  $H_2$  分子的形式脱去。可以认为图 3(2a) 也包括了上过程。如果仅是 H 原子在转移过程中被丢掉, 则形成了  $CH_2= N^+ H$  [图 3(2b)], 即:



由图 1 可见, 在激光波长较长、单光子能量较小时,  $CH_2= N^+ H$  离子强度比  $CH \equiv N^+ H$  要稍大, 而后, 后者的强度则大于前者。这是因为(1)式中脱去一个氢分子比(2)式中脱去一个氢原子需要克服较大的反应势垒, 当离子能量增大时, 此势垒更容易被克服, 而由于(1)式产物稳定, 一旦此势垒被越过, 它的反应速率要比(2)式大。

图 3(1b) 是母体离子的另一碎裂通道。母体离子中  $\alpha$ -C 原子上的 C-H 键与  $\beta$  键相对于带正电荷的 N 原子具有相似的位置, 它的断裂产生了  $CH_3CHN^+ H_2$ 。对  $C_2H_6N^+$  的实验研究和计算分析<sup>[11]</sup> 认为, 它只存在两种稳定的结构:  $CH_3CH= N^+ H_2$  和  $CH_3N^+ H= CH_2$ 。乙胺母体离子脱氢后电子重排, 形成具有稳定结构的  $CH_3CH= N^+ H_2$ 。母体离子中,  $\alpha$ -C 原子上的 C-H 键解离能是  $3.08 \text{ eV}^{[8]}$ , 基态分子吸收四光子形成母体离子后, 没有足够的能量使该键断裂, 母体离子必须再吸收一个光子, 才能发生该碎裂反应, 即:



$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  是  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}^+\text{H}_2$  离子脱去氢分子产生的, 它可能是链状结构, 也可能异构为环状结构, 所脱去的二个氢原子并不一定具有固定的位置。

$\text{CH}_3^+$  具有与以上各种离子不同的产生机理。母体离子  $\beta$  键断裂同时产生了碎片离子和中性碎片  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$  进一步吸收光子, 产生了  $\text{CH}_3^+$  离子。 $\text{CH}_3$  自由基电离势为 9.84 eV, 它的电离需要再吸收四个光子的能量。

**结 论** 通过乙胺分子在不同波长上多光子电离-质谱的分析, 确定其多光子电离过程中先相干吸收二个光子激发到 3s 里德堡中间态。多光子电离的各种离子主要由母体离子碎裂模式产生。母体离子  $\beta$  键断裂具有优势地位, 碎片离子  $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$  很强。母体离子继续吸收一个光子后, 可发生 C-H( $\text{CH}_2$ ) 键的断裂, 它产生了另一强度较大的离子  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}^+\text{H}_2$ 。母体离子几乎全部碎裂, 因而在大部分波长区不能被探测到。 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$  和  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}^+\text{H}_2$  的碎裂均以脱去氢分子为主, 分别产生  $\text{CH}\equiv\text{N}^+\text{H}$  离子和  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  离子。前者脱去的两个 H 原子分属于 C 原子和 N 原子, 而后者脱去的两个 H 原子则不一定有固定的位置。

### 参 考 文 献

- [1] A. Gedanken, M. B. Robin, N. A. Kuebler, Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organometallic systems. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(21): 4096~ 4107
- [2] V. Vaida, D. J. Donaldson, S. P. Sapers *et al.*, Spectroscopic probe of intramolecular predissociation dynamics in clusters. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(1): 513~ 519
- [3] G. Siuzdak, J. J. BelBruno, Laser multiphoton dissociation/ionization of butylamine: competitive processes in radical cations. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(11): 4559~ 4565
- [4] 柳晓军, 张 冰, 方 黎等, 甲胺分子多光子电离质谱研究. 物理化学学报, 1996, **12**(11): 981~ 985
- [5] F. W. McLafferty, D. B. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, Vol I. New York, Wiley, 1989
- [6] E. Tannenbaum, E. M. Coffin, A. J. Harrison, The far ultraviolet absorption spectra of simple alkyl amines. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(2): 311~ 318
- [7] M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*. Vol. I, New York, Academic, 1974: 208~ 220
- [8] S. Hammerum, D. Kuck, P. J. Derrick, Isomers of amine molecular ions: the structure of  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$  and related radical cations. *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**(8): 893~ 896
- [9] J. C. Leclere, J. C. Lorquet, The electronic structure of ionized molecules, VI. n-alkylamines. *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**(4): 787~ 791
- [10] K. F. Donchi, B. A. Rumpf, G. D. Willet *et al.*, Dynamics of  $\text{H}_2$  elimination from the methaniminium cation,  $(\text{CH}_2\text{NH}_2)^+$ . Isotope effects, translational energy release, and molecular orbital calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**(2): 347~ 352
- [11] K. Levsen, F. W. McLafferty, Structure and unimolecular reactions of gaseous  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$  and  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$  ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**(1): 139~ 144

## Multiphoton Ionization Process Study of Ethylamine via Mass Spectrometry

Wei Jie    Fang Li    Zhang Bing    Guo Wenyue

Zhang Liandi    Zhang Shudong    Cai Jiye

(*Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,  
The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

(Received 29 December 1996; revised 9 February 1997)

**Abstract** The multiphoton ionization mass spectrum of ethylamine in the 440~484 nm region is studied. The MPI process follows the molecular ion fragmentation pattern. Most of the molecular ions fragment by  $\beta$ -cleavage after they have been formed from (2+2) resonance-enhanced multiphoton ionization through 3s Rydberg state. The fragment ion  $\text{CH}_2 = \text{N}^+ \text{H}_2$  is most abundant. A part of molecule ions absorb one photon, then the C-H ( $\text{CH}_2$ ) bond cleavage gives  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{N}^+ \text{H}_2$  ions. The easiest fragmentation pathway of  $\text{CH}_2 = \text{N}^+ \text{H}_2$  and  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{N}^+ \text{H}_2$  is the loss of  $\text{H}_2$  molecule, producing  $\text{CH} \equiv \text{N}^+ \text{H}$  and  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  ions respectively.

**Key words** multiphoton ionization, mass spectrum, ethylamine.

## 中国光学学会通知

中国科学院院士、中国工程院院士王大珩教授设立的《中国光学学会科技奖》从1996年已经开始执行。

1996年度的《中国光学学会科技奖(全国范围)》获得者为:

龚旗煌教授(北京大学),      曹健林教授(中科院长春光机所)

并已于1997年7月8日~11日在天津南开大学举行的中国光学学会和美国光学学会联合举办的《固体激光器-材料与应用》国际专题学术会议的开幕式上为他们颁发了奖状和奖金。

1998年度《中国光学学会科技奖(全国范围)》的发奖仪式将于1998年8月3日~6日在天津南开大学举行的国际光学委员会(Internation Commission for Optics ICO)的“信息高速公路中的光学”专题学术会议(ICO Topical Meeting “Optics for Information Infrastructure”)上举行。为此要比原规定的时间提前受理申请。请要申请上述科技奖的同志速与第一届《中国光学学会科技奖》全国评先小组索出申请表格。并于1998年4月30日以前将填好的申请表格寄回。

联系人: 战元龄教授

通信地址: 天津市南开大学现代光学研究所(300071)

电话: (022) 23505503

传真: (022) 23503118

E-mail: zha@sun.nankai.edu.cn

中国光学学会, 1997年10月31日