

# 三乙胺分子共振多光子电离及解离机理\*

郭文跃 方黎 张冰 魏杰  
张树东 章莲蒂 柳晓军 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

利用可调谐脉冲染料激光器,用多光子电离飞行时间质谱法在波长为 445.9~465.9 nm 范围内获得了三乙胺分子共振多光子电离谱和质谱。测得了三乙胺分子 MPI 过程产生的离子信号的激光能量和气压依赖关系。并用我们的实验结果对与三乙胺分子的  $S_1$  和  $S_2$  重叠区域共振的 MPID 过程的可能通道作了详细地分析。

关键词 三乙胺,多光子电离-离解,飞行时间质谱

## 1 引 言

胺类化合物,如 TMA、TEA、ABCO 和 DABCO 等,由于它们的性质和激光染料相似,荧光处于较短波长范围(发射谱的波长约为 270~300 nm)且荧光效率高(有些波段激发接近于 1),有可能成为 UV 波段的激光工作物质<sup>[1]</sup>,对其在激光作用下的动力学过程的研究有一定的实际意义。因此,关于这些物质与光的单光子和双光子作用过程各种性质的研究已引起了人们广泛兴趣<sup>[2~5]</sup>。

与三乙胺分子的  $S_1$  和  $S_2$  态共振的 MPI 过程已有报道<sup>[6,7]</sup>。但是,双光子与  $S_1$  和  $S_2$  态重叠区域(约位于 220~240 nm<sup>[8]</sup>)共振的 MPI 过程的可能通道还未完全清楚。文献<sup>[7]</sup>在 381.5~450.9 nm 范围内用光电子能谱(PES)法研究了 TEA 分子的 MPI 过程,确定了其主要通道为:



如果通道(1)是  $S_1$  和  $S_2$  态重叠区域 MPI 过程的唯一通道,而无其它通道与之竞争,则由光电子动能表达式<sup>[7]</sup>:  $K = h\omega - 2.2 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ ,可算得,当激发波长  $\lambda \leq 455 \text{nm}$  时,该通道的第二步为 Frank-Condon 原理允许的跃迁,跃迁的几率较大;当激发波长  $\lambda > 455 \text{nm}$  时,该通道的第二步为 Frank-Condon 原理禁戒的跃迁,跃迁的几率较小;这就形成 455 nm 附近 MPI 过程产生的离子信号强度的突变。反之,若有其他通道与之竞争,在 455 nm 附近离子信号强度的变化可能变得平缓。

基于以上考虑,本文用波长为 445.9~465.9 nm 染料激光对 TEA 分子 MPI 过程进行了研究,得到了 TEA 分子多光子电离飞行时间质谱和该波长范围内 TEA 分子多光子电离谱。在 456 nm

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-11-28

修改日期: 1997-01-15

附近测试了产物离子信号的激光强度和气压(腔内真空度)依赖关系。并用我们的实验结果对双光子与 TEA 分子  $S_1$  和  $S_2$  吸收带重叠区共振 MPI 过程作了详细地分析。

## 2 实验

实验装置在我们以前文章里已有详细介绍<sup>[9]</sup>。装置主要包括激光光源、分子束、TOF 质谱仪、信号检测和数据采集系统几个部分。

XeCl 准分子激光器泵浦染料激光器, 激光染料为香豆素 1(波长范围为 445.9 ~ 465.9 nm), 激光脉宽 ~10 ns, 重复频率为 2 Hz, 激光能量的改变是由向光路中加不同数目衰减片来实现的。激光束经  $f=50$  mm 的石英透镜聚焦后与分子束喷嘴产生的三乙胺(分子式为  $(C_2H_5)_3N$ ) 分子束垂直相交, 由飞行时间质谱仪探测产生的离子信号。与分子束交叉区域的激光强度为  $10^{28}$  photon  $cm^{-2}s^{-1}$ 。飞行时间质谱仪飞行管长为 1.2 m, 飞行时间与质量数的关系由丙酮光解产物  $CH_3CO^+$ (43) 和  $CH_3COCH_3^+$ (58) 进行标定。反应时腔内真空度约为  $4.2 \times 10^{-3}$  Pa。各离子质谱为 100 次激光脉冲产生的信号累加平均, 以提高其信噪比。质谱图得到的各离子信号强度值为其质谱峰包络线所包围的面积。

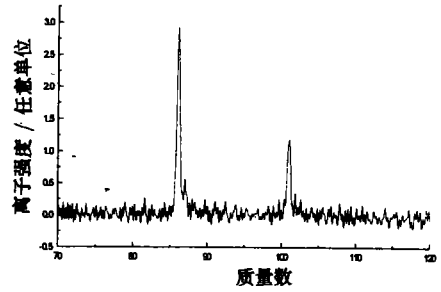


图 1 TEA 分子在激光波长为 464.2 nm MPI 质谱图

## 3 结果和分析

图 1 给出了 TEA 分子在激光波长为 464.2 nm MPI 质谱图。由质谱图可见, TEA 分子 MPI 过程产生了质量数为 101 和 86 两个离子信号峰, 分别对应着母体离子  $P(m/e = 101)$  和母体去掉一个甲基的碎片离子  $D(m/e = 86)$ , 与文献 [6] 的结果一致。

图 2 给出了 TEA 分子在波长为 445.9~465.9 nm 范围内 MPI 谱, 图中实线和虚线分别为母体离子 P 和碎片离子 D 的信号强度随波长的变化。由图 2 可以看出: (1) 整个波长范围内, 离子信号强度变化平缓, 无明显的结构。(2) 波长约小于 458 nm 时, 母体离子比碎片离子多; 波长约为 458 nm 时, 母体离子和碎片离子接近相等; 波长大于 458 nm 时, 母体离子比碎片离子少。

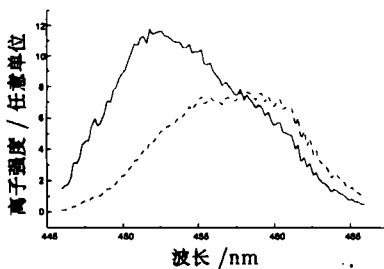


图 2 TEA 分子在波长为 445.9~465.9 nm 范围内 MPI 谱

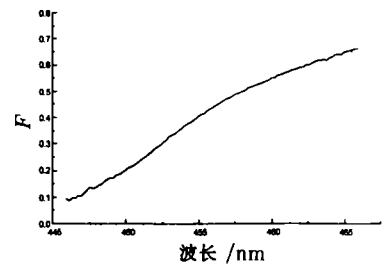


图 3 产物分支比  $F$  随激光波长的变化关系

图 3 是产物分支比  $F = \frac{D}{P+D}$  随波长的变化关系。由图 3 可见, 产物分支比随波长地增大

而单调地增加, 即波长增大碎片离子 D 占的份额增加。波长较短时, 碎片离子生成的量较少; 波长较长时, 碎片离子生成的量较多。

图 4 给出了在激光波长为 456 nm 处, 母体离子 P(a 线) 和碎片离子 D(b 线) 信号强度 ( $S$ ) 与激光强度 ( $I$ ) 的  $\log$ - $\log$  依赖关系。用最小二乘法拟合, 得到了它们的光强指数。实验得到, 母体离子的光强指数为 1.3, 碎片离子的光强指数为 1.4。可见, TEA 分子经 MPI 过程产生的两种离子信号光强指数接近相等且已近饱和。

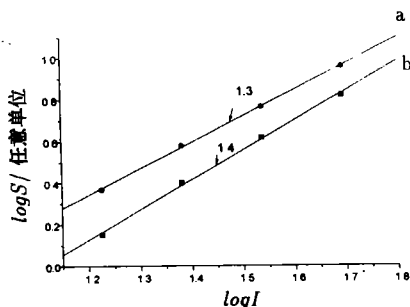


图 4 波长为 456 nm 测得的 P 和 D 与激光强度的双对数关系

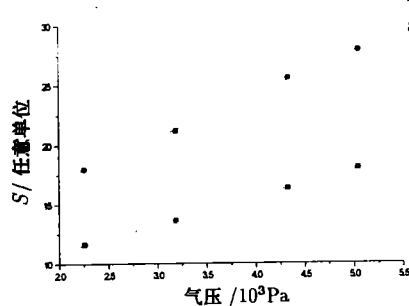


图 5 波长为 456 nm 测得的 P 和 D 与气体压力的关系

图 5 给出了在激光波长为 456 nm 处, 母体离子 P(a 线) 和碎片离子 D(b 线) 信号强度 ( $S$ ) 与气体压力 (腔内真空度) 的依赖关系。由图 5 可知, P 和 D 离子产额均随腔内真空度的变化呈线性关系, 这说明碰撞对 TEA 分子 MPI 过程的影响很小。

TEA 分子在 200~270 nm 范围内气相 UV 吸收谱显示<sup>[6]</sup>: TEA 分子约在 220~265 nm 范围内存在  $S_1$  吸收带, 对应的跃迁为  $n_N \rightarrow 3s$  的里德堡跃迁; 约在小于 240 nm 范围内存在  $S^2$  吸收带, 对应的跃迁为  $n_N \rightarrow 3p$  的 Rydberg 跃迁。本实验所用激光波长在 445.9~465.9 nm 范围, 双光子与  $S^1$  和  $S^2$  吸收带重叠区共振。TEA 分子的绝热电离势为 7.84 eV<sup>[10]</sup>, 由此可算得: 当波长小于 475 nm 时, 三光子可使之电离; 当波长大于 475 nm 时, 四光子可使之电离。

对于与  $S_1$  和  $S_2$  吸收带重叠区共振的 MPI 过程来说,  $n_N \rightarrow 3s$  双光子激发为电子态禁戒、反演振动模 ( $a_2''$ ) 允许的跃迁, 双光子吸收截面很小, 约为  $10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s}$  量级;  $n_N \rightarrow 3p$  双光子激发为电子态允许的跃迁, 双光子吸收截面较大<sup>[10]</sup>。因此, 该区域的 MPI 过程的第一步为:



文献 [7] 也有相同的结论。我们实验的激光束与分子束交叉区域的激光强度  $I$  为  $10^{28} \text{ photon cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  量级, 激光脉冲宽度  $\Delta t$  为  $10^{-8} \text{ s}$ , 光强指数小于 2, 第一步吸收已处于非饱和到饱和的过渡区, 由  $\sigma I^2 \Delta t \sim 1$ <sup>[11,12]</sup> 可估算第一步吸收截面  $\sigma \sim 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s}$  量级, 这说明了  $S_0 \xrightarrow{2h\nu} S_2^*$  的吸收截面较大, 与文献 [11] 的结论相同。

Masaharo KAWASAKI 等<sup>[7]</sup> 的 TEA 分子 MPI 过程光电子能谱结果认为: TEA 经过中间能级  $3p$  共振的 (2+1)MPI 过程为直接电离模式, 母体离子有与  $3p$  相似的势能曲线。由于 Frank-Condon 原理 (即振动能级的选择定则  $\Delta v = 0$ ) 的限制, 母体离子内能 (振动能量) 与受双光子激发而产生的  $3p$  电子振动态的振动能量相近, 也就是双光子激发能量越高母体离子内能就越大 (母体离子处于较高振动激发态)。注意到要使电离过程能够发生 ( $3p$  电子态向电离态跃迁的几率较大), 必须有 TEA 分子经  $3p$  电子态 (2+1)MPI 过程产生的光电子动能  $K \geq 0$ , 由光电子动能表达式<sup>[7]</sup>:  $K = \hbar\omega - 2.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , 可算得, 当激发波长  $\lambda \leq 455 \text{ nm}$  时, (2+1) MPI 过程发生的几率较

大,产生的总离子信号强度较大;当激发波长在 455~475 nm 之间时,虽然由 TEA 分子的绝热电离势算得了三光子可使之电离,但由于 Frank-Condon 原理的限制,(2+1)MPI 过程发生的几率较小,产生的总离子信号强度较小。实际上,我们的实验结果(见图 2)表明:在激发波长为附近 MPI 过程产生的总离子信号差别不大,MPI 谱在该波长附近较平缓。可见,通道(1)不是  $S_1$  和  $S_2$  吸收带重叠区的 MPI 过程的唯一通道,应有与之竞争的其它通道。

Parker 等<sup>[6]</sup>在激光波长为 400~530 nm 范围内研究了 TMA 和 TEA 分子的 MPI 过程,用产物分支比随波长的变化关系,对 TMA 和 TEA 分子在 (2+1) 和 (2+2)MPI 过程中吸收光子能量超过了碎片离子出现势区域的产物分支比作了分析,认为该波长范围内 TMA 和 TEA 分子的 MPI 过程为母体离子离解模型。TEA 分子的碎片离子(86 峰)出现势为 9.2 eV<sup>[6]</sup>,在我们实验波长范围内三光子能量不能产生碎片离子。而我们实验结果是碎片离子信号强度与母体离子为同一数量级,且随波长的增加而增大,有些波长范围还超过了母体离子,见图 2 或图 3。因此,经过通道(1)的 MPI 过程为:



对于  $S_2^+(3p)$  态来说,由于光电子能谱等未能探测到  $S_2^+(3p) \xrightarrow{2h\nu} S^+ + e^*$ ,我们可以认为  $S_1$  和  $S_2$  吸收带重叠区域经  $S_2^+(3p)$  态双光子电离的几率很小,这一步可以忽略。但是,该区域存在着态内转换过程<sup>[8,14]</sup>,处于  $S_1^+$  态的三乙胺分子主要有速率为  $10^8 s^{-1}$  量级的无辐射跃迁,且在重叠区域该无辐射跃迁的速率随激发能量的增加而变快<sup>[9]</sup>,文献<sup>[7]</sup>可能由于激发波长较短(激发能量大)或激光强度较低,  $S_1^+$  态再吸收光子而电离不能与该态的无辐射跃迁过程相竞争,因此未能探测到经  $S_1^+$  态再吸收光子电离的光电子。但是,对于重叠区较长的波长范围(激发能量小),无辐射跃迁的几率变小,  $S_1^+$  态再吸收光子电离可能变得较为重要,在激光强度较高时更是如此。这是与通道(1)竞争的较为可能的通道。

由于经  $S_1^+$  态的 MPI 过程为直接电离模式<sup>[7]</sup>,母体离子有与  $S_1^+$  态相似的势能曲线。由于 Frank-Condon 原理(即振动能级的选择定则  $\Delta\nu = 0$ )的限制,母体离子内能(振动能量)与电子振动态的振动能量相近,由此可算得光电子动能表达式为:

$$K = h\nu - 2.48 \times 10^4 \text{cm}^{-1}.$$

注意到要使电离过程能够发生( $S_1^+$  态向电离态跃迁的几率较大),必需有 TEA 分子经态的 MPI 过程产生的光电子动能  $K \geq 0$ 。由上式可算得,由  $S_1^+$  态再吸收单光子而产生母体离子,需激光波长为  $\lambda \leq 404 \text{nm}$ ,故在我们的激光范围内,由  $S_1^+$  态不能吸收单光子而产生母体离子。在  $S_1$  和  $S_2$  吸收带的非重叠区  $S_1$  态可吸收双光子产生母体离子<sup>[6]</sup>,我们可以设想在  $S_1$  和  $S_2$  吸收带的重叠区  $S_1^+$  态也可吸收双光子产生母体离子。因此,该通道为:



同时,在 456 nm 处母体离子和碎片离子的光强指数接近相等(见图 4)也说明了上述可能的通道。

## 4 结 论

本文用共振多光子电离飞行时间质谱方法在激光波长为 445.9~465.9 nm 范围内, 得到了 TEA 分子飞行时间质谱和共振 MPI 谱。由质谱图可以看出, TEA 分子 MPI 过程产生了母体离子  $P(m/e = 101)$  和母体去掉一个甲基的碎片离子  $D(m/e = 86)$ 。由共振 MPI 谱可以看到: 在激光波长为 445.9~465.9 nm 范围内, TEA 分子 MPI 过程产生的离子信号强度变化平缓, 且无明显的结构; 波长约小于 458 nm 时, 母体离子比碎片离子多; 波长约为 458 nm 时, 母体离子和碎片离子接近相等; 波长大于 458 nm 时, 母体离子比碎片离子少。用我们的实验结果可确定双光子与 TEA 分子  $S_1$  和  $S_2$  吸收带重叠区共振的 MPI 过程可能通道, 即该区域的多光子电离过程存在着经  $S_2$  电子态的 (2+1) REMPI 产生母体离子, 母体离子再吸收一个光子产生激发态的母体离子, 激发态的母体离子离解产生碎片离子和  $S_2$  电子态向  $S_1^+$  态的内转换, 由  $S_1^+$  态再吸收双光子产生激发态的母体离子, 激发态的母体离子离解产生碎片离子的两种可能的竞争通道。

## 参 考 文 献

- 1 Ascher M, Haas Y. Tertiary amines as possible tunable laser materials in the ultraviolet. *Appl. Phys.*, 1979, 20: 291
- 2 Yehuda HAAS, Chava LIFSHITZ. Metastable ions derived from triethylamine and benzylamine: electron impact ionization compared to infrared Multiple-photon dissociation. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 97: 46
- 3 Hitoshi Kuno *et al.* Two-photon excitation spectra of 1-Azabicyclo[2.2.2] octane and trimethylamine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55: 3097
- 4 Zapka W, Schafer F P. Excited-state absorption and two-step photo-ionization of tertiary amines. *Appl. Phys.*, 1979, 20: 287
- 5 Yutaka MATSUMI, Kinichi OBI. Relaxation processes of electronically excited trimethylamine. I. Energy Dependence of Intramolecular Processes in Isolated Molecule. *Chem. Phys.*, 1980, 49: 87
- 6 Parker D H *et al.* Multiphoton Ionization-fragmentation patterns of tertiary amines. *J. Chem. Phys.*, 1981, 75: 2577
- 7 Masahiro KAWASAKI *et al.* Multiphoton Ionization of Triethylamine: Determination of the vibrationless  $S_2$  level by laser photoelectron spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 114: 473
- 8 Clifford G CURETON *et al.* The Photophysics of Tertiary Aliphatic Amines. *Chem. Phys.*, 1981, 63: 31
- 9 柳晓军等. 甲胺分子多光子电离质谱研究. *物理化学学报*, 1996, 12: 981
- 10 Al-Joboury M I *et al.* Molecular photoelectron spectroscopy . part 2. A summary of ionization potentials. *J. Chem. Soc.*, 1964, 4434
- 11 Kasatani K *et al.* Two-photon fluorescence excitation spectra of trialkylamines. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74: 3164
- 12 冉琴等. 多光子过程光强指数的新应用 — 激发截面估计. *化学物理学报*, 1996, 9: 104
- 13 郭文跃等. 光子过程光强指数研究. *量子电子学*, 1997, 14(2): 130~136
- 14 Clifford G CURETON *et al.* Fluorescence decay of tertiary aliphatic amines. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 73: 231

## The Study of Triethylamine Resonant Multiphoton Ionization-Dissociation Process

*Guo Wenyue Fang Li Zhang Bing Wei Jie*

*Zhang Shudong Zhang Liangdi Liu Xiaojun Cai Jiye*

( Laser spectroscopy Lab., Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica Hefei 230031 )

### Abstract

The Resonant Multiphoton Ionization-Dissociation (MPID) Spectra and Mass Spectra of a Triethylamine (TEA) Molecule are attained in the wavelength range of 445.9~465.9 nm with a pulsed dye laser. The laser intensity and pressure dependence of the two ions are measured. Based on our experimental results, the possible multiphoton ionization-dissociation process of TEA molecules in the wavelength region is discussed in detail.

**Key words:** triethylamine(TEA), multiphoton ionization-dissociation (MPID), time-of-flight mass spectra

郭文跃 见本刊 1997 年第 2 期。