

用可见激光研究丙胺分子的多光子电离 *

魏杰 章莲蒂 方黎 姜芸芸 郭文跃 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学开放实验室 合肥 230031)

摘 要

本文在 443 nm、478 nm 和 532 nm 处, 获得了不同激光强度下丙胺分子多光子电离 (MPI) 飞行时间-质谱 (TOF-MS)。在前两波长和 532 nm 处, 丙胺分子分别由双光子和三光子共振激发到里德堡态, 激发态分子进一步吸收光子电离。在 443 nm 处, 母体离子中的剩余能量使得它全部经 α -键断裂形成碎片离子 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$; 而在 478 nm 处, 可探测到少量的母体离子。在 532 nm 处, 受三光子共振激发速率的制约, 只有在较高激光强度下才能探测到产物离子, 这时, 母体离子被继续激发, 获得更多的能量, 使得脱氢反应可以和 α -键断裂相竞争, MPI-MS 中没有出现母体离子, 但出现了较强的脱氢碎片离子。

关键词 多光子电离, 飞行时间质谱, 丙胺分子

1 引 言

MPI 使得可见光即可实现分子的电离, 它具有高的时间 (激光脉冲)、空间 (激光束焦点) 分辨率和单色性, 是质谱仪一种理想的离子源^[1], 近年来, 它在研究分子和自由基的激发态、分子和离子的结构和性质^[2,3]、同位素分离以及化学分析^[4]等方面的应用发展很快。

真空紫外单光子电离^[5]、电子轰击电离 (EI)^[6,7] 的研究结果表明, α -键的断裂是丙胺母体离子的最低能量碎裂通道。简单胺类物质的 N 原子骨架在中性分子中为锥型结构, 而在母体离子中为平面型结构^[8], 它们的最低电子跃迁 ($X \rightarrow A$) 对应于 $n \rightarrow 3s$ 里德堡态的激发, 起始于约 42000 cm^{-1} ^[9~11]。

G. Siuzdak^[12] 对丙胺分子在 355 nm 和 532 nm 处的 MPI-MS 有所报道, 指出同 EI-MS 相似, MPI-MS 的主要特征是 α -断裂产生的碎片离子很强。本文详细分析了丙胺分子 MPI-MS 与激光波长、强度的变化关系。不同波长时, 母体离子具有不同的剩余能量, 碎裂速率随之变化; 强光时, 母体离子被继续激发, 所具有的能量使得其脱氢反应可以与 α -键断裂相竞争, 同时, 中性碎片和离子碎片也继续吸收光子并进一步电离解离。

2 实 验

本文中实验采用分子束技术并用 TOF-MS 探测产物离子。实验装置主要由分子束装置、激光光源、离子质量检测 and 信号采集系统三部分组成, 实验装置详见参考文献 [13]。激光光源为一台 XeCl 准分子激光器泵浦的染料激光器和一台 Nd:YAG 激光器。443 nm 和 478 nm 激光由染料

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1997-08-28

激光器产生, 所用激光染料分别为香豆素 -1 和香豆素 -102, 染料激光脉宽约 10 ns, 重复频率 1.5 Hz; 532 nm 激光为 Nd:YAG 激光器倍频输出, 脉宽约 15 ns, 重复频率 2.0 Hz。激光束由焦距为 70 mm 的石英透镜聚焦, 在飞行时间质谱仪的电场排斥极与加速极中间同样品扩散束垂直交叉。高真空室背景压强为 1.0×10^{-4} Pa。液体样品蒸汽通过针阀控制的玻璃毛细管进入高真空室, 进气时的压强维持在 5.0×10^{-3} Pa 附近。排斥电压为 250 V, 加速电压为 1300 V。电离产生的正离子在排斥场和加速场作用下, 进入自由漂移区, 由微通道板和电子倍增器收集、放大后的离子信号, 其采集和处理由前置放大器、瞬态记录仪 (F900, 100 MHz) 和微计算机完成。离子飞行时间转换为质荷比 (m/z) 时, 转换系数由 CS_2 的 MPI 产生的离子 $\text{CS}_2^+(m/z=76)$ 、 $\text{CS}^+(m/z=44)$ 和 $\text{S}^+(m/z=32)$ 标定。用中性衰减片改变激光光强, 记录了各离子强度与光强的关系, 信号进行 100 次平均, 从而减小噪声的影响。

3 结果和讨论

图 1 给出不同激光波长和能量下丙胺分子的 MPI-MS, 图中各个 MS 具有相同的离子强度单位。图 1(a) 是 478 nm 处的 MPI-MS, 存在的离子有 $\text{C}^+(m/z=12)$ 、 $\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H}(m/z=28)$ 、 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2(m/z=30)$ 和较弱的母体离子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2(m/z=59)$; 图 1(b) 表明, 在 443 nm 处, 仅存在 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子; 图 1(c) 中, 在较强的 532 nm 激光作用下, 出现了较多小质量数碎片离子: C^+ 、 $\text{CH}_3(m/z=15)$ 、 $\text{C}_2^+(m/z=24)$ 、 C_2H_2^+ 或 $\text{CN}^+(m/z=26)$ 、 C_2H_3^+ 或 $\text{CHN}^+(m/z=27)$ 、 $\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H}$ 和 C_2H_5^+ 或 $\text{CH}_3\text{N}^+(m/z=29)$, 同时, 虽然没有母体离子出现, 却出现了母体离子脱氢的碎片离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}^+\text{H}_2(m/z=58)$; 图 1(d) 与图 1(c) 比较起来, $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子质量数以下离子的强度相对减弱。

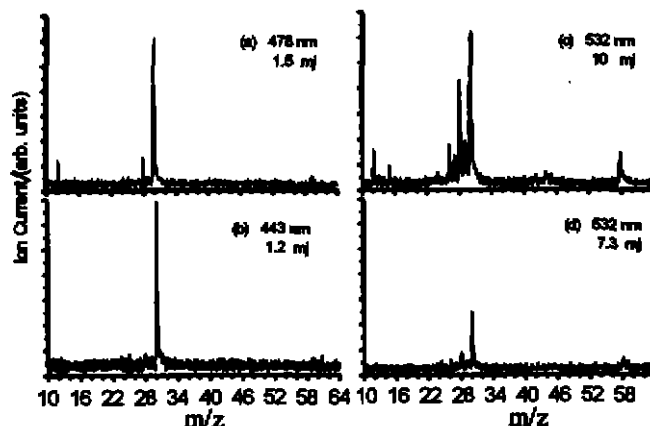


图 1 丙胺分子的 MPI-MS 图

Fig.1 The MPI-MS of propylamine at different laser wavelength and power

图 1 可见, 丙胺分子 MPI-MS 的一个显著特点是 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子强度很大, 与 EI-MS 相同, 这是丙胺母体离子的 α -键断裂产生的^[12], 但不同激光波长和强度下的 MPI-MS 同时存在着各自不同的特征。

简单烷烃胺类物质的电子跃迁对应于里德堡态的激发, 起始位置约 42000 cm^{-1} , 与烷烃长度有关。在 443 nm 和 478 nm 处, 双光子能量分别为 45147 cm^{-1} 和 41841 cm^{-1} , 在 532 nm 处,

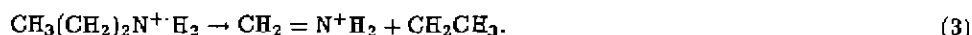
三光子能量为 56391 cm^{-1} , 它们可实现里德堡态的激发。在三个波长处, 丙胺分子 MPI 过程首先经历了双光子 (对于 443 nm 和 478 nm) 或三光子 (对于 532 nm) 对里德堡态的共振激发:



由于里德堡激发态相对于解离具有较长的寿命, 且它与母体离子的结构相似, 按弗兰克-康登原理, 上泵浦速率较大, 所以激发态丙胺分子继续吸收光子并电离。丙胺分子的绝热电离势为 $8.78 \text{ eV}^{[7]}$, 各波长处均需四光子能量才能实现母体分子的电离。激发态丙胺分子的电离在 443 nm 和 478 nm 处需再吸收两光子能量, 而在 532 nm 处, 要再吸收一个光子的能量:



丙胺母体离子容易发生 α -键断裂:



碎片离子 $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 的出现势为 $9.56 \text{ eV}^{[7]}$ 。在 478 nm 处, 四光子能量已经大于它, 富能的母体离子绝大部分解离, 图 1(a) 可见, 这时母体离子强度很弱; 在 443 nm 处, 由于母体离子中过剩能量更大, 母体离子解离速率更快, 由图 1(b) 可见, 已经探测不到母体离子。在 532 nm 处, 四光子能量为 9.32 eV , 小于 $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 离子的出现势, 然而, 也没有发现母体离子, 却出现了较强的母体离子脱氢碎片离子。这是因为, 在 532 nm 处, 低激光光强时, 受三光子共振激发速率的制约, 电离效率低, 不能探测到 MPI 产生的离子; 而在激光光强达到一定值后, 母体离子具有很大的速率继续吸收光子, 并获得更多的能量, 使得脱氢反应能够和 α -键断裂竞争, 这样, MPI-MS 中就出现了脱氢碎片离子, 而仍然没有母体离子。

表 1 离子光强指数

波长 (nm)	$\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H}$	$\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$
478	2.54	1.85
532	6.19	3.54

MNDO 计算表明^[14], 在 CH_4N^+ 势能面上, $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 和 $\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H} + \text{H}_2$ 是两个深谷。 $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 离子进一步碎裂产生了 $\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H}$ 离子。图 1(c) 和图 1(d) 表明, 激光强度增大时, $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 离子被激发并解离, 产生了相对强度更大的 $\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H}$ 离子。 $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 离子可能还同时解离产生了 CH_xN^+ 离子 ($x=0, 1, 3$)。图 1(c) 表明, (3) 式产生的中性碎片 CH_2CH_3 也被电离, 并解离给出 CH_x^+ ($x=0, 3$) 离子和 C_2H_x^+ ($x=0 \sim 3$) 离子。最大熵原理计算和实验^[15] 均表明, CH_2CH_3^+ 离子不会产生 C_2H_x^+ 离子, 从而, $m/z=28$ 的离子只可能是 $\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H}$ 离子。图 1(a) 中强度较大的 C^+ 离子可能主要是轻油类杂质电离产生的。

不同光强下的离子强度与激光强度的双对数关系直线拟和的斜率给出光强指数, 它反应了 MPI 过程中光吸收的阶数和饱和程度。478 nm 和 532 nm 处, MPI-MS 中两种强度较大的离子 $\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H}$ 和 $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 的光强指数在表 1 中给出。 $\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H}$ 离子的光强指数比 $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 离子的光强指数要大, 这反映了 $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 离子的光激发和向 $\text{CH} \equiv \text{N}^+\text{H}$ 离子的解离。在该二波长处 $\text{CH}_2 = \text{N}^+\text{H}_2$ 离子的光强指数均比形成它所需的光子数要小, 这有两方面的原因, 一方面, MPI 过程的速率方程分析表明, 离子的激发解离会减小它的光强指数, 另一方面, 里德堡态的共振激发速率制约着丙胺分子 MPI 的过程, 激发态分子的电离激发会出现饱和。

4 结 论

在 443 nm 和 478 nm 处, 丙胺分子首先由两光子共振激发到里德堡态, 激发态分子继续吸收两个光子电离, 富能母体离子由 α -键断裂快速解离, 在前一波长时, MPI-MS 中没有出现母体离子, 在后一波长时, 由于剩余能量较小, MPI-MS 中出现了母体离子。在 532 nm 处, 丙胺分子由三光子共振四光子电离过程电离, 受共振激发速率限制, 在激光强度较小时, 电离效率低, 没有探测到离子信号; 在出现离子信号时, 激光强度较大, 母体离子被继续激发, 并获得更多的能量, 使得脱氢反应可以和 α -键断裂相竞争, MPI-MS 中仍没有母体离子, 但出现了脱氢碎片离子。在高光强时, 母体离子碎裂产生的 CH_2CH_3 基团和 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子均继续吸收光子, 发生电离和解离。

参 考 文 献

- 1 Letokhov V S. *Laser Photoionization Spectroscopy*. Orland: Academic, 1987, p12
- 2 Butler L J, Nenmark D M. Photodissociation dynamics. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(31): 12801
- 3 Armentrout P B, Baer T. Gas-phase ion dynamics and chemistry. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(31): 12866
- 4 Lubman D M, Naaman R, Zare R N. Multiphoton ionization of azulene and naphthalene. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72(5): 3034
- 5 Hurzeler H, Inghram M G, Morrison J D. Photon impact studies of molecules using a mass spectrometer. *J. Chem. Phys.*, 1958, 28(1): 76
- 6 Gohlke R S, McLafferty F W. Mass spectrometric analysis: aliphatic amines. *Anal. Chem.*, 1962, 34(10): 1281
- 7 Bowen R D, Maccoll A. Low-energy, Low-temperature mass spectra: 4-saturated alkylamines. *Org. Mass. Spectrom.*, 1985, 20(5): 331
- 8 Takahashi M, Watanabe I and Ikeda S. Band shape of photoelectron spectrum and potential energy curve for alkylamine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, 60: 9
- 9 Tannenbaum E, Coffin E M, Harrison A J. The far ultraviolet absorption spectra of simple alkyl amines. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(2): 311
- 10 Robin M B. *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*. Vol I. New York: Academic, 1974
- 11 魏 杰, 张 冰, 方 黎等. 乙胺和二胺分子 ($n, N, 3s$) 里德堡态共振的多光子电离. *物理化学学报*, 1997, 13(8): 732
- 12 Siuzdak G, Belbruno J. Multiphoton ionization studies of amines with UV-VIS lasers. *Appl. Phys.*, 1990, B 50: 221
- 13 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
- 14 Donchi K F, Rumpf B A, Willet G D et al. Dynamics of 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
- 15 Silberstein J, Ohmichi N, Leviue R D. The dominant fragmentation pathways in multiphoton ionization of alkyl iodides. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89: 5606

(下转第 402 页)

Influence of an Inclined Screen on Measuring Accuracy of Self-reference Shearing Interferometric Technique

Wang Zhaobing Zhao Mingshan Li Guohua

(Laser Research Institute, Qufu Normal University Shandong Qufu 273165)

Abstract

The influence of an inclined screen on interference stripe of self-reference shearing interferometer have been studied in both experiments and theory. And a simple method for improving measuring accuracy is presented.

Key words: shearing interferometer, collimation testing, wedge plate

王召兵 男, 1972 年生, 助教, 在职攻读光学专业硕士学位, 1994 年毕业于曲阜师范大学物理系, 现从事激光及偏振光测试技术与应用工作。

(上接第 397 页)

Multiphoton Ionization of Propylamine with Visible Lasers

Wei Jie Zhang Liandi Fang Li Jiang Yunyun

Guo Wenyue Zhang Shudong Cai Jiye

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

Academia Sinica Hefei 230031)

Abstract

The time-of-flight (TOF) mass spectra (MS) of propylamine produced by multiphoton ionization (MPI) are obtained at 443 nm, 478 nm and 532 nm with different laser intensities. Parent molecules are 2-photon (at 443 nm and 478 nm) or 3-photon (at 532 nm) resonantly excited to Rydberg states, then excited molecules are ionized by further photon-absorption. All of the parent ions dissociate via α -bond cleavage at 443 nm, while a small part of them could be observed at 478 nm. Ion signal could only be detected with higher laser intensity at 532 nm, so that parent ions are excited and higher excess energy makes the H-elimination could compete with α -bond cleavage.

Key words: multiphoton ionization, time-of-flight mass spectrum, propylamine

魏 杰 男, 1969 年 10 月生, 1992 年毕业于安徽师范大学物理系, 中国科学院安徽光学精密机械研究所 95 级博士生, 主要从事激光多光子电离和飞行时间质谱方法研究, 已在国内刊物上发表论文 10 余篇。