

二乙胺分子的多光子电离：“梯转换”过程*

魏 杰 方 黎 章莲蒂 郭文跃 张树东 姜芸芸 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)

关键词: 二乙胺, 多光子电离, 飞行时间质谱

二乙胺的红外光谱^[1]和泛频吸收谱^[2]有一定研究, 其电子轰击电离^[3,4]、场致电离^[5]和电子轰击所产生离子的红外多光子及碰撞解离^[6]表明, 母体离子的碎裂以 α -键的断裂, 从而失去甲基并形成亚胺离子为主。

二乙胺分子中 N 原子与其他原子的构型成锥形, 而在母体离子中则成平面结构^[7]。紫外光谱研究表明, 二乙胺分子的激发态为里德堡态, 具有与母体离子相似的构型, 低端为 $(n_N, 3s)$ 和 $(n_N, 3p)$ 态^[8,9]。

可见 / 近紫外激光对分子的多光子电离 (MPI) 与真空紫外单光子电离和电子轰击电离相比, 不仅设备较简便, 其激发能量、电离的空间和时间分辨率均有提高^[10]。Dietz 等^[11]提出“梯转换”过程 (Ladder Switching) 来说明 MPI 过程中的离子碎裂和光吸收。虽然已经根据“梯转换”模型, 对一些分子计算得到了它们的 MPI 过程^[11,12], 但由于缺少精确的动力学和热力学数据以及计算过程的复杂性, 实验上的证据很有意义。

本文首次利用飞行时间质谱仪, 在 464 ~ 486 nm 波长范围和 532 nm 波长处, 对二乙胺分子的 MPI 进行了研究, 初次通过 MPI 产生的各离子相对强度随激光波长和能量的变化, 从实验上说明了二乙胺分子 MPI 中存在的“梯转换”过程。

1 实验

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。激光染料为香豆素 -102, 输出波长范围 464 ~ 486 nm, 脉宽约 10 ns, 重复频率 1.5 Hz。Nd:YAG 激光器倍频输出波长 532 nm, 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引出电极与加速电极中间同样品扩散束垂直交叉。高真空室背景压强达到 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, 进气时的压强为 5.1×10^{-3} Pa。引出电压为 250 V, 加速电压为 1300 V。电离产生的正离子在引出场和加速场作用下, 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, 100MHz)

1997-06-16 收到初稿, 1997-10-20 收到修改稿。联系人: 魏 杰。 * 国家自然科学基金资助项目

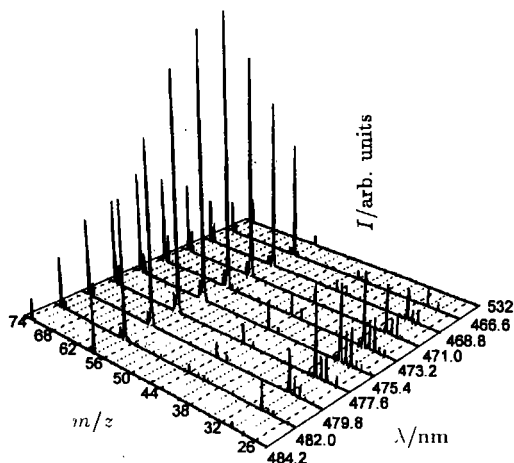


图 1 二乙胺分子 MPI-MS
Fig.1 The MPI-MS of Diethylamine

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CHCH}_3$ ($m/z=72$)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ ($m/z=58$)、 $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ ($m/z=44$) 和 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ ($m/z=30$)，这些亚胺离子比其他异构体离子结构稳定^[14]。

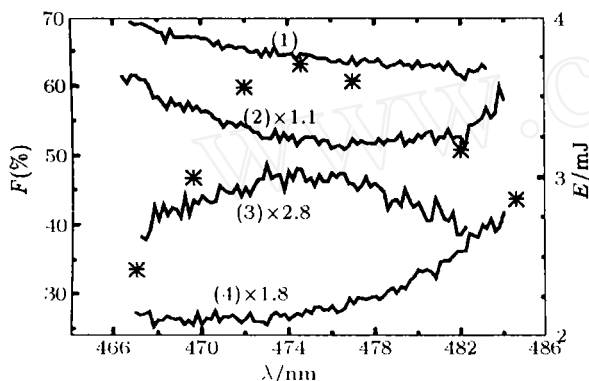


图 2 离子相对强度随激光波长的变化
Fig.2 Ion relative intensity dependence on laser wavelength

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2+\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$,
 (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$,
 (3) $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$, (4) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}$,
 *: Laser pulse energy

子电离 (REMPI) 和经 $(n_N, 3p)$ 态的 (3+1) REMPI 产生。

我们首先根据“梯转换”模型说明二乙胺分子 MPI 碎片离子形成的主要过程。碎片离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 的出现势是 8.96 eV^[4]，小于四光子能量，它产生于母体离子的最低能量碎裂通道 α -键 (C-C 键) 的断裂；母体离子的另一碎裂通道是拟 α -键 (C₂-H 键) 的断裂。碎片离子 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 的出现势是 13.1 eV^[16]，大于四光子能量，它由碎片离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$

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 CS_2^+ ($m/z=76$)、 CS^+ ($m/z=44$) 和 S^+ ($m/z=32$) 标定。在固定波长处，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，染料波段的激光波长扫描从离子信号可探测到时起，间隔 0.2 nm 进行，信号进行 50 次平均，从而减小噪声的影响。

2 结果和讨论

图 1 给出二乙胺分子在染料激光波段间隔 2.2 nm 和在 532 nm 处的 MPI 质谱 (MS)。除母体离子 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}$ ($m/z=73$) 外，碎片离子主要是亚胺离子：

二乙胺分子 $(n_N, 3s)$ 和 $(n_N, 3p)$ 态激发频率分别处于 $40000 \sim 45000\text{cm}^{-1}$ 和 $45000 \sim 57500\text{cm}^{-1}$ 范围，在 464 ~ 486 nm 波长范围内，两光子与 $(n_N, 3s)$ 态共振。在 532 nm 处，三光子与 $(n_N, 3p)$ 态共振。处于激发态的中性分子，可能继续上泵浦并电离形成母体离子，也可能发生碎裂生成中性碎片^[15]。里德堡态是非成键的，它与核的偶合作用较小，分子相对于碎裂具有较长的寿命，同时，它与母体离子具有相似的结构，其上泵浦速率较大。因而，激发态分子首先被电离生成母体离子，碎片离子则由母体离子产生。

二乙胺分子的电离势是 8.01 eV^[4]。母体离子的形成需四光子能量。因此，在 464 ~ 484 nm 波长范围内和在 532 nm 处，母体离子分别由经 $(n_N, 3s)$ 态的 (2+2) 共振增强多光

再吸收一个光子能量, 经氢原子转移和 C-N 键断裂产生.

由二乙胺分子 MPI 产生的各种离子相对强度 (F , 离子强度占总离子强度的百分比) 随激光波长的变化, 如图 2 所示, 可以说明二乙胺分子上述 MPI 过程的合理性.

图 2 中四条曲线显示出不同离子的相对强度具有不同的随激光波长变化关系. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子和 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子的相对强度之和随波长增大而减小, 母体离子反之; $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子的相对强度呈上凸抛物线形状, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子相对强度则为下凹抛物线. 当波长增大时, 中性分子电离产生的母体离子中剩余能量减小, 根据单分子反应理论, 其解离速率会下降, 从而使得母体离子的相对强度增加; 而产物离子强度主要是实验中探测到的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子和它继续吸收光子并解离产生的 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子的强度之和, 其相对强度则随波长的增加而减小. 由于母体离子剩余能量的减小, 图 1 中, 532 nm 处的 MPI-MS 与其他波长相比, 母体离子相对强度明显增大.

$\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子再吸收光子被激发并碎裂产生, 激发速率与激光强度成正比. 由图 2 可见, 在染料激光器工作波段中间激光光强最大处, $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子相对强度也最大. 当 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子相对强度增大时, 有更大比例的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子发生解离, 从而, 它的相对强度将减弱, 此种情形正与图 2 中曲线 (2) 所示相同.

在 $\lambda=475$ nm 和 532 nm 处, 改变入射激光光强, 对离子强度与激光能量作 \ln - \ln 图, 如图 3 所示, 最小二乘法直线拟合的斜率给出光强指数.

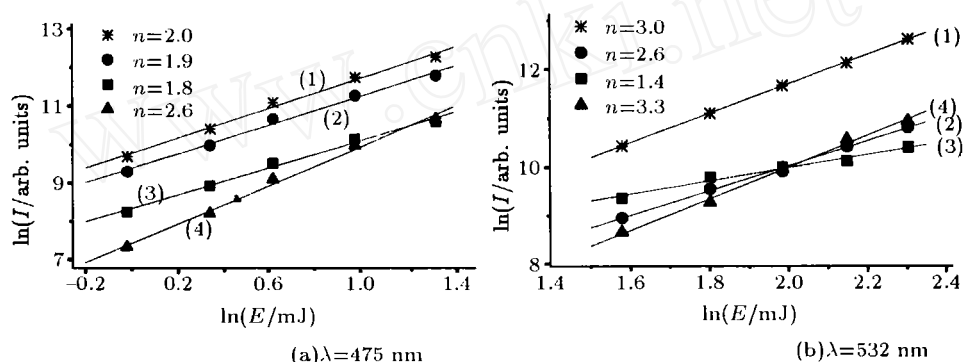


图 3 离子强度与激光能量的 \ln - \ln 图

Fig.3 \ln - \ln plots of the ion currents versus laser energy

(1) Total ion; (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$; (3) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}$; (4) $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$

图 3(a) 是在染料激光 $\lambda=475$ nm 处得到的结果. 入射到真空室的激光脉冲能量变化范围约为 1 ~ 4 mJ, 二乙胺分子 MPI 总离子流强度的光强指数为 2.0, 这表明 (2+2) REMPI 过程有饱和现象发生. 由于基态分子与里德堡态分子结构的差别, 双光子共振激发截面要小于激发态的双光子电离截面^[17], 可以预见, 饱和发生在双光子电离上. $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子的光强指数明显大于母体离子和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子的光强指数, 这与二乙胺分子 MPI 的“梯转换”过程是一致的.

图 3(b) 中, 由于三光子共振激发截面小, 需要较强的入射激光, 当可探测到离子信号时, 入射到真空室的激光脉冲能量约 4 mJ (图 1 中该波长处的 MS 对应的能量). 这时, 不仅 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子的光强指数明显大于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子的光强指数, 后者还明显大于母体离子的光强

指数. 这是由于在二乙胺分子 MPI 的“梯转换”过程中, 存在着母体离子的解离和上泵浦间的竞争, 二乙胺分子在 532 nm 波长上的 MPI 激光强度较大, 这对母体离子的上泵浦有利. 母体离子吸收一个光子后发生更深程度的碎裂. 离子解离和上泵浦间存在着竞争, 高激光光强倾向于后者, 这种过程首先被 Siuzdak 等用以解释丁胺分子不同激光强度下 MPI-MS 的差别^[18].

3 结论

二乙胺分子在 464 ~ 486 nm 波长范围和 532 nm 处的母体离子由经里德堡态的 REMPI 形成, 二光子和三光子的共振激发限制了母体离子的产生速率. 碎片离子由“梯转换”过程产生, 即具有一定能量的母体离子首先碎裂, 光吸收由母体分子转向碎片离子, 碎片离子进一步碎裂. 这一过程初次通过各种离子强度随激光波长和强度的变化得到证实. 二乙胺分子 MPI 过程中同时存在着母体离子的解离和上泵浦间的竞争, 激光强度的增大利于后者.

参 考 文 献

- 1 Wolff H, Gamer G. *Spectrochim. Acta*, **1972**, **28A**:2121
- 2 Fang H L, Swofford R L, Compton D A C. *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, **108**(6): 539
- 3 Gohlke R S, Mcclafferty F W. *Anal. Chem.*, **1962**, **34**(10): 1281
- 4 Bowen R D, Maccoll A. *Org. Mass. Spectrom.*, **1985**, **20**(5): 331
- 5 Zalran N F, Helal A I. *Org. Mass. Spectrom.*, **1983**, **18**(5): 1983
- 6 Watson C H, Baykut G, Battiste M A, Eyley J R. *Anal. Chim. Acta*, **1985**, **178**:126
- 7 Takahashi M, Watanabe I, Ikeda S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, **60**:9
- 8 Tannenbaum E, Coffin E M, Harrison A J. *J. Chem. Phys.*, **1953**, **21**(2): 311
- 9 Robin M B. Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Vol I. New York: Academic, 1974. P.208
- 10 Letokhov V S. Laser Photoionization Spectroscopy. Orland: Academic, 1987. P.12
- 11 Dietz W, Neusser H J, Boesl U, et al. *Chem. Phys.*, **1982**, **66**:105
- 12 Li Haiyang (李海洋), Bai Jiling(白吉玲), Sha Guohe(沙国河). *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), **1995**, **11**(9): 840
- 13 Liu Xiaojun (柳晓军), Zhang Bing (张冰), Fang Li (方黎), et al. *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), **1996**, **12**(11): 981
- 14 Lossing F P, Lam Y T, Maccoll A. *Can. J. Chem.*, **1981**, **59**:2228
- 15 Gedanken A, Robin M B, Kuebler N A. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**:4096
- 16 Rosenstock H M, Draxl K, Steiner B W, Herron J T. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.* 1, 6, 1977
- 17 Parker D H, Berg J O, El-sayed M A. in "Advances in Laser Chemistry, Springer Series in Chemical Physics", Vol. 3: Springer-Verlag, 1978. p.321
- 18 Siuzdak G, BelBruno J J. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**:4559

Multiphoton Ionization of Diethylamine: "Ladder Switching" Model*

Wei Jie Fang Li Zhang Liandi Guo Wenyue Zhang Shudong Jiang Yunyun Cai Jiye
(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract The multiphoton ionization (MPI) of diethylamine is first reported in this paper. A time-of-flight mass spectrometer was used in the experiment under collision-free condition. MPI mass spectra were measured in the region of 464 ~ 486 nm using a dye laser and at double frequency of a Nd:YAG laser. Molecular ion was created through resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) via Rydberg states. Fragment ion distribution was formed through "ladder switching" process. The experimental demonstration of the process is reported for the first time by the discussion of dependence of ion relative abundance on laser wavelength and energy. The competition between further up-pumping and fragmentation of parent ion also exists, and higher laser intensity favors the former.

Keywords: Diethylamine, Multiphoton ionization, Time-of-flight mass spectra

www.cnki.net

Received 1997-06-16, revised 1997-10-20. Correspondent: Wei Jie. * The Project Supported by NSFC