

二乙胺分子多光子电离过程的 质谱及速率方程分析*

魏杰** 方黎 章莲蒂 郭文跃 张树东 张冰 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 首次研究了二乙胺分子的多光子电离 (MPI) 过程。实验是在无碰撞的高真空状态下进行的, 用飞行时间质谱仪获得了染料激光器在 464~486 nm 波段的二乙胺分子 MPI 质谱 (MS)。母体离子由经 ($n_N, 3s$) 里德堡态的 (2+2) 共振增强多光子电离 (REMPI) 产生。各种离子强度随激光波长和强度的变化表明, 碎片离子阶梯模型产生了二乙胺分子 MPI 的碎片离子分布。母体离子经 α -键和拟- α 键断裂形成初级碎片离子, 它们进一步吸收光子并碎裂产生次级碎片离子。利用速率方程进行的定量分析得到了与实验结果相符的结果, 并估计了二乙胺分子 MPI 过程的动力学参数。

关键词 二乙胺 多光子电离 飞行时间质谱

1 引言

二乙胺分子紫外吸收谱研究表明, 其高激发态为里德堡态^[1,2], 它们与母体离子具有相似的结构, N 原子与其他原子成平面结构, 而在基态分子中则成锥形^[3]。其电子轰击电离^[4,5]、场致电离^[6]和电子轰击所产生离子的红外多光子及碰撞解离^[7]表明, 母体离子的碎裂以 α -键 (C-C 键) 的断裂, 从而失去甲基并形成亚胺离子为主。

REMPI-MS 把光谱和质谱结合起来, 具有态选择性和高灵敏度的优点^[8], 是研究分子高激发态、分子光化学过程和离子动力学过程的有效工具之一^[9,10]。速率方程是 MPI 处理问题的重要方法, 它不仅被用来定量解释实验结果, 如 Robin 在母体离子阶梯模型下建立了乙醛分子 MPI 的速率方程^[11], Baba 根据中性碎片电离模型建立了丙酮等分子的速率方程^[12], 而且可用来获得 MPI 过程的动力学参数, Koplitz 利用母体离子阶梯模型建立的速率方程给出 C_6D_6 母体离子 260 nm 处的单光子吸收截面^[13], 冉琴等用速率方程讨论了利用光强指数的变化来估计多光子过程中的激发截面^[14]。

我们首次利用飞行时间质谱仪对二乙胺分子的 MPI-MS 进行了分析。母体离子由经 ($n_N, 3s$) 里德堡态的 (2+2) REMPI 产生。实验结果表明, 母体离子的碎裂和它产生的碎片离子进一步吸收光子并解离是二乙胺分子 MPI 的主要过程。利用速率方程进行的定量分析得到了与实验结果相符的结果, 并估计了二乙胺分子 MPI 过程的动力学参数。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1997-07-23; 修回日期: 1997-10-08。

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。实验装置主要由分子束装置、激光光源、离子质量检测和信号采集系统三部分组成, 实验装置详见文献^[9]。激光光源为 XeCl 准分子激光器泵浦的染料激光器。激光染料为香豆素-102, 输出波长 464 ~ 486 nm, 脉宽约 10 ns, 单脉冲能量约 1 ~ 5 mJ, 重复频率 1.5 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。高真空室背景压强达到 0.1 mPa。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 mPa。引出电压为 100 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, 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 CS₂ 的 MPI 产生的离子 CS₂⁺ ($m/z=76$)、CS⁺ ($m/z=44$) 和 S⁺ ($m/z=32$) 标定。激光波长扫描时, 间隔为 0.2 nm。在固定波长处, 用中性衰减片改变激发光强, 记录了各离子强度与光强的关系, 信号进行 50 次平均, 从而减小噪声的影响。

3 结果

图 1 是 $\lambda=475.0$ nm 处二乙胺分子的 MPI-MS, 除母体离子 (CH₃CH₂)₂N⁺·H ($m/z=73$) 外, 还有 CH₃CH₂N⁺H=CHCH₃ ($m/z=72$)、CH₃CH₂N⁺H=CH₂ ($m/z=58$)、CH₃CH₂N⁺H=CH₂ ($m/z=44$)、C₂N⁺H₄ ($m/z=42$)、CH₂=N⁺H₂ ($m/z=30$)、CN⁺H₃ ($m/z=29$) 和 CH=N⁺H ($m/z=28$) 等碎片离子。CH₃CH₂N⁺H=CH₂ 和母体离子强度最大。

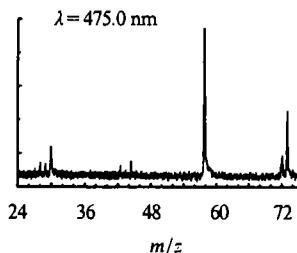
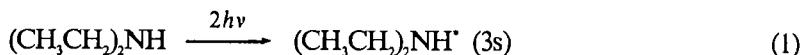


图 1 二乙胺分子的 MPI-MS

Fig. 1 The MPI-MS of diethylamine

二乙胺分子 3s 里德堡态激发频率为 40 000 ~ 45 000 cm⁻¹^[10], 波长在 464 ~ 486 nm (20509 ~ 21 524 cm⁻¹), 双光子与 (n_p, 3s) 里德堡态共振; 二乙胺分子的电离势是 8.01 eV^[9], 对应于 N 原子丢失 1 个 2s 孤对电子, 母体离子的形成需四光子能量, 因此, 母体离子由经 3s 里德堡态的 (2+2)

REMPI 产生:



MPI 中碎片离子可以由 4 种方式产生^[16]: ① 中性碎片电离模式, ② 自电离模式, ③ 母体离子阶梯模式, ④ 碎片离子阶梯模式。二乙胺分子的 MPI 中, 中间态是 3s 里德堡态, 它具有较长的寿命, 且上泵浦速率较大, 容易首先形成母体离子。二乙胺分子的 MPI 产生的各离子的强度随激光波长的变化 (见图 2) 以及各离子的光强指数 (见表 1) 表明二乙胺分子 MPI 过程遵从碎片离子阶梯模型, 即二乙胺母体离子 P 发生 α -键 (C-C) 和拟- α 键 (C₁-H) 断裂产生初级碎片离子 Pf: CH₃CH₂N⁺H=CH₂ 和 CH₃CH₂N⁺H=CHCH₃, Pf 再吸收 1 个光子碎裂形成次

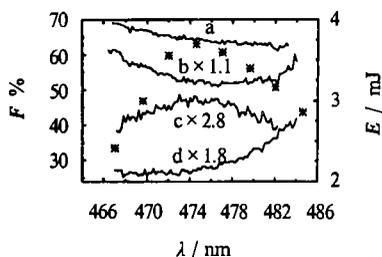


图 2 离子相对强度随激光波长的变化

Fig. 2 Ions relative intensity dependence on laser wavelength

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$,
- b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$, c. $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$,
- d. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}$, *. Laser pulse energy.

级碎片离子 Sf: $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 和 $\text{CH}\equiv\text{N}^+\text{H}$ 等离子。从能量的角度考虑, α -键断裂是二乙胺母体离子的最低能量反应通道,

表 1 各离子光强指数 ($\lambda=475.0 \text{ nm}$)

Table 1 Ions power indexes ($\lambda=475.0 \text{ nm}$)

Ions	<i>n</i>
Total	2.0
P $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}$	1.7
Pf $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CHCH}_3$	1.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$	1.7
Sf $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{N}^+ + \text{CH}\equiv\text{N}^+\text{H}$	2.7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+ + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$	2.4

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子的出现势是 $8.96 \text{ eV}^{[6]}$, 小于四光子能量; 而 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子的出现势是 $13.1 \text{ eV}^{[7]}$, 母体离子没有足够的能量形成该离子, 再吸收 1 个光子的能量是必需的。由图 2 可见, 母体离子和二碎片离子的相对强度具有不同的随激光波长变化的关系。母体离子相对强度随波长增大而增大; $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 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; 二碎片离子之和的相对强度随波长增大而减小。这种不同的变化关系和碎片离子阶梯模型是一致的。母体离子没有进一步吸收光子, 其解离是由于四光子电离后的剩余能量, 相对强度主要与激光波长有关。由于母体离子的 α -键解离能较小, 大部分母体离子具有足够的能量解离。随着波长增大, 母体离子具有的平均剩余能量减少, 其平均碎裂速率会减小, 从而母体离子相对强度随波长增大而增大, 而碎片离子相对强度之和则随波长增大而减小。离子的光吸收发生在 Pf 离子上, 在染料激光波段内, 可以认为 Pf 的上泵浦速率正比于激光强度, 在中心波长附近, 激光强度最大, 有更大比例的 Pf 被激发并解离形成 Sf, 这时, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子和 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ 离子的相对强度分别为最小和最大, 如图 2 中曲线 b 和 c 所示。

光强指数反映了 MPI 过程中分子吸收的光子数和光吸收的饱和情况。改变入射激光光强, 离子强度与激光光强双对数关系直线拟合的斜率给出光强指数 *n*, 表 1 是 $\lambda=475.0 \text{ nm}$ 处二乙胺分子 MPI 产生的各离子的光强指数。由表 1 可见, Pf 离子光强指数与母体离子相近, 它们小于 Sf 离子的光强指数, 从而也可以认为, 进一步的光吸收发生在 Pf 离子上。

4 速率方程分析

我们用速率方程方法对二乙胺分子 MPI 进行定量分析, 对图 1 中的各种离子按照 P、Pf 和 Sf 3 种类型进行讨论。图 3 给出了二乙胺分子 MPI 模型, 据此写出以下微分方程:

$$\frac{dN_g}{dt} = -k_1 N_g \tag{3}$$

$$\frac{dN_r}{dt} = k_1 N_g - k_2 N_r \tag{4}$$

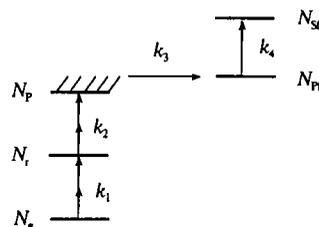


图 3 二乙胺分子 MPI 模型

Fig. 3 MPI model of diethylamine

$$\frac{dN_p}{dt} = k_2 N_r - k_3 N_p \quad (5)$$

$$\frac{dN_{pr}}{dt} = k_3 N_p - k_4 N_{pr} \quad (6)$$

$$\frac{dN_{sr}}{dt} = k_4 N_{pr} \quad (7)$$

式中, N_g , N_r , N_p , N_{pr} 和 N_{sr} 分别为基态、3s 里德堡激发态、母体离子、初级碎片离子和次级碎片离子的布居数; k_3 为母体离子的碎裂速率;

$$k_1 = \sigma_1 I^2, \quad k_2 = \sigma_2 I^2, \quad k_4 = \sigma I \quad (8)$$

其中, σ_1 , σ_2 和 σ 分别为 3s 里德堡态的双光子共振激发截面和它的双光子电离截面以及 Pf 的单光子上泵浦截面; I 为激光强度。

假定脉冲激光为方波, 脉宽为 T 。 $t=0$ 时, $N_g(0)=1$, $N_r(0)=N_p(0)=N_{pr}(0)=N_{sr}(0)=0$, 上微分方程组的解为:

$$N_p = k_1 k_2 \left(\frac{\exp(-k_1 T)}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{\exp(-k_2 T)}{(k_3 - k_2)(k_1 - k_2)} + \frac{\exp(-k_3 T)}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right) \quad (9)$$

$$N_{pr} = k_1 k_2 k_3 \left(\frac{\exp(-k_1 T)}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_4 - k_1)} + \frac{\exp(-k_2 T)}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)(k_4 - k_2)} + \frac{\exp(-k_3 T)}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)(k_4 - k_3)} + \frac{\exp(-k_4 T)}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} \right) \quad (10)$$

$$N_{sr} = k_1 k_2 k_3 k_4 \left(\frac{1 - \exp(-k_1 T)}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_4 - k_1)k_1} + \frac{1 - \exp(-k_2 T)}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)(k_4 - k_2)k_2} + \frac{1 - \exp(-k_3 T)}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)(k_4 - k_3)k_3} + \frac{1 - \exp(-k_4 T)}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)k_4} \right) \quad (11)$$

总离子强度:

$$N_{\text{total}} = 1 + \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left(\frac{\exp(-k_2 T)}{k_2} - \frac{\exp(-k_1 T)}{k_1} \right) \quad (12)$$

以下利用式 (9)~(12) 对 475.0 nm 处不同光强下的实验结果进行分析。我们首先利用式 (12) 来估计 σ_1 和 σ_2 。一般双光子跃迁截面为 $10^{-54} \sim 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s}^{[10]}$, 当 σ_1 和 σ_2 小于 $10^{-51} \text{ cm}^4 \text{ s}$ 时, 总离子强度的光强指数 n_{total} 为 4.0, 这反映了分子的电离所需的光子数。由于分子核构型的变化, 二乙胺分子 3s 里德堡态的双光子共振激发截面要远小于它的双光子电离截面, 即 $\sigma_1 \ll \sigma_2$ 。当 $\sigma_1 = 1.0 \times 10^{-51} \text{ cm}^4 \text{ s}$, $\sigma_2 = 1.0 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s}$ 时, $n_{\text{total}} = 2.6$; $\sigma_2 = 1.0 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \text{ s}$ 时, $n_{\text{total}} = 2.1$; 继续增大 σ_2 对计算结果几乎没有影响, 但此时光强和总离子强度双对数关系的线性相关系数已达到 1.000, 与实验结果不符。所以, 我们认为二乙胺分子 MPI 中, 双光子电离近全饱和, $N_r(T) \approx 0$, 双光子共振激发也近饱和。 $\sigma_2 = 5 \times 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ s}$, $\sigma_1 = 3.5 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s}$ 时, 计算值与实验值符合得很好, 激光光强与离子强度的双对数关系的实验值与计算值的比较由图 4 给出。基态到里德堡态的跃迁截面应在双光子跃迁截面的低端^[10], 可见, 二乙胺分子 3s 里德堡态的双光子共振激发和电离截面均较大, 这是二乙胺分子原子数目较多、态密度较大引起的。 σ 和 k_3 由 P、Pf 和 Sf 离子相

对强度的计算值对实验值的拟和得到, 当 $\sigma = 4.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $k_3 = 5.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 时, 各离子的相对强度值的实验及速率方程计算结果基本吻合 (见图 5), 这时, 所得到的光强与各离子强度的双

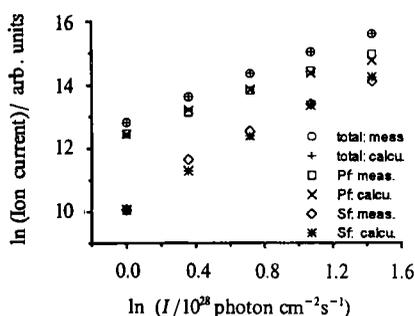


图 4 激光强度与离子强度双对数关系的实验 (meas.) 和计算 (calcu.) 结果比较

Fig. 4 Comparison between measured and calculated Log-Log plots

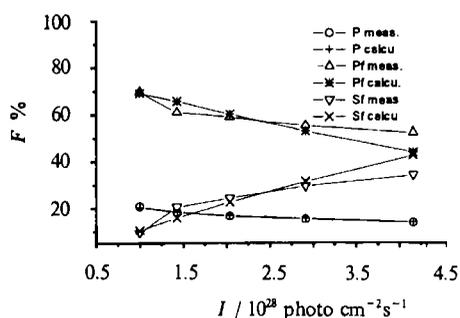


图 5 离子相对强度的实验及计算结果比较

Fig. 5 Comparison between experimental and calculative ion relative intensities

对数关系与实验也较一致 (见图 4)。从图 3 我们可以预计 Pf (Sf) 相对强度随激光强度的增大而减小 (增大), 母体离子相对强度随激光强度增大而减小并不如此直观, 然而实验和计算均表明了这一事实。

速率方程可以给出母体离子解离速率 k_3 随母体离子剩余能量的变化, 与单分子解离速率理论计算的结果进行比较将有一定的意义。

5 结 论

二乙胺分子 MPI 产生的各离子强度随激光波长和强度的变化表明, 它在 464 ~ 486 nm 的 MPI 主要过程为碎片离子阶梯模型。母体离子由经 3s 里德堡态的 (2+2) REMPI 产生, 其 α -键和拟 $-\alpha$ 键断裂给出初级碎片离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CHCH}_3$ 。初级碎片离子进一步吸收光子并碎裂产生次级碎片离子, 形成了二乙胺分子 MPI-MS 中更小质量离子的分布。由碎片离子阶梯模型建立的速率方程得出与实验结果比较一致的结果, 并估计了各步的速率常数。

参 考 文 献

- [1] Tannenbaum E, Coffin E M, Harrison A J. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**: 311
- [2] Robin M B. *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol. I. Academic, New York, 1974: 208
- [3] Takahashi M, Watanabe I, Ikeda S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**: 9
- [4] Gohlke R S, McLafferty F W. *Anal. Chem.*, 1962, **34**: 1281
- [5] Bowen R D, Maccoll A. *Org. Mass. Spectrom.*, 1985, **20**: 331
- [6] Zahran N F, Helal A I. *Org. Mass. Spectrom.*, 1983, **18**: 1983
- [7] Watson C H, Baykut G, Battiste M A, Eyler J R. *Anal. Chem. Acta*, 1985, **178**: 126
- [8] Letokhov V S. *Laser Photoionization Spectroscopy*, Academic, Orland, 1987: 12
- [9] Butler L J, Neumark D M. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 12801

- [10] Armentrout P B, Baer T. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 12866
- [11] Fisanick G J, Eichelberger IV J S, Robin M B, et al. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**: 5571
- [12] Baba M, Shinohara H, Nishi N, et al. *Chem. Phys.*, 1984, **83**: 221
- [13] Koplitz B D, Mcvey J K. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**: 2761
- [14] Ran Qin, et al. (冉 琴等), *Chinese J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1996, **9**: 104
- [15] Liu Xiaojun (柳晓军), Zhang Bing (张 冰), Fang Li (方 黎), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1996, **12**: 981
- [16] Parker D H. in "Ultrasensitive Laser Spectroscopy". Klinger D S, Ed. Academic, New York, 1983: 233
- [17] Rosenstock H M, Draxl K, Steiner B W, Herron J T. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.* 1, 1977: 6
- [18] Parker D H, Berg J O, El-sayed M A. *Advances in Laser Chemistry*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 3, Springer-Verlag, 1978: 321

Analysis of Multiphoton Ionization Process of Diethylamine by Mass Spectra and Rate Equation*

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

Abstract The multiphoton ionization (MPI) study of diethylamine is reported in this paper. MPI mass spectra were measured in the region of 464 ~ 486 nm using a time-of-flight mass spectrometer. Parent ion is created through (2+2) resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) via 3s Rydberg state. Experimental results demonstrate that "Fragment Ion Ladder" produces the fragment ion distribution. The α -bond and pseudo $-\alpha$ bond cleavages give primary fragment ions, which absorb another photon and dissociate to secondary fragment ions. Rate equation method was used to get a quantitative analysis. The calculative results agree well with experimental results, and rate constants are estimated.

Keywords Diethylamine Multiphoton ionization Time-of-flight mass spectra

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.