

甲胺分子的紫外光解离动力学实验研究

汪小丽 姚关心 杨新艳 秦正波 郑贤锋 崔执凤

Experimental investigation on ultraviolet multiphoton dissociation dynamics of methylamine

Wang Xiao-Li Yao Guan-Xin Yang Xin-Yan Qin Zheng-Bo Zheng Xian-Feng Cui Zhi-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 243301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181731

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181731>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单分子尺度的光量子态调控与单分子电致发光研究

Single-molecule electroluminescence and its relevant latest progress

物理学报.2018, 67(22): 223301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181718>

用差分收敛法研究 NaLi 分子部分电子态的完全振动能谱

Full vibrational spectra of some electronic states of NaLi molecule using a difference converging method

物理学报.2015, 64(20): 203301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.203301>

超冷铯分子 $0_u^+(6P_{3/2})$ 长程态的高灵敏光缔合光谱研究

High sensitive photoassociation spectroscopy investigation on $0_u^+(6P_{3/2})$ long-range state of ultracold cesium molecules

物理学报.2015, 64(15): 153303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.153303>

自辐射场下 UN_2 分子的光谱研究

Spectrum of UN_2 under inner radiation fields

物理学报.2015, 64(6): 063301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063301>

从头计算研究 BP 分子的势能曲线和光谱性质

Ab initio calculation of the potential energy curves and spectroscopic properties of BP molecule

物理学报.2014, 63(7): 073302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.073302>

甲胺分子的紫外光解离动力学实验研究*

汪小丽 姚关心 杨新艳 秦正波 郑贤锋 崔执凤†

(安徽师范大学, 光电材料科学与技术安徽省重点实验室, 芜湖 241000)

(2018年9月18日收到; 2018年10月22日收到修改稿)

在280—287.5 nm区域内, 通过实验测定共振增强多光子电离-时间飞行质谱、碎片离子的分质量激发谱以及光强指数等对甲胺分子的光解离通道进行了研究. 实验结果证实甲胺分子在单光子能量范围内存在一个电子排斥态, 主要的光解离过程为甲胺分子共振吸收1个光子到达该电子排斥态后解离成中性碎片, 然后中性碎片经多光子共振电离形成碎片离子和碎片离子的进一步解离.

关键词: 甲胺, 电子排斥态, 共振多光子电离, 解离通道

PACS: 33.20.-t, 33.80.Rv, 33.80.Gj

DOI: 10.7498/aps.67.20181731

1 引言

甲胺(CH_3NH_2)是最简单的烷胺, 它是表面物理化学研究领域的一种典型分子, 这类分子的结构和反应活性的基本性质对于理解其在许多化学反应中的作用至关重要, 它的能态和离子结构、电离解离通道和竞争等已经引起天文学和物理化学研究者的兴趣^[1,2], 对甲胺分子的基电子态、第一电子激发振动态已经有了大量的研究^[3-6]. Long和William^[7]在193和248 nm波长处, 利用总的离子电流信号测得了甲胺的双光子电离系数. 此外, 对于甲胺分子的光解离电离动力学, Michael和Noyes^[8]研究了处于第一电子激发 \tilde{A} 态的甲胺分子解离时N—H键、C—H键的断裂对反应通道的贡献. Waschewsky等^[9]通过测定甲胺分子在222 nm激光作用下几个解离通道产物的平动能分布, 研究了C—H键及C—N键的断裂对反应通道的贡献. Ashfold等^[10,11]在研究甲胺等分子在200—240 nm波长区域解离得到H原子的高分辨平动能谱时, 发现N—H键的解离和C—H键的解离对产生H原子碎片的贡献是不同的. Dunn和Morokuma^[12]对

N—H键断裂反应进行了理论计算, 结果表明甲胺分子的第一激发态在Franck-Condon区域具有3s里德伯态的特征, 并且与邻近的电子排斥态发生耦合而迅速绝热解离成基态产物. 文献^[13-15]通过射流冷却的甲胺(CH_3NH_2 和 CH_3ND_2)的共振增强单色双光子(1+1)电离谱, 研究了这些分子在预解离状态中的振动结构, 并给出了 CH_3ND_2 的较高振动能级的振动分辨光谱特征. 甲胺分子的共振增强多光子电离(REMPI)研究表明^[16,17], 在425—495 nm波长范围内甲胺分子解离电离的基本过程是甲胺分子先经历(2+2)共振多光子电离, 然后是母体离子的进一步解离. 胡正发等^[18]运用同步辐射光对甲胺分子的光电离研究结果也表明其主要的动力学过程也是母体离子的解离. Onitsuka等^[19]利用离子成像和分散荧光光谱研究了甲胺在205—213 nm波长范围内的光解离动力学, 发现甲基产物中含有较多的振-转态, 其中 $v=0$ 态产生的 CH_3 碎片呈现双峰动能分布. Epshtein等^[20]研究了甲胺分子及其部分氘化同位素(CD_3NH_2)在电子激发态中被激发到不同特定振动模式的预解离, 用双色还原-多普勒离子成像检测了H(D)光碎片分布情况.

* 国家自然科学基金(批准号: 61475001, 11674003, 21503003, 61805002)和安徽省高等学校自然科学研究项目(批准号: KJ20180312)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn

有关甲胺分子在280—287.5 nm区域内电子激发态的研究很少. 为了更进一步了解甲胺在此能量区域内的多光子解离电离机理, 本文在280—287.5 nm范围内测定了甲胺分子共振增强多光子电离时间飞行质谱(TOFMS)和各碎片离子的分质量激发谱, 通过对TOF质谱和分质量激发谱的分析比较, 对甲胺分子在此波段范围的解离电离过程进行了探讨.

2 实验装置

实验装置如图1所示, 它由差分式反应腔体、分子束源系统、激光光源系统、信号探测及采集系统、时序控制系统构成.

在配气室中, 将甲胺饱和蒸汽与氦气按一定比例充分混合(总压为4 atm (1 atm = 1.01325×10^5 Pa))后, 经滞止室由脉冲阀(General Valve 9)在束源室(工作压力为 6×10^{-4} Pa)中喷出, 形成超声分子束; 再经Skimmer准直后进入TOFMS电离室(工作压力为 3×10^{-5} Pa), 由

YAG激光(LAB-170-10)抽运所产生的染料激光(Sirah, PRSC-D-30型, 线宽为 0.1 cm^{-1} , 单脉冲最大能量约为6 mJ)经焦距为250 mm的石英透镜聚焦后与分子束在电离区中心处垂直相交(光斑直径约300 μm); 产生的离子飞行1054 mm后由微通道板(MCP)探测, MCP的输出信号一路输入到Boxcar平均器, 由SR250模块对信号平均放大后, 再由SR245模块到计算机实现对信号的采集和数据处理, 另一路输入到400 MHz数字存储示波器测定TOFMS信号. 这样固定染料激光的波长即可得到待研究分子或自由基在不同的激光能量下的TOFMS, 利用质谱监测、选择特定分子或自由基, 扫描染料激光的波长(280—287.5 nm)可得到特定分子或自由基的共振增强多光子电离光谱(REMPIS).

实验中激光和脉冲阀之间的相对延时由四通道脉冲触发器(DG535)控制和调节, 得到最佳的光谱和质谱测定条件. 实验中所使用的样品(甲胺水溶液)未经进一步提纯.

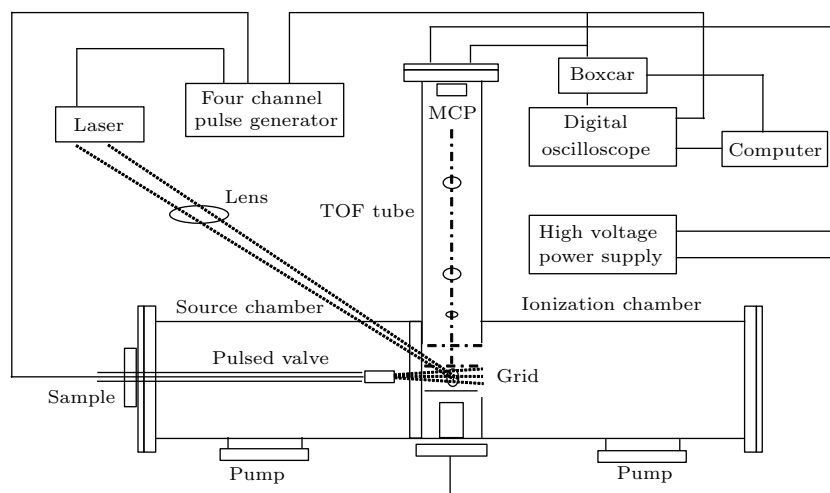


图1 实验装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of experiment setup.

3 结果与讨论

3.1 甲胺分子光电离质谱的测定和定标

实验测定的激光波长为283 nm时甲胺分子的多光子电离TOFMS如图2所示, 经定标后可知: 较弱的离子峰分别对应于 C^+ , CH^+ ,

CH_2^+ , CH_3^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , CN^+ , CH_2NH^+ (CHNH_2^+ , CH_3N^+), CH_3NH_2^+ ; 较强离子峰除 H^+ 外, 质荷比分别为27, 28, 30, 其分别可能为以下几种离子 CNH^+ (CHN^+), CHNH^+ (CH_2N^+ , CNH_2^+), CH_2NH_2^+ (CH_3NH^+) 在质谱图中发生重叠, 经过分析和讨论可以将质荷比为28, 30归属为 CHNH^+ , CH_2NH_2^+ .

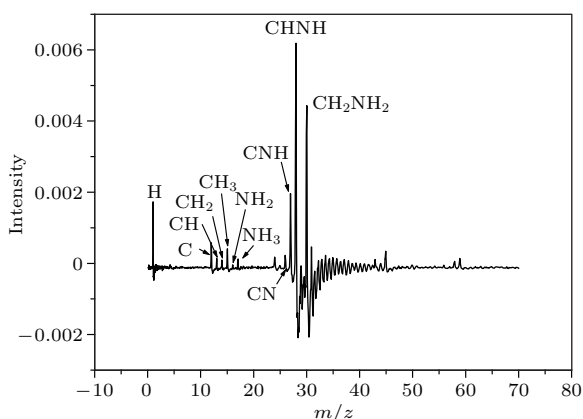


图2 激发波长为 283 nm 时 CH₃NH₂ 分子的多光子电离 TOFMS 图

Fig. 2. TOFMS of CH₃NH₂ at excitation wavelength of 283 nm.

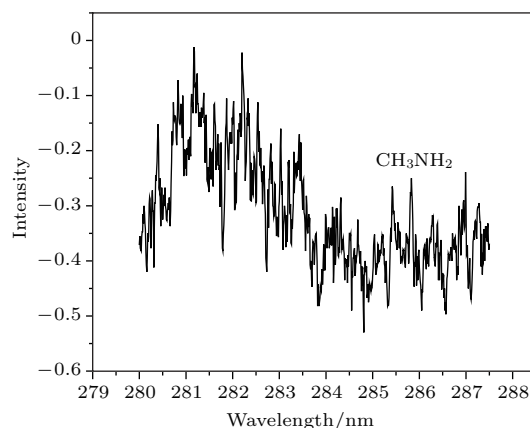


图4 280.0—287.5 nm 区域内 CH₃NH₂ 的分质量激发谱
Fig. 4. Excitation spectrum of CH₃NH₂ in the range of 280—287.5 nm.

3.2 甲胺的解离机理分析

3.2.1 CH₂NH₂⁺ 碎片的产生通道

实验中观察到了母体离子, 但该离子信号的强度很弱(见图 2). 已知母体分子的电离能为(8.97 ± 0.05) eV, 而本实验的单光子能量在 4.32—4.43 eV, 因此需要 3 个光子才能观察到母体离子. 由图 3 所示的实验测定的母体离子光强指数为 2.23, 这说明母体离子来自于 3 光子电离. 同时由图 4 给出的母体离子的分质量激发谱可知, 在 280—287.5 nm 波长扫描范围内, 光谱信号很弱但具有可观测的强度, 且观察不到明显的光谱结构. 导致这种结果可能的原因如下: 母体分子非共振吸收 3 光子后达到离子的密集自解离态, 然后解离为碎片离子和中性碎片. 若该通道存在, 实验中应该能观察到解离碎片离子的分质量激发谱与母体

离子的分质量激发谱具有相似的光谱结构, 而对所有碎片离子的分质量激发谱的测定结果否定了这一点, 这说明少量的母体离子只可能来自于另外一个通道. 母体离子激发谱的无规则结构说明, 该分子在 280—287.5 nm 能量范围内存在一个电子排斥态, 具有极短的寿命和极快的解离速率, 导致母体分子共振吸收 1 个光子到达该电子排斥态后快速解离成中性碎片, 从而使母体分子经该排斥态再吸收两个光子电离得到的母体离子信号很弱. 实验测定母体离子的光强指数也与其 (1+2) REMPI 产生过程相符合. 因此母体分子可能的解离和电离通道如下:

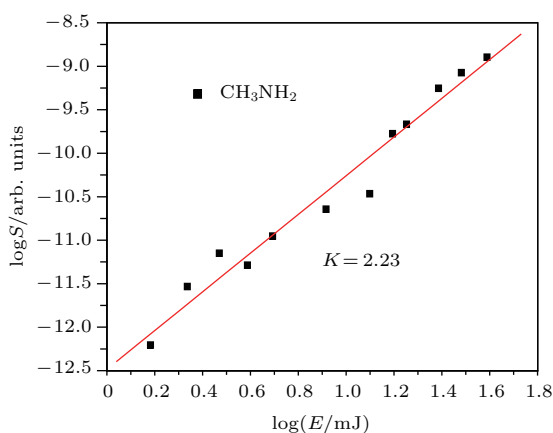
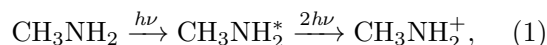


图3 激发波长为 283 nm 时激光强度与 CH₃NH₂⁺ 信号强度的双对数图

Fig. 3. Diagram of double-logarithm of ion signal vs. the laser energy at 283 nm.

由于 CH₂NH₂ 和 CH₃NH 是同分异构体, 质量数同为 30, 但 CH₂NH₂ 的电离能为 6.29 eV [21], 而 CH₃NH 的电离能要比 CH₂NH₂ 的电离能高得多 [16], 因此即使解离通道 (2b) 存在, 它对质量数为 30 的离子信号强度的贡献也可以不考虑, 该离子信号主要是由通道 (2a) 产生的. 根据实验测定结果也可以证实通道 (2) 的存在, 实验上测定的 CH₂NH₂⁺ 和母体离子分质量激发谱如图 5 所示, 由图可见两者之间不存在相似的光谱结构, 因此 CH₂NH₂⁺ 只可能来自于母体分子解离碎片的多光子电离. 同时从图 5 还可以看出 CH₂NH₂⁺ 的分质量激发谱具有明显的共振谱带结构(光谱结构有待于进一步分

析), 但谱带较宽, 说明该离子碎片来自于中性自由基的 REMPI; 且由 CH_2NH_2 的电离能可知, 其电离只可能是 (1+1) REMPI 过程. 因此产生的离子将处在激发态, 而且宽的谱带结构说明其 CH_2NH_2^+ 离子的激发态是一个预解离态, 该离子将会进一步解离成新的碎片离子, 这与 Baek 等^[14,15] 测定的 CH_3NH_2 电子激发态的发射光谱所得到的结论相符. 另外实验还测定了该离子的光强指数, 图 6 所示的光强指数为 1.53, 这也与根据解离通道 (2a) 和电离通道 (3) 所估计的光强指数相一致.

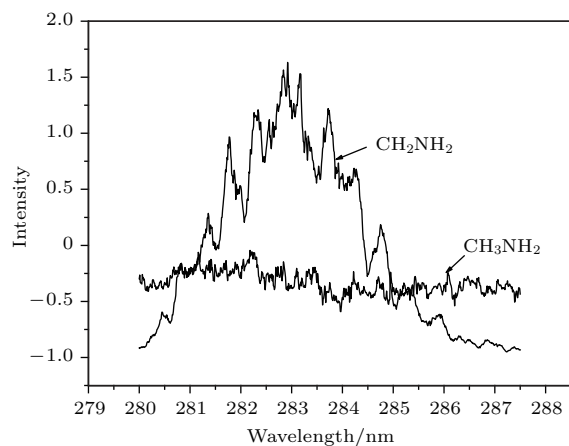


图 5 280.0—287.5 nm 区域内 CH_3NH_2 和 CH_2NH_2 的分质量激发谱

Fig. 5. Excitation spectra of CH_3NH_2 , CH_2NH_2 in the range of 280–287.5 nm.

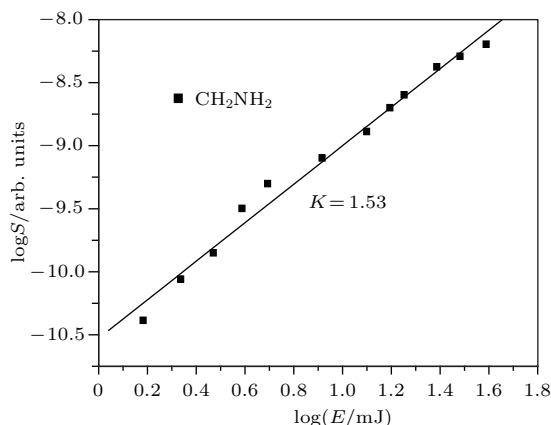


图 6 激发波长为 283 nm 时激光强度与 CH_2NH_2^+ 信号强度的双对数图

Fig. 6. Diagram of double-logarithm of ion signal vs. the laser energy at 283 nm.

3.2.2 CHNH^+ , $\text{CNH}^+(\text{CHN}^+)$ 碎片的产生通道

由于产生的 CH_2NH_2^+ 碎片离子处在预解离激发态, 会进一步解离成新的碎片离子和中性碎

片, 为进一步了解 CH_2NH_2^+ 碎片离子的解离动力学, 我们测定了 CHNH^+ 和 $\text{CNH}^+(\text{CHN}^+)$ 的分质量激发谱, 并与 CH_2NH_2^+ 的分质量激发谱进行了比较, 结果如图 7 所示. 由图 7 可以看出, CHNH^+ , $\text{CNH}^+(\text{CHN}^+)$ 和 CH_2NH_2^+ 的光谱结构很相似, 这说明 CHNH^+ 和 $\text{CNH}^+(\text{CHN}^+)$ 碎片离子都有可能来自于 CH_2NH_2^+ 的进一步解离. 此外, 实验中当激光能量较低时, 碎片 CH_2NH_2^+ 离子的信号强度很强, 而次级碎片离子 CHNH , CNH ($m/e = 27$) 的信号强度相对较弱; 随着激光能量增大, 次级碎片产物离子的信号强度相对增大, 且当激光能量增大到一定程度时, CHNH^+ 离子的信号强度会大于 CH_2NH_2^+ 离子的信号强度. 这也进一步证明次级产物 CHNH , CNH ($m/e = 27$) 离子是来源于碎片 CH_2NH_2^+ 的解离. 其解离通道可表示为



$m/e = 28$ 的离子有三种同分异构体 (CHNH^+ , CH_2N^+ , CNH_2^+), 而 CHNH^+ 处于势能面的深势阱中, 是最稳定的构型^[18]. Donchi 等^[22] 用分子轨道理论研究了 CH_3NH_2^+ 的 H_2 提取反应的机理, H_2 提取反应是一个 1, 1 提取过程, 先经历一个反对称的非平面结构的过渡态 (接近不稳定构型 CH_3NH^+), 提取的两个 H 原子是一同的但不是同步进行的, 其中一个 H 原子在提取过程前是与 N 原子成键, 在提取过程中运动靠近 C 原子, 然后与 C 原子成键的 H 原子一同解离成 H_2 , 最后生成 CHNH^+ ($m/e = 28$)

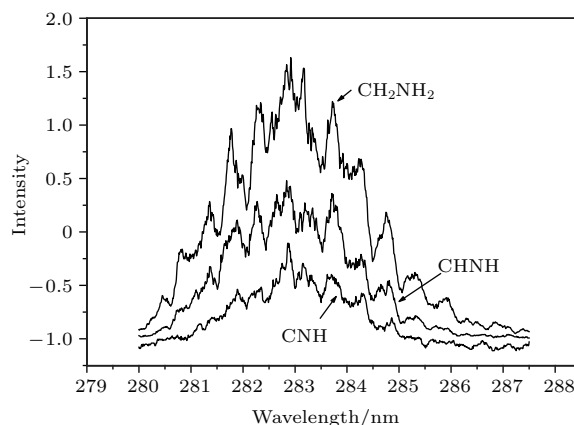


图 7 280—287.5 nm 区域内 CH_2NH_2 , CHNH 和 CNH 的分质量激发谱

Fig. 7. Excitation spectra of CH_2NH_2 , CHNH , CNH ($m/e = 27$) in the range of 280–287.5 nm.

离子。同时测定了这四种离子的光强指数, 结果如图 8(a) 和图 8(b) 所示, 其光强指数分别 1.81 和 2.56, 这也符合解离通道 (4) 和 (5) 式对光强指数的要求。

实验测定的其他碎片离子的信号强度很弱, 产生的机理比较复杂, 可能来自于碎片离子的进一步多光子解离过程。

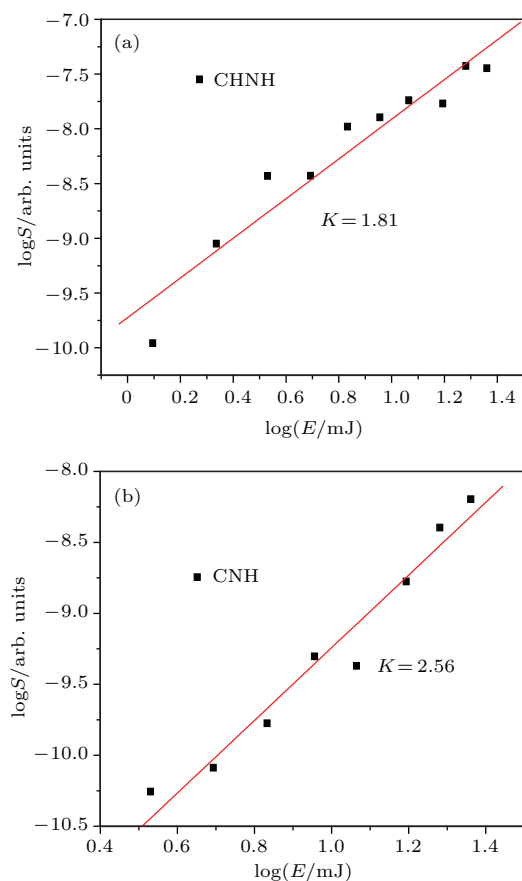


图 8 激发波长为 283 nm 时激光强度与 CHNH⁺ 和 CNH⁺ 信号强度的双对数图

Fig. 8. Diagram of double-logarithm of ion signal vs. the laser energy at 283 nm.

4 结 论

通过对甲胺分子 REMPI-TOFMS 和各碎片离子的分质量激发谱的分析与讨论, 结果表明在 280—287.5 nm 区域内甲胺分子的多光子解离电离的基本过程为母体分子共振吸收 1 个光子经过某一个电子排斥态后解离成中性的 CH₂NH₂ 碎片, 然后中性 CH₂NH₂ 解离碎片吸收光子发生 (1+1) 共振多光子电离生成激发态的碎片 CH₂NH₂⁺ 离子; 处在预解离电子激发态的 CH₂NH₂⁺ 离子进一步解离

生成 CHNH⁺ 和 CNH⁺(CHN⁺) 等离子碎片; 而微弱的母体离子信号则是母体分子经 (1+2) REMPI 过程生成的。

参考文献

- [1] Taylor D P, Dion C F, Bernstein E R 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 3512
- [2] Taylor D P, Bernstein E R 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 10453
- [3] James O T, Katherine E L, Craig M 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 9844
- [4] Tossell J A, Lederman S M, Moore J H, Coplan M A, Chornay D A 1984 *J. Am. Chem. Soc.* **106** 976
- [5] Xiao H Y, Satoshi M, Keiji M 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 5757
- [6] James O T, Katherine E L, Craig M 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1341
- [7] Long C L, William K B 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 203
- [8] Michael J V, Noyes W A 1963 *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1228
- [9] Waschewsky G C G, Kitchen D C, Browning P W, Butler L J 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 2635
- [10] Reed C L, Kono M, Ashfold M N R 1996 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** 4897
- [11] Ashfold M N R, Dixon R N, Kono M, Mordaunt D H, Reed C L 1997 *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **355** 1659
- [12] Dunn K M, Morokuma K 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 123
- [13] Sun J B, Kyo W C, Young S C, Sang K K 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10057
- [14] Baek S J, Choi K W, Choi Y S 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 11026
- [15] Baek S J, Choi K W, Choi Y S, Kim S K 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 11040
- [16] Liu X J, Zhang B, Fang L, Guo W Y, Zhou J G, Cai J Y, Lu Y Q, Zhou S K 1996 *Acta Phys. -Chim.* **12** 981 (in Chinese) [柳晓军, 张冰, 方黎, 郭文跃, 周金刚, 蔡继业, 路轶群, 周世康 1996 物理化学学报 **12** 981]
- [17] Fang L, Zhang B, Liu X J, Guo W Y, Wei J, Cai J Y 1997 *Acta Opt. Sin.* **17** 1638 (in Chinese) [方黎, 张冰, 柳晓军, 郭文跃, 魏杰, 蔡继业 1997 光学学报 **17** 1638]
- [18] Hu Z F, Wang Z Y, Kong X L, Zhang X Y, Li H Y, Zhou S K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 235 (in Chinese) [胡正发, 王振亚, 孔祥蕾, 张先义, 李海洋, 周士康 2002 物理学报 **51** 235]
- [19] Onitsuka Y, Yamasaki K, Goto H, Kohguchi H 2016 *J. Phys. Chem. A* **120** 8584
- [20] Epshtein M, Portnova A, Bar I 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 19607
- [21] Li X, Vidal C R 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 9167
- [22] Donchi K F, Rumpf B A, Willet G D 1988 *J. Am. Chem. Soc.* **110** 347

Experimental investigation on ultraviolet multiphoton dissociation dynamics of methylamine*

Wang Xiao-Li Yao Guan-Xin Yang Xin-Yan Qin Zheng-Bo
Zheng Xian-Feng Cui Zhi-Feng[†]

(Anhui Province Key Laboratory of Optoelectric Materials Science and Technology, Anhui Normal University,
Wuhu 241000, China)

(Received 18 September 2018; revised manuscript received 22 October 2018)

Abstract

Methylamine is the simplest alkylamine. It is a typical molecule in the field of surface physicochemistry. The basic properties of the structure and reaction activity of this molecule are essential to understand its role in many chemical reactions. Its energy state and ionic structure, ionization dissociation channel and competition have aroused the interest of astronomical and physicochemical researchers. In order to further understand the mechanism of multiphoton dissociation and ionization of methylamine in this energy region, the photodissociation channels of methylamine are studied based on the measured resonance enhanced multiphoton ionization-time-of-flight mass spectrum (TOFMS), mass-selected excitation spectra of the ionized fragment, and laser power index of each ion in a range of 280–287.5 nm. The multiphoton ionization TOFMS of methylamine molecule is obtained at the excited laser wavelength of 283 nm. After calibration, the weaker ion peaks correspond to the C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , CN^+ , CH_2NH^+ ($CHNH_2^+$, CH_3N^+), $CH_3NH_2^+$; the mass-to-charge ratio of stronger peaks except H^+ ions are 27, 28 and 30, respectively, and the mass-to-charge ratio of 28 and 30 belong to $CHNH^+$, $CH_2NH_2^+$ after analysis and discussion. Combining with the mass separation excitation spectra of the parent ions, it is concluded that there is a repulsive electronic state in the single photon energy. The main dissociation channel is the resonant photodissociation of the parent molecule in the repulsive state produced by one photoabsorption, followed by the photoionization of the fragment through the (1+1) multiphoton process and the further photodissociation of the ionized fragment.

Keywords: methylamine, repulsive electronic state, resonance enhanced multiphoton ionization, dissociation channel

PACS: 33.20.-t, 33.80.Rv, 33.80.Gj

DOI: 10.7498/aps.67.20181731

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61475001, 11674003, 21503003, 61805002) and the Key Projects of Natural Science Foundation of Anhui Higher Education Institutions, China (Grant No. KJ2018A0312).

[†] Corresponding author. E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn