

# 甲胺分子的同步辐射光电离解离质谱<sup>\*</sup>

胡正发 王振亚 孔祥蕾 张先 李海洋 周士康<sup>†</sup>

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

王 娟 武国华 盛六四 张允武

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

(2001 年 5 月 20 日收到 2001 年 8 月 5 日收到修改稿)

在超声射流冷却条件下, 利用同步辐射光源, 结合飞行时间质谱对  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  分子在 60—140nm 波长范围内的光电离解离进行了研究. 主要动力学过程为母体离子的解离过程.  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  和  $\text{CH}_3^+$  由  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$  在高能量时解离生成, 而  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  的 1,1 脱  $\text{H}_2$  过程则产生其他离子.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  分子的电离势 ( $IP$ ) 为  $9.16 \pm 0.01\text{eV}$ , 和分子轨道能量计算的理论值符合得非常好, 并获得  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$  和  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  的生成热分别为  $860 \pm 0.5\text{kJ/mol}$  和  $754.1\text{kJ/mol}$ .

关键词: 同步辐射光电离, 飞行时间质谱, 电离势, 生成热

PACC: 3380E, 3320N, 3520X

## 1 引 言

胺类物质是重要的生命物质、也是星际大气中有机物形成的重要前驱体. 它在表面物理化学、环境、生物学以及大气模型等领域均起着重要的作用. 其能级和离子的结构、单分子反应、离子分子反应、电离解离通道和竞争已经引起天文学和物理化学研究者的兴趣<sup>[1-5]</sup>.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  的 200—250nm 的紫外吸收光谱<sup>[6]</sup>、红外<sup>[7]</sup> 和拉曼光谱<sup>[8]</sup> 提供了激发态能级等诸多相关信息; Baca 等<sup>[4]</sup> 的 Ni, Cr 表面  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  特性的电子能量损失谱研究显示键和表面相互作用是 CN 拉伸加宽的原因. 胺类物质的 REMPI 研究<sup>[9]</sup> 表明中性分子吸收光子到达 Rydberg 态进而电离形成母体离子, 母体离子进一步解离, 符合“梯转换” (ladder switching) 过程. 而最直接的  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  光解离 (194—244nm) 实验<sup>[10]</sup> 得出  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  第一激发态中较强的 C—H 和 N—H 键比较弱的 C—N 键更易断裂. Waschewsky 等<sup>[11]</sup> 利用分子束观察到  $\text{H}_2$  脱离通道并分析通道竞争机制. Xiang 和 Guillery<sup>[12]</sup> 的基态热解离和红外多光子解离实验证实其他反应通道的发生.

Kassab 等<sup>[13]</sup> 用 ab initio 方法计算研究了激发态

上的解离通道, 沿 C—N 和 N—H 键的反应坐标上的势能面的势垒很小. Tsuboi 等<sup>[6]</sup> 的力场计算结果表明处于第一激发态的甲胺是平面型结构, 与母体离子的结构相似. 其他胺物质的研究也呈现出这一性质. 所以对胺类物质开展更进一步的工作很有意义. 我们首次利用同步辐射真空紫外光 (70—140nm) 电离和时间飞行质谱 (TOFMS) 对甲胺分子进行了研究, 同时根据动力学过程以及理论计算得到了甲胺的电离能和部分离子的一些热力学数据.

## 2 实 验

实验在合肥国家同步辐射实验室的光化学实验站上完成. 关于实验装置, 文献 [14] 已经做了详细介绍. 这里仅作简要说明, 同步辐射光通过一台 1m 的 Seya-Namioka 真空紫外单色仪分光. 单色仪安装了 3 块光栅 (2400, 1200, 和 600 l/mm), 涵盖从 35—600nm 的波长范围, 其中 2400 l/mm 和 1200 l/mm 两块光栅分别为表面镀金和镀铱, 闪耀波长分别为 55nm 和 140nm. 分辨率为 0.05nm. 实验中波长用 Ar 的第一电离势 ( $IP = 15.759\text{eV}$ ) 标定, 误差小于  $\pm 0.10\text{nm}$ . 样品以 Ar 气为载气通过鼓泡法带入, 经直径为  $\varnothing 70\mu\text{m}$  的连续喷嘴产生分子超声束进入束

<sup>\*</sup> 中国科技大学国家同步辐射实验室资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人 Tel 0551-5591152 e-mail skzhou@aiofm.ac.cn

源室,束源室和电离室之间用一  $\varnothing 1.5\text{mm}$  的 Skimmer 隔开. 实验时电离室的典型压力为  $10^{-4}\text{Pa}$ . 超声分子束在电离室内与同步辐射光在水平面上垂直交叉,产生的离子由正上方的  $0.4\text{m}$  的直管飞行时间质谱计(TOFMS)接收,其输出信号经前级放大器放大,甄别后送入光子计数器计数,波长扫描以及数据采集均由计算机进行.

样品特性:Ar 纯度为 99.999% 的钢瓶气(南京特种气体厂);甲胺是 25% 的水溶液(中国医药上海试剂站). 实验前均未经进一步纯化.

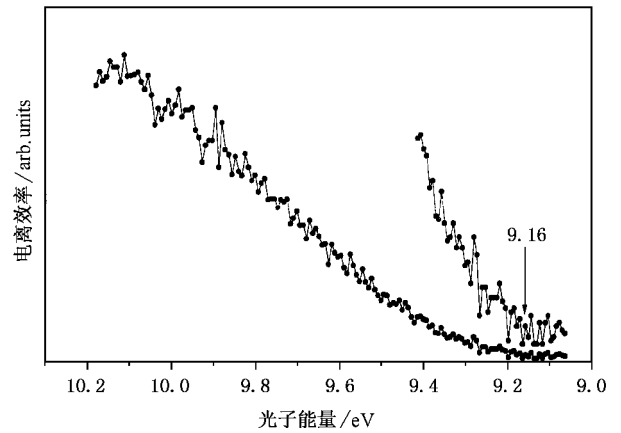


图 1  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  的光电离效率曲线

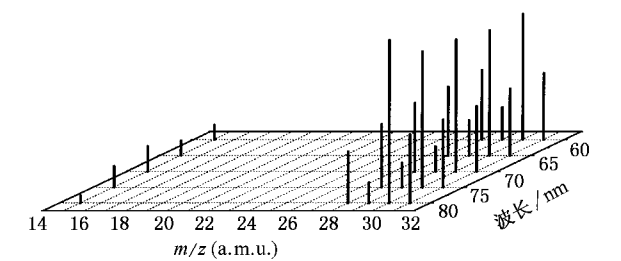


图 2 60—80nm 内  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  的质谱

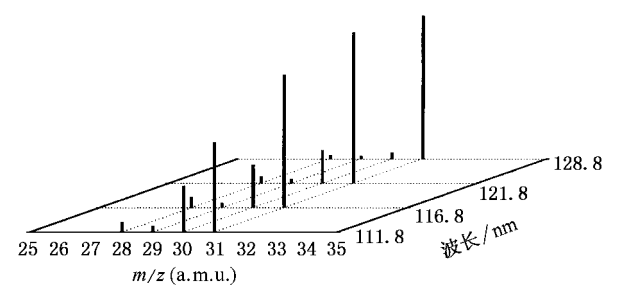


图 3 111.8—128.8nm 内  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  的质谱

### 3 实验结果

在图 1 给出了甲胺分子在 9—10.5eV 能量范围的同步辐射光照射下产生的母体离子的光电离效率曲线. 实验得出甲胺分子离子的出现势为  $9.16 \pm 0.01\text{eV}$ ,对于母体离子,即甲胺分子的电离势( $IP$ ). 与其他光电子、电子轰击、真空紫外灯实验相比,超声射流冷却分子束结合同步辐射光源,具有高的单光子能量、高的能量分辨以及有效避免热带效应等优点<sup>[15]</sup>,再结合飞行时间质谱技术的高质量分辨<sup>[16,17]</sup>,在测定分子电离势和离子出现势以及测定分子的热力学常数和键能等实验上优于其他方法. 同时此值较其他方法所得结果相比(见表 1),和 Aue 等用光电子谱实验结果比较一致<sup>[18]</sup>,和被评价为垂直电离势的实验结果相比有一定的差距<sup>[19]</sup>. 由原来的多光子实验证实甲胺分子在实验中处于基态<sup>[20]</sup>,所以这个值应该是绝热电离势,而不是垂直电离势.

表 1  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  的电离能

| 离子                         | IE/eV                                     |                    | 评价 <sup>[19]</sup> |
|----------------------------|-------------------------------------------|--------------------|--------------------|
|                            | 实验值                                       | 理论值*               |                    |
| $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$ | $9.16 \pm 0.01^*$                         | 9.109( $G2$ )      | 绝热电离能 IE           |
|                            | 8.9( $PE$ ) <sup>[18a]</sup>              | 9.112( $G2(MP2)$ ) |                    |
|                            | $8.97 \pm 0.02$ ( $PI$ ) <sup>[18b]</sup> | 9.064( $G3$ )      |                    |
|                            | $8.89 \pm 0.10$ ( $PE$ ) <sup>[18c]</sup> |                    |                    |
|                            | 9.08( $PE$ ) <sup>[18d]</sup>             |                    |                    |
|                            | $8.80 \pm 0.20$ ( $PE$ ) <sup>[3]</sup>   |                    | 垂直电离能 IE           |
|                            | 9.45( $EI$ ) <sup>[1]</sup>               |                    |                    |
|                            | 9.0( $PE$ ) <sup>[18e]</sup>              |                    |                    |
|                            | 9.58( $PE$ ) <sup>[18f,g]</sup>           |                    |                    |
|                            | 9.64( $PE$ ) <sup>[18h,i]</sup>           |                    |                    |
|                            | 9.65( $PE$ ) <sup>[18j,k]</sup>           |                    |                    |

\* 本工作.

利用分子轨道从头计算方法,采用  $G2$ ,  $G2(MP2)$ 和  $G3$  方法,对分子、离子构型进行了  $MP2(full)/6-31G(d)$ 进行全优化,并计算出中性分子、母体离子的  $G2$ ,  $G2(MP2)$ 和  $G3$  能量,得到甲胺分子的电离势. 并在 HF 基础上找寻了甲胺分子离子的解离过渡态和 IRC 计算. 所有计算是在 Gaussian98 程序<sup>[21]</sup>中完成的. 电离势的计算结果列于表 1.

图 2 和图 3 给出了甲胺分子在选择的光能量范围内的质谱图. 由两质谱图可以看出两种不同行

为在光子能量大于电离势时(图 2),质谱图呈现出  $m/e = 30$  的离子( $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  或  $\text{CH}_3\text{NH}^+$ )的强度远大于母体离子强度,且有  $\text{CH}_3^+$  ( $m/e = 15$ )离子存在,这在多光子过程没有探测到的.随着光子能量的减少, $\text{CH}_3^+$  和  $m/e = 30$  的离子( $\text{CH}_2\text{N}^+$ )强度呈现出下降趋势,而  $m/e = 30$  的离子呈增加趋势,母体离子却基本不变.这明显有别于第二种情况(图 3),光子能量接近甲胺分子的电离阈值,没有了  $\text{CH}_3^+$  离子,母体离子和  $m/e = 30$  的离子( $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  或  $\text{CH}_3\text{NH}^+$ )的丰度和能量的关系呈相反的变化趋势,此时在电离限附近母体离子占主导地位,其他碎片离子的相对丰度减小.

图 4 揭示了所有离子随光子能量的相对丰度曲线,较清楚地说明了以上现象.在 60—80nm 范围,此时光子能量较高,各离子相对强度基本不变.而在 110—130nm 之间,所反映的主要是母体离子( $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$ )和次离子( $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ )的变化关系,其他碎片离子趋于不变.

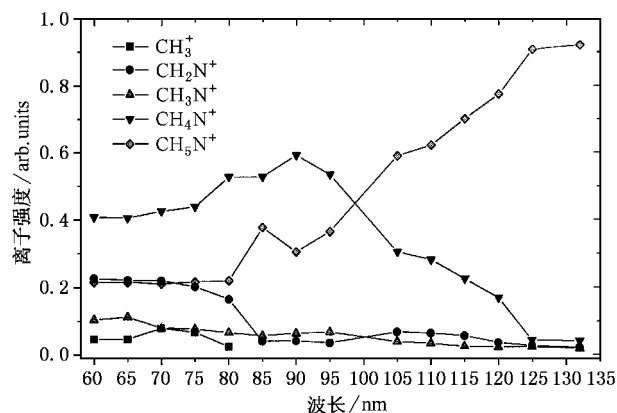


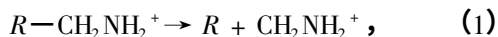
图 4 离子的相对强度随波长的变化关系曲线(60—130nm)

## 4 分析与讨论

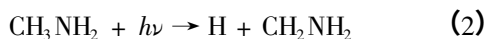
甲胺的光电离(PIE)曲线给出甲胺分子离子的出现势为  $9.16 \pm 0.01 \text{ eV}$ ,即甲胺的电离势,和表 1 中其他数据相比,这个值明显偏向于一些绝热电离势,和一些被视为垂直电离势的值相差比较大,再考虑到同步辐射光电离的优点,我们认为这个结果是值得认可的,属于甲胺分子的绝热电离势.并且实验结果与采用先进的复合能量计算方法得到的甲胺  $G2$ ,  $G2(\text{MP2}, \text{full})$  和  $G3$  电离势 9.109, 9.112 和 9.064 eV 相比,非常一致.

实验中观察到的  $m/e = 30$  的离子是一种主要产物离子.其结构有  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  和  $\text{CH}_3\text{NH}^+$  两种形式,多光子电离实验<sup>[20]</sup>的光强指数的对比以及其与母体离子的相对强度的变化关系,我们可得此离子是母体离子解离的产物,而不是中性解产物再吸收光子电离的结果.

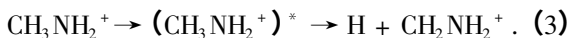
从其结构形式来看,母体离子的解离有两种通道. Gohlke 等<sup>[22]</sup>对脂肪胺物质的质谱研究认为  $\beta$  键的断裂是容易发生的主要过程, Chupka 等<sup>[23]</sup>关于激发烷基胺离子解离动力学的研究表明会发生



而 Michael 和 Noyes<sup>[10]</sup>光解实验(194—244nm)确定



对反应的贡献大于 75%. 以上证据表明不论离子还是分子的解离,  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  自由基及其离子都是比较稳定的产物. *ab initio* 计算利用 HF 理论及 6-31G\* 基组仅找到了  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$  断裂 C—H 键反应的过渡态,而没有找到 N—H 断裂的通道,



又半经典理论计算知道  $\text{CH}_3\text{NH}^+$  能量比  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  能量高 367 kJ/mol<sup>[24]</sup>,远没有  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  稳定,两者之间异构化能垒仅高于  $\text{CH}_3\text{NH}^+$  8 kJ/mol,故即使存在  $\text{CH}_3\text{NH}^+$  离子,向  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  异构也是一个快速过程.从以上分析可以肯定实验中观察到的  $m/e = 30$  的离子应该是  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ .

至于  $m/e = 15$  的  $\text{CH}_3^+$  离子,本次实验只在 60—80nm 范围内探测到.首先它不是由中性碎片的电离产生,因为如果是甲胺分子先进行解离成中性碎片自由基  $\text{CH}_3$  和  $\text{NH}_2$ ,应该同时能探测到这两种离子,  $\text{CH}_3$  和  $\text{NH}_2$  的电离能分别为 9.84 eV 和 11.4 eV<sup>[25]</sup>,我们的能量范围在 15—21 eV,但没有探测到  $\text{NH}_2^+$ .再说从实验角度来讲,在同步辐射这么低的光通量条件下,解离电离这两步双光子过程的概率是很小的.甲胺的分子轨道计算表明第二电离势也表征出 C—N 键的成键电子的激发,因此当母体离子继续吸收能量时,键 C—N 的断裂是显而易见的.所以  $\text{CH}_3^+$  离子只能是母体离子解离反应的产物.这在多光子电离实验中并没有观察到.同时在此能量范围内,所有离子的相对强度几乎不变,我们认为母体离子碎裂和碎片离子的多种单分子碎裂反应通道同时起作用,但高能量时各反应过程接近饱和,所以在此范围总强度几乎不变.但在低能量

区(100—130nm),能量在电离势附近,分子电离后再吸收的剩余能量很小,母体离子及碎片离子发生解离反应的速率降低,所以除  $m/e = 30$  离子外其他碎片离子的强度减小. 在 98nm 处,母体离子和  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  的强度相等,近 50% 的母体离子发生解离而生成  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ .

图 4 中  $m/e = 28$  和 29 的两种离子的相对强度总体趋势和  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  离子的变化是一致的,明显背离母体离子的变化曲线.  $m/e = 28$  的离子有三种同分异构体 ( $\text{CHNH}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ,  $\text{CNH}_2^+$ ),而  $\text{CHNH}^+$  处于势能面的深势阱中,是最稳定的构型. Donchi 等<sup>[24]</sup> 用分子轨道理论研究了  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  的  $\text{H}_2$  提取反应的机理, $\text{H}_2$  提取反应是一个 1,1 提取过程,经历一个反对称的非平面结构的过渡态(接近不稳定构型  $\text{CH}_3\text{NH}^+$ ),生成  $\text{CHNH}^+$  ( $m/e = 28$ ) 离子. 多光子电离实验<sup>[20]</sup> 分析了 C, N 原子上的 H 原子在发生转移异构过程中会先解离,从而产生  $m/e = 29$  ( $\text{CH}_2\text{NH}^+$  或  $\text{CHNH}_2^+$ ). 实验结果表明在饱和反应临界值以外的情况下,当  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  的强度增加时,  $\text{CHNH}^+$  强度反而降低,  $m/e = 29$  ( $\text{CH}_2\text{NH}^+$  或  $\text{CHNH}_2^+$ ) 的离子却变化很小,此时母体离子的解离成为主要过程,  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  的进一步解离反受到上一过程的抑制,  $\text{H}_2$  提取过程因此下降.

甲胺分子的生成热为  $\Delta_f H^0 = -23.0 \pm 0.4 \text{ kJ/}$

$\text{mol}^{[23]}$  和电离能  $9.16 \pm 0.01 \text{ eV}$ , 则  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$  离子的标准生成热为  $860 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$ , 与前人的结果  $858 \text{ kJ/mol}^{[26]}$  是符合的. 再根据母体离子的解离反应, 分子轨道计算  $G3$  能量算法已知反应吸热  $\Delta_r H = 112.1 \text{ kJ/mol}$ ,  $H$  的生成热为  $217.998 \pm 0.006 \text{ kJ/mol}^{[25]}$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  离子  $\Delta_f H^0 = 754.1 \text{ kJ/mol}$ , 和前人研究结果  $755 \pm 11 \text{ kJ/mol}^{[27]}$ ,  $744 \pm 8 \text{ kJ/mol}^{[28]}$  相比符合得非常好.

## 5 结 论

利用真空紫外光电离结合飞行时间质谱方法研究了甲胺的光电离解离, 得到了甲胺的绝热电离势为  $9.16 \pm 0.01 \text{ eV}$ , 分子轨道计算得到  $G3$  电离能为  $9.06 \text{ eV}$ . 实验中观测到母体离子以及碎片离子, 如  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}^+$  或  $\text{CHNH}_2^+$ ,  $\text{CHNH}^+$  和  $\text{CH}_3^+$ , 其中  $\text{CH}_3^+$  是第一次被观察到.  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$  和  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  的生成热分别为  $860 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$  和  $754.1 \text{ kJ/mol}$ , 这与其他研究结果是非常一致的.

作者对中国科技大学选键化学开放实验室的杨学良博士和国家同步辐射实验室的王进博士在实验中给予的帮助和支持深表感谢.

- [1] Baldwin M A, Loudon A G *et al.* 1977 *Org. Mass Spectrom.* **12** 279
- [2] a) Fegley B, Prinn R G 1986 *Astrophys. J.* **307** 852  
b) Fegley B, Prinn R G 1985 *Astrophys. J.* **299** 1067
- [3] Maier J P, Turner D W 1973 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2** 69/521
- [4] Baca A G, Schulz M A, Shirley D A 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 6001
- [5] Mackay G J, Hemsworth R S, Bohme D K 1976 *Can. J. Chem.* **54** 1624
- [6] Tsuboi M, Hirakawa A Y, Kawashima H 1969 *J. Mol. Spectrosc.* **29** 216
- [7] Gray A P, Lord R C 1957 *J. Chem. Phys.* **26** 690
- [8] Kirby J S, Bonner L G 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 880
- [9] Wei J, Fang L *et al.* 1998 *Acta Phys. Chim. Sin.* **14** 270 (in Chinese) [魏杰、方黎等 1998 物理化学学报 **14** 270]
- [10] Michael J V, Noyes W A 1963 *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1228
- [11] Waschewsky G C G, Kitchen D C *et al.* 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 2635
- [12] Xiang T X, Guillery W A 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 2019
- [13] Kassab E, Gieghom J T *et al.* 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 1746
- [14] a) Zhang Y W 1988 *Synchrotron Rad. News* **1** 12  
b) Li Q X, Ran Q *et al.* 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1800 (in Chinese) [李全新、冉琴等 1996 物理学报 **45** 1800]
- [15] Ran Q *et al.* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1473 (in Chinese) [冉琴等 1997 物理学报 **46** 1473]
- [16] Wei J *et al.* 1997 *Acta Phys. Sin.* (Overseas Edition) **6** 725 [魏杰等 1997 物理学报(海外版) **6** 725]
- [17] Zhang L D *et al.* 1998 *Acta Phys. Sin.* (Overseas Edition) **7** 271 [章连蒂等 1998 物理学报(海外版) **7** 271]
- [18] a) Aue D H, Bowers M T 1979 *Ions Chemistry* (ed. Bowers M T) Chapter 9  
b) Watanabe K, Mottl J R 1957 *J. Chem. Phys.* **26** 1773  
c) Aue D H, Webb H M, Bowers M T 1976 *J. Am. Chem. Soc.* **98** 311  
d) Vovna V I, Vilesov F I 1974 *Opt. Spectrosc.* **36** 251

- e) Bieri G, Asbrink L, Von Niessen W 1982 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **27** 129
- f) Utsunomiya C, Kobayashi T, Nagakura S 1980 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** 1216
- g) Kobayashi T 1978 *Phys. Lett.* **69** 105
- h) Kimura K, Osafune K 1975 *Mol. Phys.* **29** 1073
- i) Katsumata S, Iwai T, Kimura K 1973 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** 3391
- j) Ogata H, Onizuka H, Nihei Y, Kamada H 1972 *Chem. Lett.* 895
- k) Elbel S, Dieck H T, Demuth R 1982 *J. Fluorine Chem.* **19** 349
- [19] <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.htm>  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=ch3nh2>
- [20] Liu X J, Zhang B *et al.* 1996 *Acta Phys. - Chim. Sin.* **12** 981 (in Chinese) [柳晓军、张冰等 1996 物理化学学报 **12** 981]
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Pople J A *et al* 1998 *Gaussian 98, Revision A. 7* (Gaussian Inc., Pittsburgh PA)
- [22] Gohlke R S, McLafferty F W 1962 *Anal. Chem.* **34** 1281
- [23] Chupka W A, Berkowitz J 1960 *J. Chem. Phys.* **32** 1546
- [24] Donchi K F, Rumpf B A *et al.* 1988 *J. Am. Chem. Soc.* **110** 347
- [25] Lide D R 1990 - 1991 *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71st Edition* (Boca Raton, Ann. Arbor, Boston) p5
- [26] Lias S G, Bartmess J E *et al.* 1988 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** 2
- [27] Dyke J M, Lee E P F, Niavarani M H Z 1989 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **94** 221
- [28] Lossing E P, Lam Y T, Maccoll A 1981 *Can. J. Chem.* **59** 2228

## Photoionization and photodissociation mass spectroscopy of methylamine by synchrotron radiation\*

Hu Zheng-Fa Wang Zhen-Ya Kong Xiang-Lei

Zhang Xian-Yi Li Hai-Yang Zhou Shi-Kang

(Environment Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Wang Juan Wu Guo-Hua Sheng Liu-Si Zhang Yun-Wu

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026 China)

(Received 20 May 2001 ; revised manuscript received 5 August 2001)

### Abstract

Photoionization and photodissociation experiments of methylamine, by using synchrotron radiation (60 ~ 140 nm) combining with time of flight-mass spectroscopy (TOF-MS), have been performed under supersonic molecular beam. Ions of  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  and  $\text{CH}_3^+$  (high energy) are produced from fragmentation of parent ion  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$ , however, other fragment ions is attributed to 1, 1- $\text{H}_2$  eliminated process of  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ . The photoionization efficiency curve of  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$  ion indicates that the ionization energy (IE) of methylamine is  $9.16 \pm 0.01 \text{ eV}$ , which agrees with the values computed by molecular orbital methods very well. The heats of formation of  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$  and  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  are also obtained to be  $860 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$  and  $754.1 \text{ kJ/mol}$  respectively.

**Keywords:** synchrotron radiation photoionization, TOF-MS, ionization energy, heat of formation

**PACC:** 3380E, 3320N, 3520X

\* Project supported by the National Synchrotron Radiation Laboratory of University of Science and Technology of China.