

## 二甲胺同步辐射光电离解离机理的质谱研究

胡正发 王振亚 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 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)

**摘要** 利用同步辐射光源,结合飞行时间质谱,在超声射流冷却条件下研究了  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  (DMA) 的光电离解离机理. 实验观察到四种主要离子  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}^+\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  和  $\text{CHNH}^+$ , 质荷比分别为  $m/z = 45, 44, 30$  和  $28$ . 四种离子的出现势 ( $AE$ ) 分别为  $8.26, 9.52, 11.93$  和  $11.27$  eV, 其中分子电离势  $IP = (8.26 \pm 0.01)$  eV, 计算得到分子离子的生成热  $_{fH}^\circ = 778.55$  kJ/mol. 分析表明离子  $\text{CH}_3\text{NH}^+\text{CH}_2$  来自母体离子的去 H 过程. 其他碎片离子由后续逐级解离去 H 反应以及脱  $\text{CH}_3$  通道生成.

**关键词** 同步辐射光电离,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , 出现势

## Mass Resolved Photoionization and Photodissociation of Dimethylamine with Synchrotron Radiation

HU, Zheng-Fa WANG, Zhen-Ya ZHOU, Shi-Kang<sup>\*</sup>

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

WANG, Juan SHENG, Liu-Si ZHANG, Yun-Wu

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

**Abstract** Photoionization and photodissociation of dimethylamine (DMA), by using synchrotron radiation combining with time of flight-mass spectroscopy (TOF-MS), is performed under supersonic molecular beam. Four main ions of  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}^+\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  and  $\text{CHNH}^+$  are observed, at appearance energy ( $AE$ ) of  $8.26, 9.52, 11.93$  and  $11.27$  eV respectively. DMA's  $IP = 8.26$  eV and heat of formation of parent ion  $_{fH}^\circ = 778.55$  kJ/mol obtained are in well agreement with recommended values. The photo fragmentation mechanism is also discussed.

**Key words** synchrotron radiation photoionization,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , appearance energy ( $AE$ )

同步辐射能够提供性能优良的真空紫外光源,具有单色性好、单光子能量高以及分辨率高等特性,结合飞行时间质谱的良好质量分辨和能量、质量选择性等优点<sup>[1~3]</sup>,在原子分子物理、光化学、生物化学和分析化学领域有着重要作用.在现代环境、分析和测试中的应用越来越广泛.

胺是一种重要的生命物质,也是星际大气有机分子产生的前驱体,所以在生物系统的化学反应、星体的大气化学模型、表面物理化学和环境研究领域均有重要的地位<sup>[4~7]</sup>.对  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  迄今为止开展的众多研究,如光电离<sup>[8]</sup>、电子轰击<sup>[9]</sup>、光电子谱 (PES)<sup>[10]</sup> 实验等给出了其结构、轨道特性、生成热、

<sup>\*</sup> E-mail: skzhou@aiofm.ac.cn

Received September 17, 2001; revised November 6, 2001; accepted December 30, 2001.

电离势以及质子亲和势等数据,但各种方法的测量值之间仍然有较大分歧.而且对于 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 的真空紫外光电离解动力学过程的研究,还没有见到报道.我们利用同步辐射光源在 60 ~ 130 nm 范围内结合超声射流冷却技术和飞行时间质谱对 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 进行了研究,获得了 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 的光电离解离质谱、主要产物离子的光电离效率曲线以及离子相对强度曲线,并讨论了其光电离解离机理.

## 1 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.实验装置如图 1 所示,文献[11,12]已作详细介绍.这里仅作简要说明,同步辐射光通过一台 1 m 的 Seya-Namioka 真空紫外单色仪分光.单色仪的波长范围为 35 ~ 600 nm,分辨率为 0.05 nm.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  $\phi 70 \mu\text{m}$  的连续喷嘴产生分子超声束进入束源室,束源室和电离室之间用一  $\phi 1.5 \text{ mm}$  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 m 的直管飞行时间质谱计 (TOF-MS) 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);  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  是浓度为 33 % 的水溶液(中国医药上海试剂站).实验前均未经进一步纯化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

实验中得到了 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 分子在不同波长的同步辐射光作用下的光电离解离质谱,如图 2 所示,列出了三种情况(700 Å, 1025 Å 和 1225 Å)下的信号.我们看到二甲胺在同步辐射光的作用下,主要有四种产物离子,分别为 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$  ( $m/z = 45$ ),  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  ( $m/z = 30$ ) 和  $\text{CHNH}^+$  ( $m/z = 28$ ).同时还观察到其他几种离子,如  $m/z = 43, 42, 29, 27$  和 15 的碎片离子,但这些离子的信号强度与  $m/z = 44, 45$  等主要离子相比很弱.

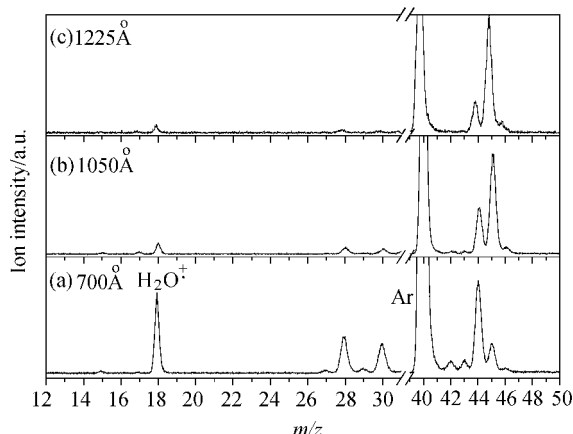


图 2  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  的同步辐射光电离质谱

Figure 2 Partial mass spectra of  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  photoionized by synchrotron radiation

选定离子进行能量扫描得到该离子的光电离效率曲线.图 3 给出了四种主要离子的光电离效率曲线,分别得到它们的出现势 ( $AE$ ) 为 8.26, 9.52, 11.93 和 11.27 eV.出现势说明了离子出现的阈能,也反映了在作用过程中该离子出现的难易程度.其中母体离子的出现势  $AE = 8.26 \text{ eV}$ ,对应着 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 在此实验中得到的垂直电离势 ( $IP$ ).

### 2.2 分析与讨论

表 1 列出了 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$ 及其它离子出现势,其中 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$ 的出现势  $AE = (8.26 \pm 0.01) \text{ eV}$ ,对应于 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 的垂直电离势,和表中其他数据相比,这个值和紫外光电离实验以及部分光电子实验值符合得很好,而和一些电子轰击实验结果差距较大,考虑到电子轰击实验产生的各垂直跃迁的加权平

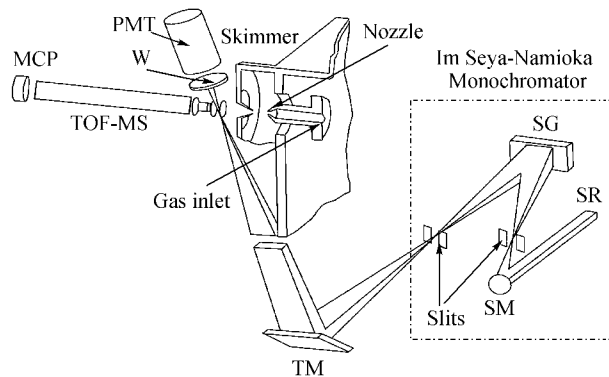


图 1 实验装置示意图

SR—同步辐射光; SM—镀铱球面镜; SG—球面光栅; TM—环形镜; W—涂水杨酸钠的石英窗片

Figure 1 Schematic diagram of experimental setup

SR—synchrotron radiation; SM—spherical mirror coated with osmium; SG—spherical grating; TM—toroidal mirror; W—quartz window coated with sodium salicylate

表 1 四种主要离子的出现势、电离势和生成热

Table 1 The appearance energies, ionization potentials and heats of formation

M	AP(M <sup>+</sup> )/eV <sup>[14]</sup>	Processes	<i>f</i> H <sup>0</sup> /(kJ mol <sup>-1</sup> )
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>·+</sup>	8.26 ±0.01 (PI) <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH + <i>h</i> ν → (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>·+</sup> + e	778.55 ±0.5 <sup>a</sup>
	8.24 ±0.02 (PI) <sup>[8]</sup>		778.22 ±1.0 <sup>[13]</sup>
	8.2 ±0.1 (PE) <sup>[10]</sup>		794.96 <sup>[15]</sup>
	8.25 ±0.02 (PE) <sup>[14a]</sup>		
	8.15 ±0.10 (PE) <sup>[14b]</sup>		
	8.30 (PE) <sup>[14c]</sup>		
	8.2 (PE) <sup>[14d]</sup>		
	8.07 (PE) <sup>[14e]</sup>		
	8.25 (PE) <sup>[14f]</sup>		
	8.36 (PE) <sup>[14g]</sup>		
CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> HCH <sub>2</sub>	9.52 ±0.01 (PI) <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> → CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> HCH <sub>2</sub> + H	682.13 <sup>a</sup>
	9.65 (EI) <sup>[14h]</sup>		694.5 <sup>[14h]</sup>
	9.41 (EI) <sup>[14i]</sup>		669.44 (644.34) <sup>[14i]</sup>
	10.50 (EI) <sup>[14j]</sup>		
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.93 ±0.02 (PI) <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> → CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	
	10.80 (EI) <sup>[14j]</sup>	CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	
CHNH <sup>+</sup>	11.27 ±0.02 (PI) <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> → CHN <sup>+</sup> H + H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	
		[CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> HCH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> HCH + H	
		CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> HCH → CHN <sup>+</sup> H + CH <sub>3</sub> ;	
		CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> → (CH <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H) <sup>a</sup> → CHN <sup>+</sup> H + H <sub>2</sub> ]	

<sup>a</sup>this work

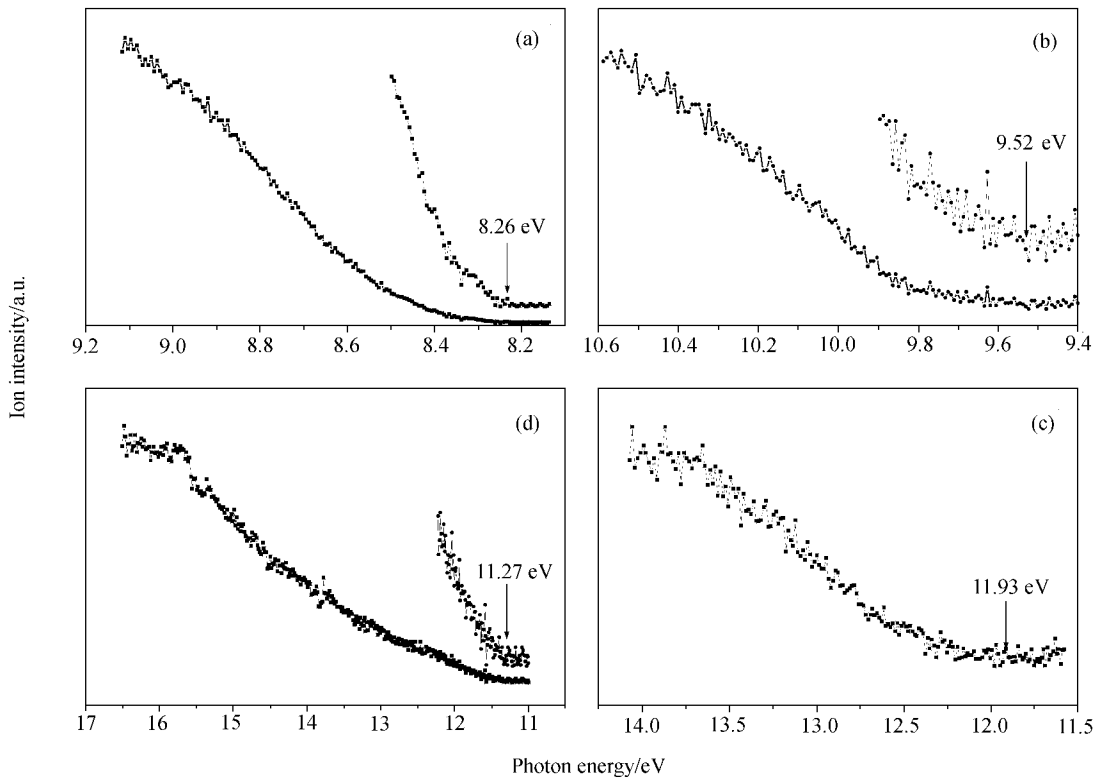


图 3 四种主要离子的光电离效率曲线

Figure 3 Photoionization efficiency curves of four ions

(a) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sup>·+</sup>; (b) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>; (c) CH<sub>4</sub>N<sup>+</sup>; (d) CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>

均值,并不能反应电离能的真实情况,再考虑到同步辐射光电离的优点,且与已有的绝热电离势 8.24 eV<sup>[8]</sup>相符,我们认为这个结果应该属于  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  分子的绝热电离势. 热力学分析得到  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$  的生成热为 778.55 kJ/mol,与被推荐使用的标准生成热 (778.224 kJ/mol)<sup>[13]</sup>吻合.

Watanabe 等<sup>[8]</sup>和 Russell 等<sup>[14i]</sup>通过实验和理论计算分子的第一电离势对应 N 原子的孤对电子激发,分子结构亦发生较大变化<sup>[8]</sup>,按照 Franck-Cordon 原理,这可能是 EI 与光电离实验结果存在较大差别的原因. 实验中  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  分子吸收一个紫外光子,导致 N 原子失去孤对电子中的一个电子[对应分子的最高占据轨道(HOMO)],形成分子离子.

图 4 离子相对强度随光波长曲线表明三种碎片离子的强度变化趋势近乎一致,但与母体离子的变化呈相反的趋势. 在单光子能量较高(短波长)时,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$  和  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$  的离子呈上升趋势,而  $\text{CH}_2\text{N}^+$  和  $\text{CH}_4\text{N}^+$  的离子强度却减弱,此时分子离子离解为多通道的,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$  的离子增长明显大于其它离子,它在通道竞争中占据绝对优势,抑制了其它离解通道导致  $\text{CH}_2\text{N}^+$  和  $\text{CH}_4\text{N}^+$  离子连续减弱. 在 900 Å 处,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$  离子最强,随着能量的降低,离解变缓,各碎片离子的强度减弱. 这证实碎片离子全部来自母体离子的离解碎裂过程,而不是由中性碎片再电离的结果. 所以  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$  是由母体分子离子 断裂失去 C 上的一个 H 原子而形成的,初生结构为  $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ ,遵循能量最低解离通道. 简单胺类分子的电子轰击质谱实验结果认为:断裂机制为主要解离通

道,而没有其它解离方式与之竞争<sup>[16,17]</sup>.  $(2+2)$  REMPI 实验<sup>[18]</sup>中甲胺的产物离子都呈现一种相似的振动特性也证明产物来自母体离子的解离,这与我们的结果是一致的. 此外该离子的出现势为 9.52 eV,仅高于母体离子的出现势 1.26 eV,我们认为此能量差即为分子离子的去 H 离解能  $D_0(\text{M}^+ - \text{H})$ ,同时由热力学关系计算得到  $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$  的生成热为 682.13 kJ/mol,和 Lossing<sup>[14h]</sup>以及 Solka<sup>[14i]</sup>等对不同前驱体生成的  $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$  的研究结果非常符合.

$\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$  ( $m/z=30$ ) 的离子出现势为 11.93 eV,因为  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$  位于势能面的深势阱中. 我们认为来自母体离子的荷基异位离子  $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_2$ <sup>[19]</sup>,即发生 H 原子转移,一个甲基上的 H 原子转移到 N 原子上,由于 N 原子丢失一个未成键电子成为电荷分布中心,引起电荷重新分布. 从热力学过程看,荷基异位离子的生成热为 820.06 kJ/mol<sup>[15]</sup>,高于母体离子约 42 kJ/mol ( $\sim 0.5$  eV),离子能量很大时会很容易克服势垒. 故荷基异位离子 C—N 键断裂失去甲基官能团形成  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$  离子是分子离子的一种主要解离通道.

实验中观察到的  $m/z=28$  的离子结构为  $\text{CHNH}^+$ . 图 2 清楚地显示离子  $m/z=28$  的强度始终都大于离子  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$  ( $m/z=30$ ) 的强度,同时  $m/z=28$  的离子的出现势为 11.27 eV,比  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$  离子的出现势低约 0.7 eV,所以解离生成  $\text{CHNH}^+$  的通道是一种效率更高的解离通道. 此时分子离子连续两步剥离 C 原子上的 H 原子形成  $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}$ ,再由 C—N 键断裂丢失  $\text{CH}_3$  到最终产物  $\text{CHNH}^+$ . 虽然会在过程中产生其它离子,如  $m/z=42, 43$  等均已在实验中探测到,但因为它们的解离速率远大于其形成速率,所以在绝大部分波长范围它们的强度很弱乃至消失. 从头算表明  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$  离子还会发生经历一个近似为平面结构过渡态  $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}$ ,发生脱  $\text{H}_2$  反应<sup>[19]</sup>,能垒很低,产物为稳定构型  $\text{CHNH}^+$  离子,丢掉  $\text{H}_2$ ,这可以部分地解释为什么  $\text{CHNH}^+$  离子强度始终比  $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$  的强度大.

图 2 显示的产物离子中有  $m/z=15$  的离子,图 4 则表明当光子能量较大时才有,由于信号弱,我们不能得到其电离效率曲线. 我们指认它为  $\text{CH}_3^+$  离子,源于分子离子各部分丢失的  $\text{CH}_3$  再吸收一个光子电离.

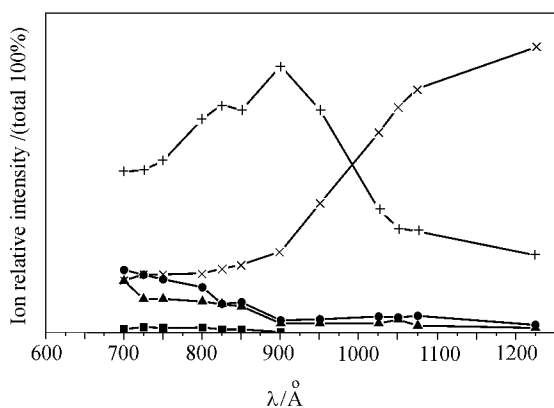


图 4 离子的相对强度 - 波长曲线

Figure 4 Ions' relative intensity versus light wavelength

— $\text{CH}_3^+$ ; — $\text{CHNH}^+$ ; — $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ ; + — $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ ; x — $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$

### 3 结论

通过对 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 的同步辐射光电离解离质谱的分析,分子在吸收紫外光子后电离生成分子离子.其它各种碎片离子主要由母体离子碎裂产生.断裂去H形成 $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ 离子,具有优势地位.次强的 $\text{CHN}^+\text{H}$ 和 $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2$ 离子则由富能的母体离子继续发生去H,脱 $\text{CH}_3$ 以及荷基异位和异构重排反应产生.

### References

- Yang, X.; Lin, J.; Lee, Y.-T. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68(9), 3317.
- Zhang, L.-M.; Zhang, Y.-W. *Prog. Phys.* **1992**, 12(2), 198 (in Chinese).  
(张立敏, 张允武, 物理学进展, **1992**, 12(2), 198.)
- Marmkiewicz, A. A.; Van Grieken, R. C. *Anal. Chem.* **1988**, 60(12), 28.
- Burges, P. C.; Holmes, J. L.; Terlouw, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2762.
- Capone, L. A.; Prasad, S. S.; Huntress, W. T.; Whittten, R. C.; Dubach, J.; Santhanam, K. *Nature (London)* **1981**, 293, 45.
- Fegley, B.; Prinn, R. G. *Astrophys. J.* **1986**, 307, 852.
- Baca, A. G.; Schulz, M. A.; Shirley, D. A. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 6001.
- Watanabe, K.; Møttl, J. R. *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 1773.
- Sugden, W. P. *Nature* **1941**, 148, 373.
- Aue, D. H.; Webb, H. M.; Davidson, W. R.; Vidal, M.; Bowers, M. T.; Goldwhite, H.; Vertal, L. E.; Douglas, J. E.; Kollman, P. A.; Kenyou, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5151.
- Zhang, Y.-W. *Synchrotron News* **1988**, 1, 12.
- (a) Li, Q.-X.; Ran, Q.; Sheng, L.-S.; Chen, C.-X.; Yu, S.-Q.; Zhang, Y.-W.; Ma, X.-X. *Acta Chim. Sinica* **1997**, 55, 236 (in Chinese).  
(李全新, 冉琴, 盛六四, 陈丛香, 俞书勤, 张允武, 马兴孝, 化学学报, **1997**, 55, 236.)  
(b) Hu, Z.-F.; Wang, Z.-Y.; Li, H.-Y.; Zhou, S.-K.; Wu, G.-H.; Sheng, L.-S.; Zhang, Y.-W. *Acta Phys. Sin.* **2002**, 52(2), 235 (in Chinese).  
(胡正发, 王振亚, 李海洋, 周士康, 武国华, 盛六四, 张允武, 物理学报, **2002**, 52(2), 235.)
- Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71st Edn., CRC Press, Boca Raton, **1990 ~ 1991**, pp. 10 ~ 213.
- (a) Maier, J. P.; Turner, D. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, 2, 69/521.  
(b) Aue, D. H.; Webb, H. M.; Bowers, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 98, 311.  
(c) Vovna, V. I.; Vilesov, F. I. *Opt. Spectrosc.* **1974**, 36, 251;  
(d) Aue, D. H.; Bowers, M. T. *Ions Chemistry*, Ed.: Bowers, M. T., **1979**, Chapter 9.  
(e) Cullen, W. R.; Frost, D. C.; Leeder, W. R. *J. Fluorine Chem.* **1972**, 1, 227.  
(f) Cornford, A. B.; Frost, D. C.; Herring, F. G.; McDowell, C. A. *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 1135.  
(g) Al-Joboury, M. I.; Turner, D. W. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4434.  
(h) Lossing, E. P.; Lam, Y. T.; Maccoll, A. *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 2228.  
(i) Solka, B. H.; Russell, M. E. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1268.  
(j) Loudon, A. G.; Webb, K. S. *Org. Mass Spectrom.* **1977**, 12, 283.
- Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebman, J. F.; L Holmes, J.; Levin, R. D.; Mallard, W. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17(suppl. 1), 213.
- Gohlke, R. S.; McLafferty, F. W. *Anal. Chem.* **1962**, 34, 1281.
- Bowen, R. D.; Maccoll, A. *Org. Mass Spectrom.* **1985**, 20, 331.
- Wei, J.; Zhang, B.; Fang, L.; Zhang, L.-D.; Cai, J.-Y. *Spectrochim. Acta A* **1999**, 56, 47.
- Chen, Y.-Z.; Tu, Y.-P. In *The Principle and Application of Organic Mass Spectrometry*, 1st Edn., Science Press, Beijing, **2001**, Chapter 3.  
(陈耀祖, 涂亚平, 有机质谱原理及应用, 科学出版社, 北京, **2001**, 第3章.)
- Donchi, K. F.; Rumpf, B. A.; Willett, G. P.; Christie, J. R.; Derrick, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 347.

(A0109176 SHEN, H.; DONG, L. J.)