

苯的同步辐射光电离效率谱的研究*

杨立书 王振亚 纪玉峰

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

盛六四 张允武 罗志勇 高辉

(中国科学技术大学合肥国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

摘 要 用合肥国家同步辐射实验室光化学站的实验装置研究了苯分子的光电离质谱, 从所得光电离效率谱精确地定出了苯分子的电离势及苯离子的出现势, 并首次报道了三个苯离子的离解能。

关键词 C_6H_6 分子, 光电离效率谱, 离解能.

1 引 言

苯(C_6H_6)是芳香族的典型分子。过去, 对它的一些特性, 如电离势和离解能已作了许多研究^[1,2]。但是, 对苯分子离子的离解能的研究报道却不多。然而, 苯离子的离解能对于分子-离子反应则是一个重要的参数, 用常规的方法难以精确地测定它们的值, 而用同步辐射光电离方法却可方便而精确地获得它们。本文用合肥国家同步辐射实验室光化学站的实验装置, 通过对同步辐射光扫描, 从光电离效率曲线可精确地定出苯分子的电离势及苯离子的出现势, 由它们获得苯分子及碎片离子的离解能。

2 实 验

实验所用的样品为商用化学纯苯, 将液体苯放入不锈钢样品池, 在饱和蒸汽压作用下经一控制微调阀送入超声分子束装置的束源室。

同步辐射光经一米 Seya-Namioka 单色仪(分辨率为 0.1 nm)分光后可获得 35~800 nm 单色光, 在水平方向与超声分子束垂直相互作用。样品处的光子通量约为 10^{11} photon/s, 超声束由一个 70 μm 直径喷嘴形成, 由一漏勺将束源室和电离室隔开, 束源室的真空度约为 5×10^{-2} Pa, 而电离室的背景气压一般应在 5×10^{-4} Pa 左右。离子讯号经四级质谱仪(清华大学制造, 质量范围: 2~400, 分辨率 $M/\Delta M \geq 1M$)的电子倍增器后变成电讯号, 由前置放大器放大后送入甄别器甄别, 然后再送入 E & G 947 型计数器计数, 其数据最后由微机处理和储存。实验装置的详情可参考文献[3]。

* 合肥国家同步辐射实验室资助的课题。

收稿日期: 1994年9月12日

3 结果和讨论

同步辐射光电离是单光子电离, 有其独特的优越性, 它能在一个很宽的波长范围内获得

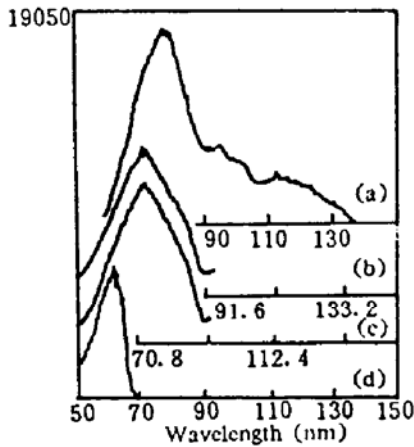


Fig. 1 The photoionization efficiency curves of benzene ions (a) $C_6H_6^+$; (b) $C_6H_5^+$; (c) $C_6H_4^+$; (d) H^+

继续可调谐输出, 所以同步辐射光电离方法可以针对分子或分子离子的某个质量数, 通过扫描光子能量(即调谐输出波长)来获得分子的母体离子和碎片离子的光电离效率谱。一些小分子(如双原子或三原子分子)以及对称性高的较大分子(如苯)的光电离效率谱会出现精细的振动谱线, 这些振动结构中蕴藏着许多重要的信息, 例如电离时分子几何构型的变化, 电离激发时, 哪些振动模已被激发等等, 这些都是分子离子的固有特性。也可推知分子轨道的成键等信息, 更可以精确地定出光电离效率曲线的阈值, 这些阈值分别对应着分子的电离势和碎片离子的出现势。 $C_6H_6^+$ 、 $C_6H_5^+$ 、 $C_6H_4^+$ 和 H^+ 离子的光电离效率曲线

示于图 1。图 1(a)的光电离效率曲线可得到苯分子的电离势

$$E_I(C_6H_6) = 134.16 \text{ nm} = 9.241 \text{ eV}$$

该值与用 He I 光电子能谱获得的电离势以及理论值非常吻合, 由光电离效率曲线 b、c、d 可获得 $C_6H_5^+$ 、 $C_6H_4^+$ 及 H^+ 离子的出现势, 其值分别为:

$$E_A(C_6H_5^+) = 89.66 \text{ nm} = 13.829 \text{ eV},$$

$$E_A(C_6H_4^+) = 89.50 \text{ nm} = 13.852 \text{ eV}$$

$$E_A(H^+) = 66.66 \text{ nm} = 18.596 \text{ eV}$$

借助于 H 原子的已知电离势 $E_I(H) = 13.598 \text{ eV}$, 结合上面这些电离势和出现势, 用熟知的关系就可分别得到 C_6H_6 分子和 $C_6H_6^+$ 、 $C_6H_5^+$ 、 $C_6H_4^+$ 离子的离解能

$$E_D(C_6H_5-H) = E_A^{AP}(H^+) - E_I^P(H) = 4.998 \text{ eV},$$

$$E_D(C_6H_5^+-H) = E_A^{AP}(C_6H_5^+) - E_I^P(C_6H_6) = 4.588 \text{ eV}$$

$$E_D(C_6H_4^+-2H) = E_A^{AP}(C_6H_4^+) - E_I^P(C_6H_6) = 4.611 \text{ eV},$$

$$E_D(C_6H_5-H^+) = E_A^{AP}(H^+) - E_I^P(C_6H_6) = 9.355 \text{ eV}$$

从所得苯分子的电离势与理论值及前人的结果惊人的符合这一事实, 不难看出同步辐射光电离是一种精确而有效的光电离方法。离解能 $E_D(C_6H_5^+-H)$ 和 $E_D(C_6H_4^+-2H)$ 的值十分接近, 因为它们是由 $C_6H_5^+$ 离子的两个不同的离解通道形成的, 也可通过 $C_6H_5^+$ 离子离解一个 H 原子得到 $C_6H_4^+$ 离子。但是, 目前无法得到 $E_I(C_6H_5)$ 的值, 所以, $E_D(C_6H_4^+-2H)$ 的值只好由上述的表达式求得。 $E_D(C_6H_5^+-H)$ 至 $E_D(C_6H_5-H^+)$ 这三个离解能是本文首次报道的实验结果, 可以肯定地说这三个离解能具有实际而重要的参考价值。

参 考 文 献

- [1] J. Wagne Rabalais, *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons; New York, London, Sydney, Toronto, 1976 : 290
- [2] B. Kamke, W. Kamke, Z. Wang *et al.*, Origin of the line shapes from intramolecular penning ionization in benzene/argon clusters. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(5) : 2525~2529
- [3] 张立敏, 张允武, 同步辐射在原子、分子物理中的应用。 *物理学进展*, 1992, **12**(2) : 198~210

Photoionization Efficiency Spectra of Benzene by Synchrotron Radiation

Yang Lishu Wang Zhenya Ji Yufeng

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031*)

Sheng Liusi Zhang Yunwu Gao Hui Luo Zhiyong

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

(Received 12 September 1994)

Abstract The photoionization mass spectra and photoionization efficiency spectra are studied by using synchrotron radiation at the Photochemistry Station of Hefei National Synchrotron Radiation Laboratory. The ionization potential of benzene and appearance potential of its main fragments are obtained from photoionization efficiency spectra. The dissociation energies of benzene ions are reported for the first time.

Key words benzene, photoionization efficiency spectra, dissociation energy.