

# 偶氮苯的同步辐射光电离研究

盛六四 武国华 陈 韦 高 辉 张允武\*

(中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

**摘 要** 用同步辐射光电离质谱与符合技术相结合测定了偶氮苯光电离效率谱, 获得了该分子的电离势, 导出了分子和分子离子中某些键的解离能以及自由基  $C_6H_5N_2$  的电离势。测得了不同光子能量激发下的质谱图, 并对不同能量时偶氮苯的解离电离方式进行了分析。

**关键词** 偶氮苯, 同步辐射, 光电离, 电离势。

## 1 引 言

偶氮苯(AB)是常用的有机原料, 主要用于有机合成和联苯染料的制造等。测定这些常用有机化合物的物理化学常数具有很重要的意义, 然而, 偶氮苯分子的电离势及分子和分子离子中化学键的离解能至今没有文献报道。本文报道了用同步辐射光电离质谱法结合符合测量技术, 测定了偶氮苯分子的电离势、光解离电离产生的主要碎片离子的出现势, 导出了偶氮苯分子及其分子离子( $AB^+$ )的解离能  $D_0(C_6H_5N_2-C_6H_5)$ 、 $D_0(C_6H_5^+-N_2C_6H_5)$ 、 $D_0(C_6H_5-N_2C_6H_5^+)$ , 并对同步辐射光电离产生的分子离子的解离方式进行了分析。

## 2 实 验

实验装置及符合技术的电子学设置等参见文献[1~3], 简述如下: 由于偶氮苯在常温常压下为固体, 实验时将其盛装于一小炉内(用小炉作样品池的目的便于给蒸汽压较低的样品加热), 小炉安装在光电离室内电离区正下方。样品在电离室中挥发产生的气体分子与从水平方向射入的同步辐射相互作用, 产生的离子经脉冲引出电场和加速电场后进入飞行时间质谱计(TOF)的自由飞行区, 最后到达飞行管末端的探测器。时幅转换器(TAC)将离子飞行时间(从离子被拉出电离区到探测器之间的时间间隔)转化为 0~10 V 电压信号, 输出经多道分析器(MCA)可获得飞行时间质谱图; 同时, 通过时幅转换器上的单道分析器(SCA)选择某一特定质量数的离子, 也能得到该离子的计数随同步辐射波长变化而改变的曲线, 即获得光电离效率谱(PIES)。由光电离效率谱可得到光电离产生该离子的阈值能量, 对于某些结构较简单的离子, 在光电离效率谱上还可看到它的不同电子态和振动态结构, 甚至能够获得相关的

\* 通讯联系人。

收稿日期: 1997-02-10; 收到修改稿日期: 1997-06-28

里德堡态信息<sup>[4]</sup>。

样品为化学纯偶氮苯(由于杂质含量比样品少很多,与标准质谱图比较未见有明显的杂质离子峰,所以该纯度并不明显影响测定结果。),由上海试剂三厂生产。实验时电离室真空度约为  $10^{-4}$  Pa,光栅室和后置镜箱的真空度为  $10^{-8}$  Pa 量级,这样的真空度能满足保护光栅和反射镜的清洁度以及储存环真空不受影响的要求。单色仪扫描步长取 0.10 nm,单色化的同步辐射波长采用 Ar 和 Ne 的第一电离势标定,误差小于  $\pm 0.10$  nm。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 偶氮苯的电离势 IP 和碎片离子的出现势 AP

图 1 为偶氮苯分子离子及其解离产生的主要碎片离子  $C_6H_5^+$ 、 $C_6H_5N_2^+$  的光电离效率曲线,由曲线(a)可得偶氮苯分子的电离势为 9.16 eV;由曲线(b)、曲线(c)分别得到两个主要碎片离子的出现势  $AP(C_6H_5^+) = 11.83$  eV、 $AP(C_6H_5N_2^+) = 10.51$  eV。

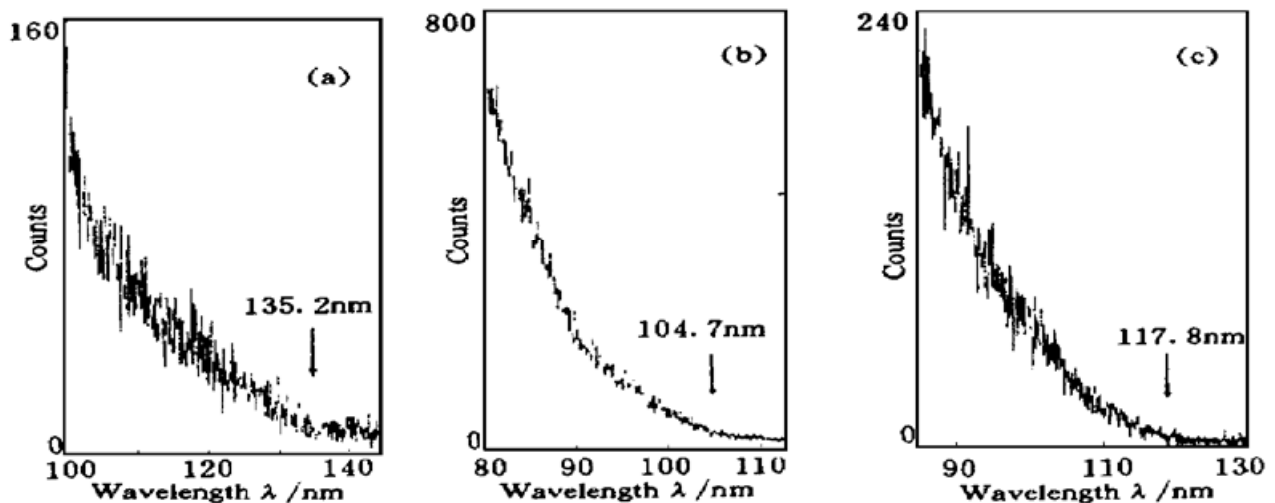
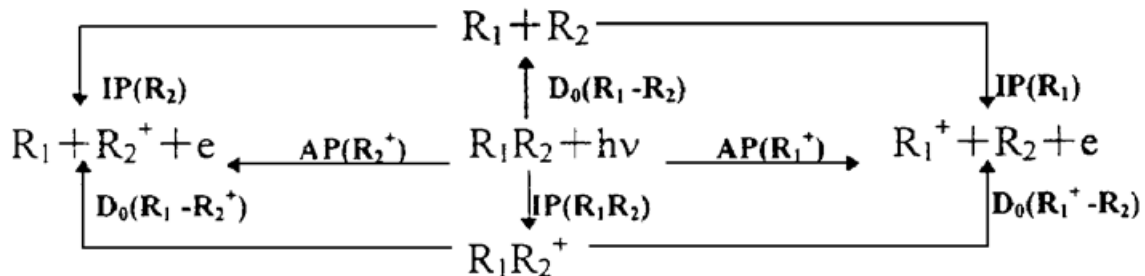


Fig. 1 The photoionization efficiency spectra of (a):  $AB^+$ , (b):  $C_6H_5^+$ , (c):  $C_6H_5N_2^+$

#### 3.2 键离解能和自由基电离势 IP( $C_6H_5N_2$ )

一般来说,化合物  $R_1R_2$  解离电离过程及相关能量可用下式表示:



如果分子解离电离过程中没有过剩能量(电离阈值附近它通常很小)和活化位垒(通常它也很小)等,则上述能量之间的关系可表示为:

$$AP(R_2^+) = IP(R_1R_2) + D_0(R_1 - R_2^+) = D_0(R_1 - R_2) + IP(R_2)$$

$$AP(R_1^+) = IP(R_1R_2) + D_0(R_1^+ - R_2) = D_0(R_1 - R_2) + IP(R_1)$$

即无论分子是先电离后离解还是先离解后电离,从热力学角度分析上述能量关系一般是成立的。根据这些关系式和作者所测的 AB 分子的电离势、碎片离子的出现势以及从手册中查到的苯自由基的电离势 [ $IP(C_6H_5) = 9.20$  eV]<sup>[5]</sup>,可以导出如下键离解能和自由基的电离势:

$$D_0(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5) = AP(\text{C}_6\text{H}_5^+) - IP(\text{C}_6\text{H}_5) = 11.83 - 9.20 = 2.63 \text{ eV}$$

$$D_0(\text{C}_6\text{H}_5^+ - \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5) = AP(\text{C}_6\text{H}_5^+) - IP(\text{AB}) = 11.83 - 9.16 = 2.67 \text{ eV}$$

$$D_0(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5^+) = AP(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+) - IP(\text{AB}) = 10.51 - 9.16 = 1.35 \text{ eV}$$

$$IP(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2) = AP(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+) - D_0(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5) = 10.51 - 2.63 = 7.88 \text{ eV}$$

### 3.3 偶氮苯光解离电离主要方式的分析

图 2 为用零级同步辐射(复合光)光电离偶氮苯所得的飞行时间质谱质谱图。图中  $m/e =$

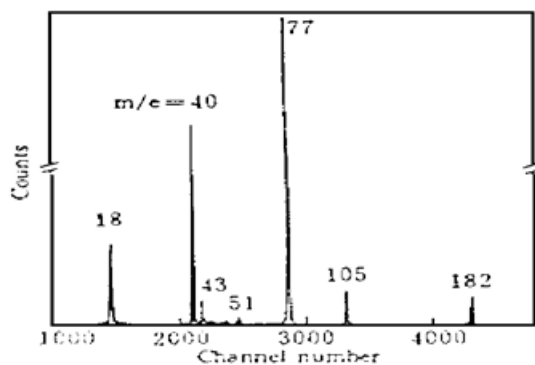
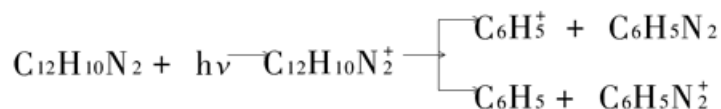


Fig. 2 Mass spectrum of AB obtained with SR photoionization

18 的离子是  $\text{H}_2\text{O}^+$ , 它是样品中微量水分被同步辐射光电离而产生的, 丰度较大的  $m/e = 40$  是为了标定样品解离电离产生的离子峰质荷比而特意通入的 Ar 气被电离得到的  $\text{Ar}^+$  峰,  $m/e = 182$  为分子离子 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2^+$ ) 峰。从图 2 可见, 偶氮苯分子光解离电离产生的主要碎片离子较少, 最为重要的有  $m/e = 77$  的苯自由基离子 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ) 和  $m/e = 105$  的离子 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ )。

由于使用零级光时部分光子能量相当大, 所以同时也产生了少量  $m/e = 51$  和  $m/e = 43$  离子, 它们是由苯环碎裂所形成的碎片离子。在上述质谱图以及质谱手册<sup>[6]</sup>中均没有  $m/e = 91$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ ) 的离子出现, 表明偶氮苯分子中  $\text{N}=\text{N}$  相当稳定,  $\text{AB}^+$  解离时很难断开此

键。从不同光子能量时的质谱图(随着光子能量的增加分子离子峰随之变小, 而碎片离子  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$  的丰度却相应增加)不难看出, 偶氮苯分子解离电离的主要方式为:



当然, 当这些由  $\text{AB}^+$  经初级解离所得到的离子有相当高的过剩能量时, 它们也可能发生次级解离, 如  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$  中  $\text{C}-\text{N}$  键断裂生成离子  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  以及  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  中苯环碎裂产生更小的碎片离子。虽然在本研究中难以确定这些次级解离程度的准确大小, 但从不同光子能量时偶氮苯分子质谱图中各离子峰丰度变化情况可发现这些次级过程进行的程度不会太大, 特别是当使用的光子能量不很大时(例如小于 13.8 eV)。在  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  光电离效率曲线上有两个较明显的拐点, 其中第二个拐点( $\sim 91 \text{ nm}$ )可能就是离子  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$  进一步解离生成  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  的结果。为了对不同光子能量时偶氮苯分子解离电离情况进行分析, 实验测定了不同同步辐射能量下偶氮苯分子光电离的质谱图, 并分别计算出了  $m/e = 105$ 、77、51 等碎片离子峰峰高与偶氮苯分子离子峰高的比值如表 1 所列。

Table 1. The ratios of abundance of the ionic fragments to the abundance of  $\text{AB}^+$

$\lambda/\text{nm}$	$m/e = 105$	$m/e = 77$	$m/e = 51$
130	0.20	1.46	0.34
120	0.20	1.02	0.21
110	0.66	1.13	0.23
100	1.04	2.08	0.34
90	1.62	5.04	0.30
80	2.05	9.53	0.31
70	1.75	12.17	0.19
60	1.12	11.58	0.69
50	1.11	9.96	2.19

从表 1 容易看出, 在 50~ 130 nm 范围内,  $C_6H_5^+$  离子丰度一直很大, 表明该离子非常稳定, 这主要是苯环中大  $\pi$  键高度稳定作用的结果。随光子能量的增加,  $C_6H_5^+$  和  $C_6H_5N_2^+$  离子峰丰度也相应增加, 表明偶氮苯分子离子随过剩能量的增加其解离程度也增大。同时也发现, 当同步辐射光波长达到 60 nm 和 50 nm 时, 由于  $C_6H_5^+$  此时具有较多过程能量, 它进一步解离的几率突然增大, 从而使  $C_6H_5^+$  以及  $C_6H_5N_2^+$  对偶氮苯分子离子的相对丰度均略有下降。需要指出的是, 当  $\lambda = 130$  nm 时,  $C_6H_5^+$  和  $C_4H_3^+$  的丰度稍大的原因主要是这一波长的能量接近偶氮苯分子的电离阈值, 从光电离效率曲线图 1(a) 可看出, 阈值附近生成的偶氮苯分子离子较少, 而此时的高次谐波(相当于  $\lambda = 65$  nm) 透过率较高, 也就是说有相当一部分偶氮苯分子离子来自于高次谐波电离产生, 因这部分偶氮苯分子离子带有较多过剩能量易发生解离及次级解离生成  $C_6H_5^+$  和  $C_4H_3^+$ , 所以使得这两个碎片峰略大。

### 参 考 文 献

- [1] 张允武, 小分子团簇的同步辐射光电离. 化学通报, 1993, (2): 25~ 30
- [2] 武国华, 盛六四, 高 辉等, 间硝基苯胺的同步辐射光电离研究. 物理化学学报, 1997, 13(4): 317~ 321
- [3] 高 辉, 张允武, 齐 飞等, 阈值光电子-光离子符合技术及其在分子的同步辐射光电离研究中的应用. 科学通报, 1996, 41(13): 1173~ 1177
- [4] 盛六四, 齐 飞, 罗志勇等,  $NH_3$  的同步辐射光电离. 原子与分子物理学报, 1996, 13(4): 437~ 441
- [5] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics. 71st Edition, 1990~ 1991: 10~ 212
- [6] E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty, Registry of Mass Spectral Data, A Wiley-Interscience Publication, New York, London, Sydney, Toronto, 1974: 756

## Photoionization Studies of Azobenzene Using Synchrotron Radiation

Sheng Liusi    Wu Guohua    Chen Wei    Gao Hui    Zhang Yunwu  
(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029)  
(Received 10 February 1997; revised 26 June 1997)

**Abstract** The photoionization with synchrotron radiation (SR), a time-of-flight mass spectrometer and the coincidence technique are combined to measure the photoionization efficiency spectra of azobenzene (AB). With these photoionization efficiency spectra, the ionization potential of AB and the appearance potentials of the major ionic fragments were obtained. From these results and the energy relation in the dissociative photoionization process, the dissociation energies of AB and  $AB^+$  and the ionization potential of radical  $C_6H_5N_2$  were derived. The photoionization mass spectra of AB using various SR photon energy were recorded. The most possible passways of the dissociative photoionization were analyzed.

**Key words** azobenzene, synchrotron radiation, photoionization, ionization potential.