

四氯乙烯的同步辐射光电离研究*

马 靖^{1)†} 丁 蕾¹⁾ 顾学军¹⁾ 郑海洋¹⁾ 方 黎¹⁾ 张为俊¹⁾ 黄超群²⁾ 卫立夏²⁾ 杨 斌²⁾ 齐 飞²⁾

1) 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 合肥 230031)

2) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2005 年 4 月 22 日收到, 2005 年 5 月 24 日收到修改稿)

利用 VUV 同步辐射光源和反射式飞行时间质谱仪, 在超声冷却条件下对四氯乙烯(C_2Cl_4)进行了光电离研究, 通过测量各离子的光电离效率(PIE)曲线, 得到了 C_2Cl_4 的电离势 $IP(C_2Cl_4) = (9.36 \pm 0.05) eV$ 及 C_2Cl_4 光解离碎片离子 $C_2Cl_3^+$, $C_2Cl_2^+$, CCl_2^+ 和 CCl^+ 的出现势. 根据实验和理论计算的结果, 分析了可能的解离通道, 并结合相关文献所给的热力学数据, 推导出这些离子生成焓及母体离子的解离能. 实验获得了 118.0 nm 同步辐射光电离下 C_2Cl_4 的质谱图, 这为以后采用该波长的激光实现 C_2Cl_4 的快速探测提供了实验数据.

关键词: 真空紫外光电离, 离子出现势, 电离势, 四氯乙烯

PACC: 3380E, 3320N

1. 引 言

氯代乙烯是一类重要的环境污染物, 它对中枢神经系统有刺激和麻醉作用, 严重危害人类的健康, 四氯乙烯是其中重要的一种. 近年来氯代乙烯作为垃圾焚烧气体中的一类有机污染物引起了环境学家的广泛注意^[1,2]. 目前有关四氯乙烯电离产生母体离子电离势已有一些报道^[3-5], 而关于电解除离产生的碎片离子出现势的报道并不多^[6]. 利用高强度、可调谐的真空紫外同步辐射作为光电离和光解离光源, 并结合超声分子束方法, 能有效地克服离子-分子反应和热带效应等次级过程的影响, 具有较高的能量分辨, 可以提高测定离子出现势的精度^[7-9]. 本文系统地报道了 C_2Cl_4 的电离势及由其光电解除离产生的碎片离子的出现势, 理论计算采用的是 G1 方法, 在 Gaussian03 程序上进行. 根据实验和理论结果, 分析了主要的解离通道, 得到了一些重要的热力学数据. 除了 C_2Cl_4 母体离子的电离势及 CCl_2^+ 的出现势外, 由 C_2Cl_4 光解离产生的其他碎片离子的出现势均未见报道. 实验获得了 118.0 nm 波长下 C_2Cl_4 的质谱图. 在该波长下仅观察到母体离子, 这十分有利于对低浓度 C_2Cl_4 的快速探测, 为今后利

用该波长的激光实现 C_2Cl_4 的单光子电离研究提供了实验数据.

2. 实 验

实验装置的细节见文献 [10], 本文仅作简要的描述. 该研究利用 1m Seya-Namioka 真空紫外单色仪 (安装了 2400lines/mm 和 1200 lines/mm 两块光栅), 将来自 800MeV 电子储存环的同步辐射光进行色散, 覆盖波长为 35—200 nm, 波长分辨为 0.1 nm, 光栅采用惰性气体 He, Ne, Ar 的第一电离势定标, 误差小于 ± 0.1 nm. 对波长大于 105.0 nm 的实验, 在光路中插入一块厚度为 1.0 mm 的 LiF 滤光片, 以消除二次和高次辐射. 实验过程中的光强用一个硅光电二极管 (SXUV-100, 美国) 监测并记录, 以便对 PIE 曲线进行归一化处理.

实验过程中, 四氯乙烯以 Ne 作为载气, 利用鼓泡法使载气和四氯乙烯饱和和蒸气混合后通过直径为 70 μm 的喷嘴形成超声分子束, 再经过直径为 2 mm 的 skimmer 进入电离室, 在电离室中与同步辐射光垂直交叉后被电离, 用反射式飞行时间质谱收集离子信号, 信号经预放大器 (VT120C, EG&G ORTEC) 放大后, 用一个超快数据采集卡 P7888 (Fast ComTek, 德

* 中科院创新方向性项目 (批准号: KJ92-SW-H08) 资助的课题.

† E-mail: majing@aiofm.ac.cn

国采取数据.实验过程中电离室的真空保持在 0.1 m Pa .

样品特性: N_2 (99.999%), 四氯乙烯(化学纯, 中国试剂上海化学试剂公司) 实验前未经进一步纯化.

3. 结果及讨论

3.1. 电离势 $I_P(\text{C}_2\text{Cl}_4)$

图 1 为 C_2Cl_4 的同步辐射光电离产生的分子离子 C_2Cl_4^+ 的光电离效率曲线(PIE), 从图中可以得到该分子的电离电势 $I_P(\text{C}_2\text{Cl}_4) = (9.36 \pm 0.05) \text{ eV}$, 与前人的实验结果符合得很好. 为了与实验结果进行比较, 利用 Gaussian03 程序、G1 方法计算了分子电离前后的能量. 理论计算得到分子的垂直电离势为 9.34 eV , 可见实验结果与理论计算的垂直电离电势十分接近, 因此本实验测得的是 C_2Cl_4 分子的垂直电离势. 从图中可以看到, 在 $10.0\text{--}10.6 \text{ eV}$ 之间有一明显谱峰, 而且该谱峰在多次测量中均能重复, 图 1 中标出的 10.27 eV 可能对应于 C_2Cl_4^+ 的一个电子激发态所需的阈值能量, 即该电子态的电离势相当于 $(10.27 \pm 0.05) \text{ eV}$.

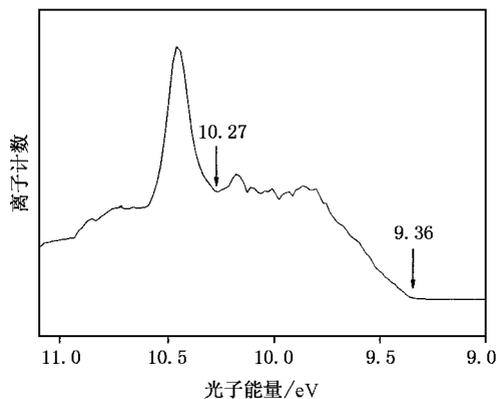


图 1 C_2Cl_4^+ 的光电离效率曲线

3.2. C_2Cl_4 的同步辐射光电离质谱及主要碎片离子的出现势

图 2 是 C_2Cl_4 分子典型的光电离质谱图, 采用的波长为 50.0 nm . 图中每个峰上标明的数字是该离子的质荷比(m/e). C_2Cl_4 光解离电离产生的主要离子碎片有 C_2Cl_3^+ , C_2Cl_2^+ , CCl_2^+ 及 CCl^+ . 作为示例, 图 3 给出了 C_2Cl_3^+ 的光电离效率曲线, 观察到

C_2Cl_3^+ 的出现势为 $(12.48 \pm 0.05) \text{ eV}$. 尽管在超声冷却条件下, 测得的碎片离子的出现势受热带效应及分子-离子反应的影响可以忽略, 然而 C_2Cl_4 光解离电离过程中形成离子对的过程并不能排除. 考虑到离子对形成所需能量一般比直接解离电离过程的能量要低一些, 因此观测到的碎片离子的出现势可能是直接光解离电离的下限. 本实验测得的各离子的出现势列入表 1.

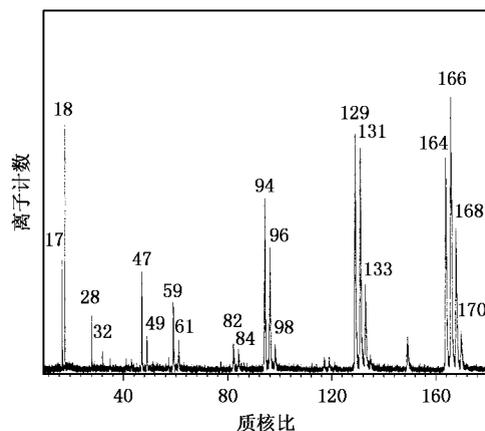


图 2 波长为 50.0 nm 时的 C_2Cl_4 的光电离质谱图

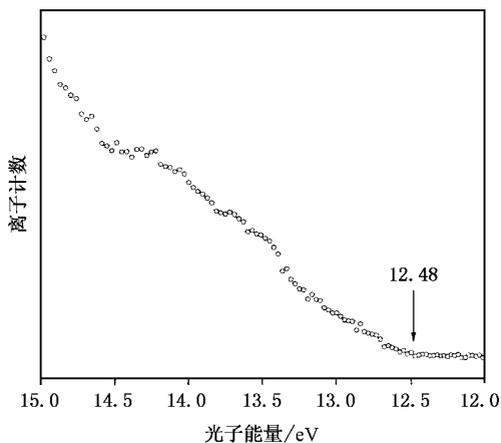


图 3 C_2Cl_4 光解离电离产生 C_2Cl_3^+ 的光电离效率曲线

表 1 C_2Cl_4 同步辐射光电离产生的母体离子及各碎片离子的出现势

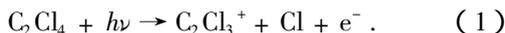
| 离子 | 出现势/eV | | 实验方法 |
|---------------------------|------------------|--------------------------------|------|
| | 本工作 | 其他文献 | |
| C_2Cl_4^+ | 9.36 ± 0.05 | 9.32 ± 0.01 ^[3] | PI |
| | | 9.34 ^[4] | PE |
| | | 9.51 ^[5] | PE |
| C_2Cl_3^+ | 12.48 ± 0.05 | | |
| C_2Cl_2^+ | 14.76 ± 0.05 | | |
| CCl_2^+ | 14.72 ± 0.05 | 14.7 ^[6] | EI |
| CCl^+ | 18.09 ± 0.05 | | |

3.3. 离子生成焓及 C_2Cl_4 光解离通道

离子生成焓是非常重要的热力学常数,根据本文测得的离子的出现势结合现有的有关中性分子和原子的标准生成焓,可以估算出相应离子的标准生成焓,并可以对 C_2Cl_4 的光解离通道进行分析。

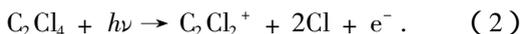
C_2Cl_4 中性分子的标准生成焓为 $\Delta H_f^0(C_2Cl_4) = -10.9 \text{ kJ/mol}^{[11]}$, 本文测得的 $C_2Cl_4^+$ 的电离电势为 $IP(C_2Cl_4^+) = (9.36 \pm 0.05) \text{ eV}$, 由此估算出母体离子的生成焓为 892.25 kJ/mol , 与文献中给出的 $\Delta H_f^0(C_2Cl_4^+) = 877 \text{ kJ/mol}^{[11]}$ 十分接近。

碎片离子 $C_2Cl_3^+$ 是 C_2Cl_4 直接解离电离过程产生的,即



由测得的 $AP(C_2Cl_3^+) = (12.48 \pm 0.05) \text{ eV}$ 以及 $\Delta H_f^0(Cl) = 121.3 \text{ kJ/mol}^{[11]}$, 可以估算出 $C_2Cl_3^+$ 的离子生成焓为 $\Delta H_f^0(C_2Cl_3^+) = 1071.99 \text{ kJ/mol}$, 目前还未见文献报道。

若碎片离子 $C_2Cl_2^+$ 的形成是 C_2Cl_4 直接解离电离过程产生的,即



由测得的 $AP(C_2Cl_2^+) = (14.76 \pm 0.05) \text{ eV}$ 和 $\Delta H_f^0(Cl) = 121.3 \text{ kJ/mol}$ 计算,估算出 $\Delta H_f^0(C_2Cl_2^+) = 1192.49 \text{ kJ/mol}$. 另一方面,按 C_2Cl_2 自由基的电离势为 $IP(C_2Cl_2) = 9.9 \text{ eV}^{[11]}$ 和 $\Delta H_f^0(C_2Cl_2) = 209.75 \text{ kJ/mol}$ 计算,可得 $\Delta H_f^0(C_2Cl_2^+) = 1165 \text{ kJ/mol}$, 与本文结果差别并不大。 $IP(C_2Cl_2) = 9.9 \text{ eV}$ 是直接从 C_2Cl_2 自由基电离得到的,因而不受离子对形成过程的干扰。可以根据这一点推断本工作中 $C_2Cl_2^+$ 主要是由通道(2)直接光解离电离产生的。

将测得的其他碎片离子出现势作类似分析,并考虑到反应焓与离子出现势之间的能量关系,可以推断出 CCl_2^+ 及 CCl^+ 最可能的形成通道为



体系中各离子标准生成焓均列于表 2。为了和实验结果对比,利用 Gaussian03 程序、G1 方法,计算了几种主要离子的能量,得到各反应通道的能量 (E) 见表 2,理论计算的值与实验测得的离子出现势十分接近,由此也可以推断出我们给出的反应通道为主要反应通道。

表 2 离子生成焓、 $C_2Cl_4^+$ 的解离能及 G1 计算的各反应通道的能量

| 离子 | 解离过程 | ΔH_f^0 (kJ/mol) | | DE/eV | E/eV (计算值) |
|-------------|--|-------------------------|---|-------|------------|
| | | 本文工作 | 前人工作 | | |
| $C_2Cl_4^+$ | $C_2Cl_4 + h\nu \rightarrow C_2Cl_4^+ + e^-$ | 892.25 | 887 ^{a)} | | 9.34 |
| $C_2Cl_3^+$ | $\rightarrow C_2Cl_3^+ + Cl + e^-$ | 1071.99 | | 3.14 | 12.70 |
| $C_2Cl_2^+$ | $\rightarrow C_2Cl_2^+ + 2Cl + e^-$ | 1192.49 | 1165 ^{a)} 1167.34 ^{b)} | 5.40 | 15.26 |
| CCl_2^+ | $\rightarrow CCl_2^+ + CCl_2 + e^-$ | 1174.93 | 1159.8 ^{c)} 1198 ^{d)} | 5.36 | 15.25 |
| CCl^+ | $\rightarrow CCl^+ + CCl + Cl_2 + e^-$ | 1304.50 | 1301.22 ^{c)} 1315 ^{d)} | 8.73 | 17.99 |

a) 文献 [11], b) 文献 [6], c) 文献 [12], d) 文献 [13].

3.4. 键能及离子解离能

自由基分子中的键能,尤其是分子离子键能的数据比较少。根据离子出现势的测定,结合有关热力学数据,可以获得键能方面的知识,离子分子中的键能可以直接由离子生成焓计算得到

$$D_0(X - Y^+) = \Delta H_f^0(X) + \Delta H_f^0(Y^+) - \Delta H_f^0(XY^+) \quad (5)$$

上式中 X 表示中性基团或原子, Y^+ 表示离子基团。本文得到 $\Delta H_f^0(C_2Cl_4^+) = 892.25 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^0(C_2Cl_3^+) = 1071.99 \text{ kJ/mol}$, Cl 原子的生成焓已经比较确定: $\Delta H_f^0(Cl) = 121.3 \text{ kJ/mol}^{[11]}$, 由此可以估算出离子型分子 $C_2Cl_3^+ - Cl$ 的键能为 3.12 eV 。此外,表 2 中还列出了碎片离子的出现势与母体离子的电离势相减得到的差值,该值表示的是指定解离通道下,母体离子解离成某种碎片离子所需要的最小能量,即母体离子解离能 (DE: dissociation energy of parent ion)。

应当指出,在以上用离子的出现势估算热力学数据时,我们没有考虑 C_2Cl_4 分子吸收 VUV 光子解离电离过程中可能存在活化位垒、动力学位移及其他反应通道竞争问题.活化位垒的存在将使解离产物具有一定的平动能,动力学位移表示观测的碎片离子的出现势与单分子解离过程的活化能之差,它与解离速度及离子的探测灵敏度有关.上述三个效应均使实验测量的离子的出现势变大,从而导致了由离子出现势估算的热力学数据偏大,因此文中给出的数据是其实际值的上限.另一方面,在估算热力学数据时,引用到其他热力学数据,这些因素均可能引起一定的误差,但该方法仍然是一种获得中性或离子性分子热力学数据的一种有效方法.

3.5. 118.0 nm 下 C_2Cl_4 的光电离质谱

我们研究小组采用共振增强多光子电离结合飞行时间质谱(REMPI-TOFMS)方法,已经实现了对氯苯及氯代乙烯等重要环境有机污染物的低浓度探测^[14,15].该方法采用波长可调谐的激光光源,利用的是样品分子的双光子或多光子 REMPI 过程,选择最佳检测波长以实现对其低浓度检测.该方法具有很好的光谱选择性,但是光电离质谱图比较复杂.真空紫外单光子电离结合飞行时间质谱(SPI-TOFMS)

的方法,虽然在光谱选择性上较 REMPI-TOFMS 低,但由于整个电离过程中仅产生母体离子,光电离质谱图十分简单,这在复杂环境混合物中检测目标样品提供了很好的途径.图 4 给出了由 118.0 nm 同步辐射光电离 C_2Cl_4 所得到的飞行时间质谱图,从图中仅能看到四氯乙烯母体离子,没有任何碎片离子产生.目前 118.0nm 波长的激光可以由 Nd:YAG 激光的三倍频输出经过非线性过程获得,该实验结果为今后采用 REMPI 和 SPI 相结合的方法,实现对 C_2Cl_4 的低浓度快速检测提供了实验依据.

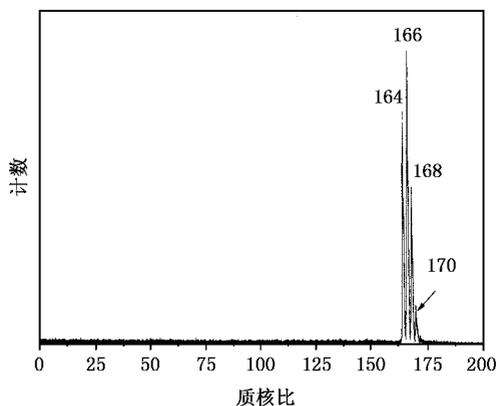


图 4 四氯乙烯的同步辐射光电离质谱($\lambda = 118.0\text{nm}$)

- [1] Oberg T, Nordsieck H O, Zimmermann R 2002 *Organohalogen Compounds* **59** 37
- [2] Lemieux P M, Lee C W, Ryan J V 2000 *Journal of the Air & Waste Management Association* **50** 2129
- [3] Watanabe K, Nakayama T, Mottl J 1962 *J. Quant. Spectry. Radiative Transfe.* **2** 369
- [4] Lake R F, Thompson H 1970 *Proc. Roy. Soc. London A* **315** 323
- [5] Von Niessen W, Asbrink L, Bieri G 1982 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **26** 173
- [6] Shapiro J S, Lossing F P 1968 *J. Phys. Chem.* **72** 1552
- [7] Li Q X, Ran Qin, Chen C X, Shen L S, Yu S Q, Zhang Y W, Ma X X 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1800 (in Chinese) [李全新、冉琴、陈从香、盛六四、俞书勤、张允武、马兴孝 1996 物理学报 **45** 1800]
- [8] Ran Q, Shu J N, Pei L S, Chen C X, Yu S Q, Ma X X 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1473 (in Chinese) [冉琴、束继年、裴林森、陈从香、俞书勤、马兴孝 1997 物理学报 **46** 1473]
- [9] Hu Z F, Wang Z Y, Kong X L, Li H Y, Zhou S K 2002 *Acta*

- Phys. Sin.* **51** 235 (in Chinese) [胡正发、王振亚、孔祥蕾、李海洋、周士康 2002 物理学报 **51** 235]
- [10] Zhang Y W 1988 *Synchrotron Radiation News.* **1**(5) 12
- [11] Lide d R 1990-1991 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, 71st Edition) p10
- [12] Li Q X, Ran Q, Shen L S, Gao H, Chen C X, Yu S Q, Zhang Y W, Ma X X 1996 *Chinese Journal of Chemical Physics* **9**(1) 12 (in Chinese) [李全新、冉琴、盛六四、高辉、陈从香、俞书勤、张允武、马兴孝 1996 化学物理学报 **9**(1) 12]
- [13] Li Q X, Ran Q, Shen L S, Chen C X, Gao H, Yu S Q, Zhang Y W, Ma X X 1996 *Acta Physico-Chimica Sinica* **12**(2) 136 (in Chinese) [李全新、冉琴、盛六四、陈从香、高辉、俞书勤、张允武、马兴孝 1996 物理化学学报 **12**(2) 136]
- [14] Ma J, Fang L, Zheng H Y, Ding L, Gu X J, Zhang W J 2005 *SPIE Proceedings Series* **5832** 342
- [15] Ma J, Ding L, Fang L, Zheng H Y, Gu X J, Zhang W J 2005 *Optica Applicata* **35** 395

Photoionization studies of C_2Cl_4 using synchrotron radiation^{*}

Ma Jing¹⁾ Ding Lei¹⁾ Gu Xue-Jun¹⁾ Zheng Hai-Yang¹⁾ Fang Li¹⁾ Zhang Wei-Jun¹⁾
Huang Chao-Qun²⁾ Wei Li-Xia²⁾ Yang Bin²⁾ Qi Fei²⁾

¹⁾ *Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*

²⁾ *National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China*

(Received 22 April 2005 ; revised manuscript received 24 May 2005)

Abstract

The photoionization and photodissociation processes of C_2Cl_4 were investigated under the supersonic molecular beam conditions by using a reflectron-time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) and vacuum ultraviolet (VUV) photons from synchrotron radiation source. The photoionization mass spectrum and the photoionization efficiency (PIE) curves of the parent ion and some fragment ions were measured. The appearance potentials of these ions are obtained from their PIE curves. The formation enthalpies of some major ions and the dissociation energy of C_2Cl_4 have been evaluated from these data. According to the experimental results and the energy calculated by G1 theory, the main possible channels of dissociative photoionization of C_2Cl_4 have been discussed. In the future, we can detect C_2Cl_4 with single photon ionization (SPI)-TOFMS technique using 118.0nm laser radiation. This is based on the mass spectrum obtained at the wavelength by using synchrotron radiation source.

Keywords : vacuum ultraviolet photoionization, appearance potential of ions, ionization potential, tetrachloroethylene

PACC : 3380E, 3320N

^{*} Project supported by the Chinese Academy of Sciences Knowledge Innovation Project (Grant No. KJCX2-SW-H08).