

三氯乙烯的真空紫外同步辐射光电离和光解离*

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

1)(中国科学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 9 月 2 日收到; 2005 年 12 月 14 日收到修改稿)

利用真空紫外(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三氯乙烯(C_2HCl_3)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_2HCl_3 的电离势 $P_1(C_2HCl_3) = 9.51 \pm 0.05 eV$, 以及 C_2HCl_3 光解离碎片离子的出现势(P_A): $P_A(C_2HCl_2^+) = 12.40 \pm 0.05 eV$, $P_A(C_2HCl^+) = 15.88 \pm 0.05 eV$ 和 $P_A(CCl^+) = 18.33 \pm 0.0 eV$. 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,推导出主要离子的标准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_2HCl_3 的质谱图,这为以后采用该波长的激光实现 C_2HCl_3 的快速探测提供了实验数据.

关键词: 同步辐射光电离, 电离势, 出现势, 三氯乙烯

PACC: 3380E, 3320N

1. 引 言

三氯乙烯是重要的环境污染物之一,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. 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大家的广泛注意^[1-6]. Watanabe^[7,8] 及 Bralsford^[9] 等人通过光电离的方法获得了三氯乙烯的电离势, Kimura 等人^[10-12] 利用光电子谱测量了三氯乙烯电离势,而关于三氯乙烯光电离解离产生的碎片离子出现势目前还未见报道. 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^[13-15]. 我们首次利用同步辐射光源对三氯乙烯进行了研究,获得了三氯乙烯的电离势及由其光电离解离产生的碎片离子的出现势,根据实验和理论计算结果,分析了三氯乙烯主要的解离通道,得到了主要离子的热力学数据. 实验还获得了 118.0 nm 波长下 C_2HCl_3 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_2HCl_3 的快速探测,为今后利用该波长的激光实现 C_2HCl_3 的单光子电离研究提供了实验数据.

2. 实验及理论方法

实验装置的细节见文献[16],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 2400 线/mm 和 1200 线/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,三氯乙烯以 Ne 作为载气,利用鼓泡法使载气和三氯乙烯饱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

* 中国科学院创新方向性项目(批准号:KJ CX2-SW-H08)资助的课题.

† E-mail: majing@aiofm.ac.cn

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,德国)采取数据.实验过程中电离室的真空保持在 10^{-4} Pa.

样品特性:Ne(99.999%),三氯乙烯(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.

分子轨道从头计算采用 G1,G2 及 G2(MP2)方法^[17-20],对分子及各离子的构型在 MP2(full)/6-31G(d)理论水平上进行几何优化,零点能由 HF 方法结合 6-31G(d)基组计算得到,利用组态相互作用的方法和更高阶的基组计算各级能量修正,最后得到的中性分子及离子的总能量.所有计算都是在 Gaussian03 程序^[21]中完成的.

3. 结果及讨论

3.1. 电离势 IP(C_2HCl_3)

图 1 给出了三氯乙烯在 9.2—10.5 eV 能量范围母体离子 $C_2HCl_3^+$ 的光电离效率曲线.从图中可以得到该分子的电离电势为 9.51 ± 0.05 eV.理论计算采用了 G1,G2 及 G2(MP2)方法,计算得到了分子电离前后的总能量列入表 1,由此可以计算出三氯乙烯分子的电离势为 9.49、9.45 及 9.43eV.可以看出,实验结果与理论计算的电离电势比较接近.

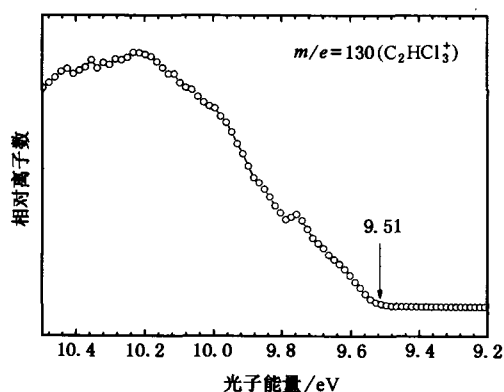


图 1 $C_2HCl_3^+$ 的光电离效率曲线

3.2. C_2HCl_3 的同步辐射光电离质谱及主要碎片离子的出现势

实验中获得了三氯乙烯分子在不同波长的同步

辐射光作用下的光电离解离质谱,图 2 列出了 3 种同步辐射波长下获得的质谱图(50.0、80.0 及 110.0 nm).图中每个峰上标明的数字是该离子的质荷比(m/e).从质谱图我们可以看出,当波长为 110.0 nm 时,该波长下单光子能量接近母体离子的电离能,仅有母体离子出现;波长为 80.0 nm 时,从质谱图上能明显看到母体离子 $C_2HCl_3^+$ 以及碎片离子 $C_2HCl_2^+$;50.0 nm 的同步辐射光的单光子能量高,在该波长下三氯乙烯电离产生的离子种类最为丰富,主要的产物有 4 种,分别为 $C_2HCl_3^+$, $C_2HCl_2^+$, C_2HCl^+ 以及 CCl^+ 等,采用 G1,G2 及 G2(MP2)方计算的各主要离子的总能量见表 1,而每种离子的质荷比与其对应的的离子组成及各离子的相对强度列于表 2.

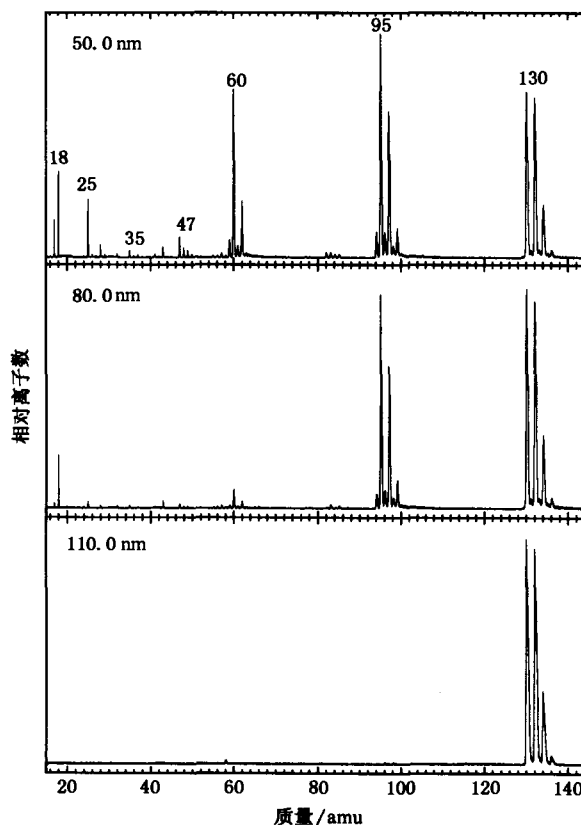


图 2 C_2HCl_3 的同步辐射光电离飞行时间质谱

选定各主要碎片离子进行能量扫描得到该离子的光电离效率曲线.图 3—5 给出了 3 种主要离子的光电离效率曲线,分别得到它们的出现势为: $P_A(C_2HCl_3^+) = 12.40 \pm 0.05$ eV, $P_A(C_2HCl_2^+) = 15.88 \pm 0.05$ eV 和 $P_A(CCl^+) = 18.33 \pm 0.05$ eV.

表 1 G1, G2 及 G2(MP2)理论计算的分子、离子及各碎片的总能量

种类	$E_0/7.21 \text{ eV}$		
	G1	G2	G2(MP2)
C_2HCl_3	-1455.862078	-1455.859880	-1455.833835
C_2HCl_3^+	-1455.513391	-1455.512692	-1455.487339
C_2HCl_2	-996.032409	-996.030966	-996.012476
C_2HCl_2^+	-995.669799	-995.669893	-995.652472
C_2HCl	-536.179330	-536.179006	-536.169033
C_2HCl^+	-535.863513	-535.862994	-535.855190
CCl_2	-957.374894	-957.374679	-957.356946
CCl_2^+	-957.072616	-957.072473	-957.056597
CCl	-497.611883	-497.611316	-497.602542
CCl^+	-497.291713	-497.291358	-497.285405
Cl_2	-919.443293	-919.439651	-919.423171
Cl	-459.675274	-459.675211	-459.665300

表 2 C_2HCl_3 同步辐射光电质谱中各离子组成及相对强度(光子能量:50.0 nm)

	M^+	m/e	相对离子数
C_2HCl_3^+	$\text{C}_2\text{H}^{37}\text{Cl}_3^+$	136	0.53
	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+$	134	3.73
	$\text{C}_2\text{H}_{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+$	132	11.28
	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_3^+$	130	11.54
C_2HCl_2^+	$\text{C}_2\text{H}^{37}\text{Cl}_2^+$	99	2.00
	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$	97	10.49
	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}_2^+$	95	16.24
C_2HCl^+	$\text{C}_2\text{H}^{37}\text{Cl}^+$	62	3.90
	$\text{C}_2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$	60	11.90
CCl^+	C^{37}Cl^+	49	0.49
	C^{35}Cl^+	47	1.45
Cl^+	$^{37}\text{Cl}^+$	37	0.18
	$^{35}\text{Cl}^+$	35	0.50

3.3. 离子生成焓及 C_2HCl_3 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,可以推导出相应离子的标准生成焓,并可以对 C_2HCl_3 的光解离通道进行分析。

C_2HCl_3 中性分子的标准生成焓为 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{HCl}_3) = -9.0 \text{ kJ/mol}^{[22]}$, 本文测得的 C_2HCl_3 的电离电势为 $9.51 \pm 0.05 \text{ eV}$, 由此估算出母体离子的生成焓为 908.62 kJ/mol , 与文献中给出的 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{HCl}_3^+) = 894 \text{ kJ/mol}^{[22]}$ 比较接近。

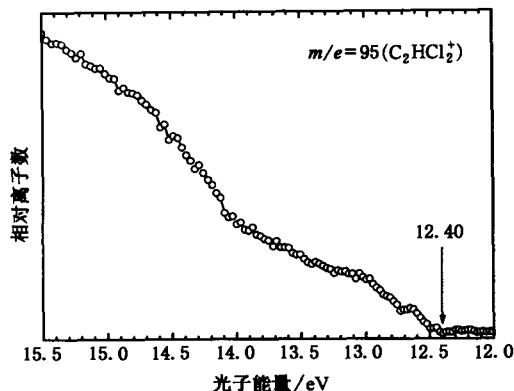


图 3 C_2HCl_2^+ 的光电离效率曲线

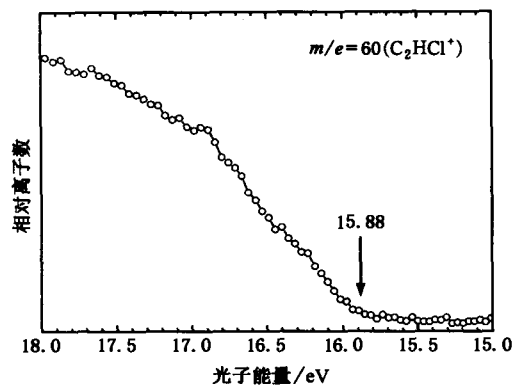


图 4 C_2HCl^+ 的光电离效率曲线

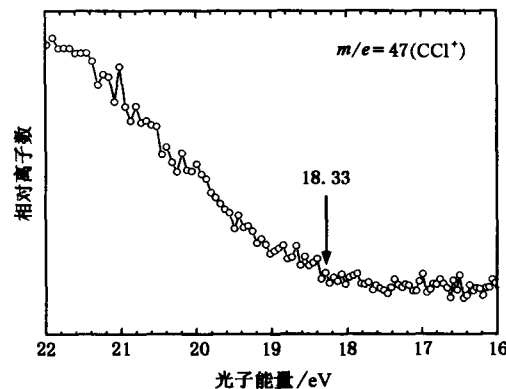


图 5 CCl^+ 的光电离效率曲线

碎片离子 C_2HCl_2^+ 是 C_2HCl_3 直接解离电离过程产生的,即



由测得的 $P_A(\text{C}_2\text{HCl}_2^+) = 12.40 \pm 0.05 \text{ eV}$ 以及 $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}) = 121.3 \text{ kJ/mol}^{[22]}$, 可以估算出 C_2HCl_2^+ 的离子生成

焓为 $\Delta H_f^0(C_2HCl_2^+) = 1066.18 \text{ kJ/mol}$, 目前还未见文献报道。

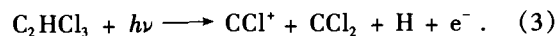
若碎片离子 C_2HCl^+ 的形成是 C_2HCl_3 直接解离电离过程产生的, 即



由测得的 $P_A(C_2HCl^+) = 15.88 \pm 0.05 \text{ eV}$ 和 $\Delta H_f^0(Cl) = 121.3 \text{ kJ/mol}$ 计算, 估算出 $\Delta H_f^0(C_2HCl^+) = 1280.66 \text{ kJ/mol}$. 另一方面, 按 C_2HCl 自由基的电离势为 $P_1(C_2HCl) = 10.58 \text{ eV}^{[22]}$ 和 $\Delta H_f^0(C_2HCl) = 255.14 \text{ kJ/mol}$ 计算, 可得 $\Delta H_f^0(C_2HCl^+) = 1276 \text{ kJ/mol}$, 与本文结果十分接近. $P_1(C_2HCl) = 10.58 \text{ eV}$ 是直接由 C_2HCl 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_2HCl^+ 主要是由通道(2)直接光解离电离产生的.

通过以上类似分析, 并考虑到反应焓与离子出现势的之间的能量关系, 可以推断出 CCl^+ 的最可能的形成通道为



体系中各离子标准生成焓均列于表 3. 为了和实验结果对比, 计算了生成这些离子的各种可能的反应通道的能量, 表中列出了在这些理论计算的值中与实验测得的离子出现势比较接近的反应通道的能量(E), 由表 2 给出的各离子的相对强度可以明显看出, 表 3 中的通道(1)–(3)为主要反应通道.

表 3 离子生成焓、 $C_2HCl_3^+$ 的解离能 E_D 及理论计算的各反应通道的能量 E

种类	通道	$\Delta H_f^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		E_D/eV	P_A/eV	E/eV		
		本文	别人工作			G1	G2	G2(MP2)
$C_2HCl_3^+$	$C_2HCl_3, h\nu \longrightarrow C_2HCl_3^+ + e^-$ (1)	908.62	894 ^{a)}		9.51	9.49	9.45	9.43
$C_2HCl_2^+$	$\longrightarrow C_2HCl_2^+ + Cl + e^-$ (2)	1066.18		2.89	12.40	14.07	14.01	14.04
C_2HCl^+	$\longrightarrow C_2HCl_2^+ + 2Cl + e^-$ (3)	1280.66	1276 ^{b)}	6.37	15.88	17.63	17.59	17.63
CCl^+	$\longrightarrow CCl^+ + CCl_2 + H + e^-$ (4)	1309.36	1315 ^{c)} 1301.22 ^{d)}	8.82	18.33	18.96	18.92	18.86

a) 文献[22]; b) 根据文献[22]计算; c) 文献[23]; d) 文献[24]

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, 分子离子中的键能可以直接由离子生成焓计算得到:

$$D_0(X-Y^+) = \Delta H_f^0(X) + \Delta H_f^0(Y^+) - \Delta H_f^0(XY^+), \quad (4)$$

上式中 X 表示中性基团或原子, Y^+ 表示离子基团. 本文得到 $\Delta H_f^0(C_2HCl_3^+) = 908.62 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^0(C_2HCl_2^+) = 1066.18 \text{ kJ/mol}$, Cl 原子的生成焓已经比较确定: $\Delta H_f^0(Cl) = 121.3 \text{ kJ/mol}^{[22]}$, 由此可以估算出离子型分子 $C_2HCl_2^+ - Cl$ 的键能为 2.89 eV . 此外, 表 3 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 E_D .

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_2HCl_3 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 3 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.

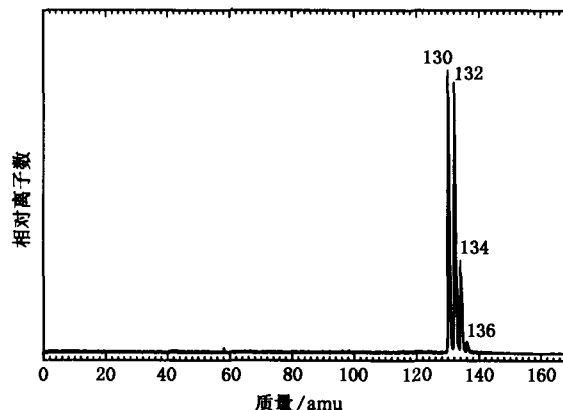


图 6 三氯乙烯的同步辐射光电离质谱 ($\lambda = 118.0 \text{ nm}$)

3.5.118.0 nm 下 C_2HCl_3 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有机环境污染物^[5, 6, 25]的低浓度探测.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,是由于 REMPI 过程中会产生碎片离子峰.真空紫外单光

子电离结合飞行时间质谱(SPI-TOFMS)的方法,在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 6 给出了由 118.0 nm 同步辐射光电离 C_2HCl_3 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 118.0 nm 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_2HCl_3 的低浓度快速检测提供了实验依据.

- [1] Chen Kui, Pender Jack E, Ferry John L, Michael Angel S 2004 *Applied Optics* **43**(33) 6207
- [2] Lemieux P M, Lee C W, Ryan J V 2000 *Journal of the Air & Waste Management Association* . **50** 2129
- [3] Oberg T, Nordsieck H O, Zimmermann R 2002 *Organohalogen Compounds* . **59** 37
- [4] Ma Jing, Ding Lei, Fang Li, Zheng H Y, Gu X J, Zhang W J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** in press (in Chinese) [马靖、丁蕾、顾学军、郑海洋、方黎、张为俊 2006 物理学报 **55** 待发表]
- [5] Ma Jing, Fang Li, Zheng H Y, Ding Lei, Gu X J, Zhang W J 2005 *Chinese Journal of Lasers* **32** (9) 1202 (in Chinese) [马靖、丁蕾、顾学军、郑海洋、方黎、张为俊 2005 中国激光 **32** (9) 1202]
- [6] Ma Jing, Ding Lei, Fang Li, Zheng H Y, Gu X J, Zhang W J 2005 *Optica Applicata* **35** (2) 395
- [7] Watanabe K 1957 *J Chem Phys.* **26** 542
- [8] Watanabe K, Nakayama T, Mottl J, 1962 *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer* . **2** 369
- [9] Bralsford R, Harris P V, Price W C 1960 *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 258** 459
- [10] Kimura K, Katsumata S, Achiba Y, Yamazaki T, Iwata S, Kimura K, Katsumata S, Achiba Y, Yamazaki T, Iwata S 1981 *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules* (Tokyo: Japan Scientific Soc. Press)
- [11] Von Niessen W, Asbrink L, Bieri G 1982 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **26** 173
- [12] Lake R F, Thompson H 1970 *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 315** 323
- [13] 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]
- [14] Ran Qin, 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]
- [15] 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]
- [16] Zhang Y W 1988 *Synchrotron Radiation News* . **1** (5) 12
- [17] John A. Pople, Martin Head-Gordon, Douglas J. Fox, Larry A. Curtiss 1989 *J. Chem. Phys.* **90** (10) 5622
- [18] Larry A. Curtiss, Christopher Jones, Gary W. Trucks, Krishnan Raghavachari, John A. Pople *J. Chem. Phys.* **93** (4) 2537
- [19] Larry A. Curtiss, Krishnan Raghavachari, Gary W. Trucks 1991 *J. Chem. Phys.* **94** (11) 7221
- [20] Larry A. Curtiss, Krishnan Raghavachari and John A. Pople 1993 *J. Chem. Phys.* **98** (2) 1293
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al 2003 (Pittsburgh PA: Gaussian, Inc)
- [22] Lide d R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, 71st Edition) p10
- [23] Li Q X, Ran Qin, Shen L S, Chen C X, Gao Hui, 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]
- [24] Li Q X, Ran Qin, Shen L S, Gao Hui, 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]
- [25] Ma Jing, Fang Li, Zheng H Y, Ding Lei, Gu X J, Zhang W J 2005 *Optical Technologies for Atmospheric, Ocean, and Environmental Studies* . SPIE proceedings series **5832** 342

Vacuum ultraviolet photoionization and photodissociation of C_2HCl_3 by synchrotron radiation *

Ma Jing^{1)†} Ding Lei¹⁾ Gu Xue-Jun¹⁾ Fang Li¹⁾ Zhang Wei-Jun¹⁾

Wei Li-Xia²⁾ Wang Jing²⁾ Yang Bin²⁾ Huang Chao-Qun²⁾ Qi Fei²⁾

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

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

(Received 2 September 2005; revised manuscript received 14 December 2005)

Abstract

The photoionization and photodissociation of C_2HCl_3 by vacuum ultraviolet (VUV) photons from synchrotron radiation source were investigated under the supersonic beam conditions by using a reflectron- time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS). The photoionization mass spectrum and the photoionization efficiency (PIE) curves of the parent ion and some fragment ions were measured. The ionization energy of C_2HCl_3 was measured to be 9.51 ± 0.05 eV. The potentials for the appearance of $C_2HCl_2^+$, C_2HCl^+ , and CCl^+ are obtained to be 12.40 ± 0.05 , 15.88 ± 0.05 , and 18.33 ± 0.05 , respectively. The formation enthalpies of some major ions and the dissociation energy (DE) of C_2HCl_3 have been evaluated from these data. According to the experimental results and the theoretical calculations by G1 theory, the main possible channels of dissociative photoionization of C_2HCl_3 have been discussed. In the future, one can detect C_2HCl_3 with SPI-TOFMS technique using 118.0nm laser. Based on the mass spectrum obtained at that wavelength using synchrotron radiation source.

Keywords: synchrotron radiation photoionization, ionization potential, appearance potential, trichloroethylene

PACC: 3380E, 3320N

† E-mail: majing@aiofm.ac.cn