

C_2H_3Cl 分子团簇内部离子 - 分子反应产 生 $C_4H_5Cl^+$ 的研究*

盛六四 齐 飞 高 辉 罗志勇 张允武

(中国科学技术大学合肥国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

摘要 用同步辐射对 $(C_2H_3Cl)_2$ 分子团簇进行了光电离研究, 发现该团簇内部发生了离子 - 分子化学反应, 生成了十分稳定的反应产物 $C_4H_5Cl^+$, 不再是 van der Waals 弱键络合物. 本文对反应机理进行了初步探讨.

关键词: 离子 - 分子反应, 同步辐射, 光电离, 团簇, 氯乙烯

自从 C_{60} 发现以来, 原子分子团簇研究发展很快. 团簇的性质既不同于分子也不同于大块材料, 它是连接分子和大块材料的桥梁. 迄今为止, 有许多实验是为了了解团簇的形成过程, 团簇之间成键的本质以及这些键断裂的预离解寿命. 用同步辐射光电离方法研究超声绝热膨胀产生的团簇是近年来比较活跃的一个研究领域, 它能够测量团簇的很多物理化学性质^[1], 这是其它方法不能比拟的.

近年来光电离或电子碰撞方法研究分子团簇内部分子 - 离子反应已为世人瞩目, 其中团簇内部的质子转移反应^[2], 是离子 - 分子反应研究领域的一个很大组成部分, 反应结果是弱键消失, 形成了一个强的共价键, 这种团簇内部发生的化学反应能够提供一些诸如溶液中反应所不能提供的一些信息. 一方面可把分子团簇视为一个单个分子, 它应该具备有单个分子的一些性质, 另一方面, 大多数分子团簇中的各个分子是以弱键相互作用的, 这些分子之间的作用犹如溶液中的溶剂对溶质的作用, 团簇的大小犹如溶液的稀薄程度, 所以, 团簇内的化学反应也应该具有溶液中化学反应的某些特征. 而且, 团簇是超声绝热膨胀产生的, 整个团簇分子都处于电子和振动基态, 这使得研究变得更为简单. 无论是这种反应的本身还是它的化学动力学过程, 无疑是一个十分有意义的研究领域. 它被认为是气相双分子反应和溶剂中化学反应的桥梁^[3].

C_2H_3Cl 分子是十分重要的化工原料, 它具有较高的热稳定性, 它的研究将间接提供一些其它的氯代碳氢化合物信息, 这对于化工、环境等科学都具有重要意义.

1 实验

实验装置已在文献 [4] 中有过详细介绍. 简言之, 用一台 Seya-Namioka 单色仪将从储存环射出的同步辐射光单色化, 单色仪的前置镜和后置镜分别将同步光束聚焦于它的入射狭缝和单色

1995-01-04 收到初稿, 1995-04-25 收到修改稿. 联系人: 张允武. * 国家自然科学基金资助项目

后的光束聚焦于样品上。这里，样品就是分子束，是样品气体经直径为 $\phi 70\mu\text{m}$ 的喷嘴喷出后通过直径为 $\phi 1\text{mm}$ 的 Skimmer 形成的。光电离产生的离子经四极质谱计检测，信号送入甄别器进行甄别，再送入计数器计数。单色仪的波长扫描和实验数据采集均是在微机的控制下进行。

实验时，同步光固定在可以电离分子或团簇的某一波长或在光栅零级位置上(白光)，四极质谱计作质量扫描，便给出了样品在该波长的光电离质谱，或固定在某一特定的 m/e 处，作波长扫描，便得到光电离效率曲线(PIE)。在进行光电离效率曲线测量时，用 LiF 作滤光片以消除二次谐波及更高次谐波的影响。

用 Ne 作载气 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 与 Ne 的压力比 1:8)，样品的滞止压力约为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 。 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 为合肥化工厂生产的产品，纯度大约为 99.9%(质量分数)，未经进一步纯化处理。

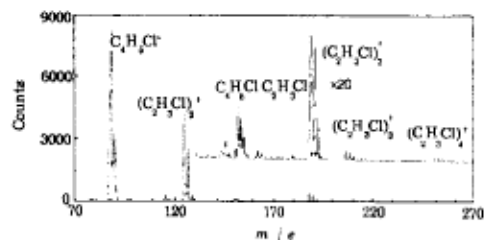
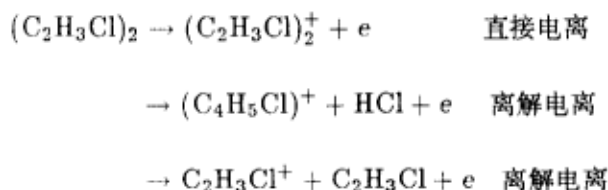


图 1 白光时 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 团簇的光电离质谱
Fig.1 The photoionization mass spectrum of $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ clusters at white light

2 结果与讨论

图 1 是用零级光进行光电离得到的质谱扫描图。由于母体离子丰度很大，所以质量数从 $m/e=70$ 开始。从图中我们看到二聚体 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_2^+$ ($m/e=124$) 和三聚体 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_3^+$ ($m/e=186$) 以及 $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}^+$ ($m/e=88$) 和 $(\text{C}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})^+$ ($m/e=150$)。而且 $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}^+$ 的丰度比二聚体离子还要高得多。样品气的滞止压力控制在 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ ，以致更高聚体未出现。从图 1 可

以看出，团簇分子与同步光作用后，发生了如下过程，



分子团簇是由 van der Waals 键结合的，其键能约为 0.1-1eV，所以光电离时，过剩的能量往往使该键断裂；而从质谱图上看，还存在其它反应通道，尤其是 $m/e=88$ 和 $m/e=124$ 峰相当突出，可见二聚体离解电离通道占有重要地位。

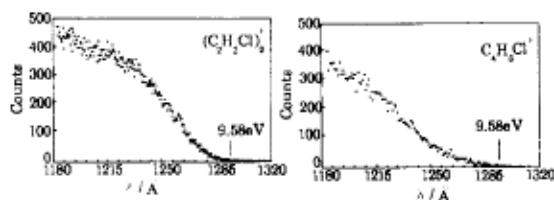


图 2 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_2^+$ 和 $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}^+$ 的光电离效率曲线
Fig.2 The photoionization efficiency curves of $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_2^+$ and $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}^+$

超声膨胀可以产生 van der Waals 分子团簇，但在超声分子束中，团簇与母体分子的比例约为百分之几。而且，团簇基本处于束的中心。当分子束中心与 Skimmer 轴心不同轴时，母体分子

进入光电离区, 只测得母体分子离子及碎片离子, 如 $C_2H_3Cl^+$ 、 $C_2H_3^+$ 、 $C_2H_2^+$ 、 $C_2H_2Cl^+$ 和 H^+ 等离子, 而测不到 $(C_4H_5Cl)^+(m/e=88)$ 和 $(C_2H_3Cl)_2^+$ 离子。

我们将质量数固定在 $m/e=88, 124$ 进行了从 $1050-1300\text{\AA}$ 的波长扫描, 得到了 $C_4H_5Cl^+$ 的出现势 $E_{AP}=9.58\text{eV}$ 和 $(C_2H_3Cl)_2$ 的电离势 $E_{IP}[(C_2H_3Cl)_2]=9.58\text{eV}$ (图 2)。我们曾经研究过 C_2H_3Cl 单分子光电离碎片 HCl^+ 的出现势 $E_{AP}(HCl^+)=14.17\text{eV}$ ^[5], HCl 的电离势为 12.74eV ^[6], 于是可以得到从 C_2H_3Cl 消去 HCl 的能量为 $E_{AP}(HCl)-E_{IP}(HCl)=1.43\text{eV}$ 。而对于 $(C_2H_3Cl)_2$ 来说, 从它的电离势和 $C_4H_5Cl^+$ 出现势相同这一点可见, 从 $(C_2H_3Cl)_2$ 消去 HCl 无需太多的能量, 只是它被 SR 电离后团簇内部发生化学重排反应, 生成了更稳定的 $C_4H_5Cl^+$, 其过程可以被认为

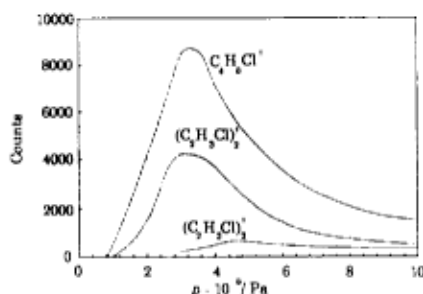
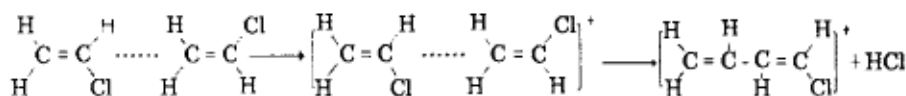


图 3 $C_4H_5Cl^+$ 、 $(C_2H_3Cl)_2^+$ 和 $(C_2H_3Cl)_3^+$ 的压力关系

Fig.3 Pressure dependence of $C_4H_5Cl^+$ 、 $(C_2H_3Cl)_2^+$ and $(C_2H_3Cl)_3^+$

$(C_2H_3Cl)_3^+$ 内部反应丢失一个 HCl 而生成了 $(C_2H_2C_2H_3Cl \cdot C_2H_3Cl)^+$ 。而并不象 C_2H_3Cl 单分子解离那样断裂一个 H 或一个 Cl 原子。

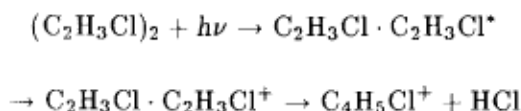
团簇分子与团簇离子的结构差别很大, 光电离也是遵守 Franck-Condon 原理的, 所以我们测到的 $E_{IP}[(C_2H_3Cl)_2]$ 也是垂直电离能。当 $(C_2H_3Cl)_2$ 被电离的瞬间, 离子处于某一振动能级, 紧接着会在 $10^{-13}-10^{-16}$ 秒内发生团簇内的振动弛豫, 团簇离子内部便发生重排反应, 生成更稳定的分子离子, 同时断裂中性基团 HCl 。因为 $C_4H_5Cl^+$ 的出现势与 $(C_2H_3Cl)_2$ 的垂直电离势几乎相同, 只要 $(C_2H_3Cl)_2$ 发生电离, 马上就会经由上面的反应通道重排生成 $C_4H_5Cl^+$ 。中性的二聚体内不会发生重排反应, 因为喷嘴的滞止压力低, 且处于室温, 经分子束超声膨胀后, 分子包括团簇分子都处于电子和振动基态, 转动温度也非常低, 它们的内部发生重排反应是很困难的。总之, 离子态二聚体重排反应通道占统治地位。

有的研究者发现团簇内化学反应产物不是来自二聚体而是来自三聚体或更高聚体^[7], 因为团簇内反应释放的能量需要第三个分子把它带走才能使产物保存下来。对于 C_2H_3Cl 团簇内部的化

从团簇的某一部分同时断裂一个 H 和一个 Cl 原子, 但生成了 HCl 分子和一个 $C-C$ 键。断裂两个键需吸收能量, 生成两个键要释放能量, 看来两者基本相当, 因而只要光子能量达到 $(C_2H_3Cl)_2$ 光电离阈值时便可以产生 $C_4H_5Cl^+$ 离子。在很多光电离解反应中, 都发现了 HCl 作为中性碎片而断裂^[7]。对于大多数团簇内部反应, 都是以一个或多个稳定的基团或更稳定的分子断裂的。例如, 对于卤代烷团簇内反应, 断裂均以 HX 、 H_2 、 CH_4 和 CH_2X 形式, 而未发现单个原子断裂的情况^[7,3]。从图 1 中我们也可以看到,

学反应, 我们认为 $C_4H_5Cl^+$ 是来自于它的二聚体, 因为 $(C_2H_3Cl)_2$ 的 E_{IP} 和 $C_4H_5Cl^+$ 的出现势是同样的, 几乎没有热量可以让丢失的 HCl 带走, 也就是说阈值处 HCl 处于基态. 我们作了 $C_4H_5Cl^+$ 、 $(C_2H_3Cl)_2^+$ 和 $(C_2H_3Cl)_3^+$ 随样品压力变化的实验, 发现 $C_4H_5Cl^+$ 和 $(C_2H_3Cl)_2^+$ 的变化是一致的 (见图 3). 这证实了我们的结论.

另外, 当团簇分子吸收一个光子后处于高激发态或电离限附近的 Rydberg 态时, 这些 Rydberg 态相互作用使团簇内部发生原子的迁移, 或者 Rydberg 态自电离, 致使新键形成, 同时断裂一个中性基团,



这种机理也是存在的, 但我们认为这种可能性很小.

参 考 文 献

- 1 张允武. 化学通报, 1993, 2:25
- 2 Stephan K, Futrell J H, Peterson K L, et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1962, 44:167
- 3 Garvey J F, Bernstein R B. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90:3577
- 4 张允武, 盛六四, 王冬青, 陶 李. 化学物理学报, 1992, 5:321
- 5 盛六四, 齐 飞, 罗志勇, 高 辉, 张允武. 待发表.
- 6 Rosenstock H M, Draxl K, Steiner B W, Herron J T. *J. Phys. Ref. Data. [suppl.]*, 1977, 6:1
- 7 a) Walters E A, Grover J R, White M G, Hui E T. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91:2758
b) Walters E A, Grover J R, Ameberg D L, et al. *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters*. 1990, 16:283

Studies of $C_4H_5Cl^+$ by "Intramolecular" Ion-Molecule Reactions Within Cluster $(C_2H_3Cl)_2$

Sheng Linsi Qi Fei Gao Hui Luo Zhiyong Zhang Yunwu
(University of Science and Technology of China, National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei, Anhui 230026)

Abstract Photoionization of $(C_2H_3Cl)_2$ molecular clusters has been studied using synchrotron radiation. The "Intramolecular" ion-molecule reactions within ionized clusters has been observed. The reaction product $C_4H_5Cl^+$ is very stable and it is not van der Waals weakly bond complex. The reaction mechanism has been discussed preliminarily.

Keywords: Ion-molecules, Synchrotron radiation, Photoionization, Cluster, Vinyl chloride