

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

二乙基锌的同步辐射真空紫外光电离光解离

杨广涛 张国斌* 刘付轶* 杜琦 单晓斌 韩聚广 盛六四

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 利用同步辐射光源和反射式飞行时间质谱, 在超声冷却条件下对二乙基锌($\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$)进行真空紫外(VUV, 能量范围为 8–22 eV)光电离光解离研究. 实验获得 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$ 的光电离质谱图; 通过测量各碎片离子的光电离效率(PIE)曲线, 获得 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$ 的电离势(IP=8.20±0.05 eV)及其碎片离子(ZnC_2H_5^+ 、 ZnH^+ 、 Zn^+ 、 C_2H_5^+ 、 C_2H_3^+ 等)的出现势. 根据实验结果, 并结合相关文献所给的热力学数据, 推导出这些主要碎片离子的生成焓, 并分析它们可能的解离通道和主要离子的分支比. 结果表明, 其主要解离通道是母体离子发生 Zn—C 键的断裂形成 ZnC_2H_5^+ 和 C_2H_5^+ 离子, ZnC_2H_5^+ 离子再进一步解离形成 Zn^+ 离子, 并且含锌碎片离子的丰度占 75% 以上.

关键词: 二乙基锌; 同步辐射真空紫外光电离; 出现势; 电离势

中图分类号: O643

Synchrotron Radiation Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Diethylzinc

YANG Guang-Tao ZHANG Guo-Bin* LIU Fu-Yi* DU Qi
SHAN Xiao-Bin HAN Ju-Guang SHENG Liu-Si

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, P. R. China)

Abstract: Photoionization and photodissociation of diethylzinc ($\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$) were performed using vacuum ultraviolet (VUV) synchrotron radiation and a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS). The photoionization mass spectra of all the observed ions from diethylzinc and their photoionization efficiency (PIE) curves with the photon energy from 8 to 22 eV were measured. From their PIE curves, the ionization potential (IP) of $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$ (IP=8.20±0.05 eV) and appearance potentials of fragment ions (ZnC_2H_5^+ , ZnH^+ , Zn^+ , C_2H_5^+ , C_2H_3^+ , etc.) were obtained. According to the gas phase energetic data from references, the formation enthalpies of chief ions were evaluated and their possible channels of dissociative photoionization as well as their branch rates were discussed. The results indicated that the chief channels were the simple cleavage of Zn—C bond in the parent ions to form fragmental ions C_2H_5^+ and ZnC_2H_5^+ which further dissociated to Zn^+ ion. More than 75% of the total production ions belonged to Zn-containing ions.

Key Words: Diethylzinc; Synchrotron radiation VUV photoionization; Appearance potential; Ionization potential

ZnO 薄膜是一种新型的宽禁带半导体光电子材料, 室温激子结合能高达 60 meV, 由于它在短波长光电器件应用中具有的潜在优势而备受关注. 二乙基锌是用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术制备 ZnO 薄膜的一种前驱气体, 它与 O_2 、 H_2O 或

者 CO_2 的反应在 ZnO 薄膜的生长过程中起着至关重要的作用. 而光照射可以增加衬底表面的离子浓度, 从而增强表面反应, 同时在半导体薄膜生长过程中的光照射可以起到光退火的作用, 因为光照射有利于原子重排到所需的晶体(最低能量势阱)位置^[1].

Received: May 22, 2008; Revised: June 16, 2008; Published on Web: September 1, 2008.

*Corresponding authors. Email: gbzhang@ustc.edu.cn, fylu@ustc.edu.cn; Tel: +86551-3602204, +86551-3602123.

国家自然科学基金(10575099, 10675112)资助项目

并且已经有理论模拟^[2]说明, 利用高于带宽的光照射能够降低自补偿缺陷的形成, 从而更有利于 ZnO 薄膜 *p* 型传导的实现.

二乙基锌的研究主要集中在有机化学中作为不对称加成反应的原料^[3,4], 以及制备 ZnO^[2,5]和 ZnO 基薄膜^[6,7]的前驱气体, 而对其电离解离研究较少. Jiao 等^[8]利用傅立叶变换质谱对二乙基锌的电子轰击电离进行了研究, 测出了电离解离产生碎片离子的电离截面, 并且利用解离产生的离子与母体分子的相互作用研究了离子-分子反应, 结果显示有机碎片离子与母体分子的反应生成含锌正离子, 含锌离子与母体分子的反应则生成锌的二聚体离子, 而这些离子都是最终产物 $\text{ZnC}_8\text{H}_{17}^+$ 的中间体. Creber 等^[9]测量了二乙基锌的光电子谱, 得到其垂直电离能为 8.60 eV. 本实验研究二乙基锌 ($\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$) 在真空紫外 (VUV) 同步辐射光的作用下光电离光解离产生的阳离子种类以及它们的出现势和解离通道. 这将为采用 VUV 同步辐射光辅助的 MOCVD 法沉积 ZnO 单晶薄膜过程中同步光的能量范围的确定及生长机理的研究提供实验数据和启示.

同步辐射光源具有光子能量高、强度大、分辨率高、波长连续可调等独特的优点, 合肥同步辐射光源的原子分子物理实验站前新安装的气体滤波器, 能有效地抑制波荡器和弯铁产生的高次谐波, 抑制效果达三个量级以上^[10,11]. 因此, 测得的产物离子的阈值较为精确, 可以获得可靠的电离能、出现势、离子生成焓等重要的物理化学数据, 从而可以得到其电离解离方面的信息.

1 实验

本研究是在国家同步辐射实验室原子分子物理实验站进行的. 实验装置的主要细节详见文献^[12], 本文仅做简要的描述: 该研究利用单色器(采用 $370 \text{ l}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的光栅, 能量覆盖范围为 7.5–22.5 eV)将来自 800 MeV 电子储存环的同步辐射光进行色散, 再由聚焦系统聚焦到实验样品处, 其能量误差小于 5 meV, 光子通量在 10^{12} phs/s/0.02% BW 以上. 为消除波荡器和单色器产生的高次谐波的影响, 同时维持光束线能在超高真空环境下工作, 使用了三级差分抽气滤波系统^[10,11]. 实验时, 气体池通入约 660 Pa 的 Ar 气, 光束线真空度为 2×10^{-7} Pa, 滤波效率达 99.9%.

超声分子束-质谱装置由分子束产生装置、束源

室、差分室、电离室、反射式飞行时间质谱仪^[13]和真空系统组成. 反射式飞行时间质谱仪具有质量范围不限, 效率高, 一次电离同时测量所有的不同质荷比 (*m/e*) 的离子, 透过率高, 灵敏度高, 结构简单等优点, 能量分辨本领可达到 5000 (入射、出射狭缝均为 80 μm). 利用超声分子束-质谱装置, 固定光子能量, 可以得到飞行时间质谱; 固定分子或者自由基的质量扫描光子能量, 可以得到不同产物的光电离效率 (PIE) 谱. 在实验过程中, 用一只硅光电二极管检测光强的变化, 并通过数字皮安计记录下来, 对 PIE 谱进行归一化处理.

实验样品二乙基锌 ($\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$) 纯度为 99%, 大连科利德化工有限公司提供. 实验前没有对样品进行进一步的纯化. 在通入样品气体前, 束源室和反应室的真空分别为 5×10^{-5} Pa 和 2×10^{-5} Pa 左右; 在通样品气体后, 束源室和反应室的真空分别为 3×10^{-3} Pa 和 5×10^{-4} Pa 左右.

2 结果与讨论

2.1 二乙基锌的光电离质谱

图 1 是光子能量为 22.4 eV 时测得的二乙基锌样品的光电离质谱. 图中的一系列质谱峰分别对应于二乙基锌光电离产生的母体离子和各种碎片, 其中 *m/e*=17 和 18 的谱峰为样品或载气所含带的水电离解离产生的质谱峰, 不予考虑. 质荷比为 122、124、125、126、128 的峰为其分子离子 (即母体离子 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$) 的质谱峰, 五个峰的强度分别对应于 Zn 的五个同位素的丰度 (^{64}Zn , 48.6%; ^{66}Zn , 27.9%; ^{67}Zn , 4.1%; ^{68}Zn , 18.8%; ^{70}Zn , 0.6%). 二乙基锌的碎片离子主要有 ZnC_2H_5^+ 、 ZnH^+ 、 Zn^+ 、 C_2H_5^+ 、 C_2H_3^+ 等, 其它碎片离子的质谱峰则较小, 其中包括 ZnC_3H_8^+ 、 ZnC_2H_7^+ (*x*=

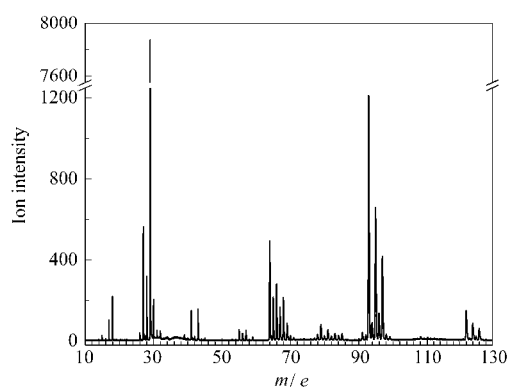


图 1 光子能量 22.4 eV 时的光电离质谱图

Fig.1 Photoionization mass spectrum of diethylzinc at the photon energy of 22.4 eV

表 1 二乙基锌产生的碎片离子及其出现势
Table 1 Appearance potentials (APs) of fragment ions from diethylzinc

<i>m/e</i>	Ion	AP(eV)	<i>m/e</i>	Ion	AP(eV)
122	$^{64}\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$	8.20±0.05	55	C_4H_7^+	12.35±0.13
94	$^{64}\text{ZnC}_2\text{H}_6^+$	10.10±0.10	43	C_3H_7^+	12.40±0.13
93	$^{64}\text{ZnC}_2\text{H}_5^+$	9.85±0.07	42	C_3H_6^+	12.17±0.09
92	$^{64}\text{ZnC}_2\text{H}_4^+$	10.20±0.08	41	C_3H_5^+	12.00±0.11
91	$^{64}\text{ZnC}_2\text{H}_3^+$	13.00±0.08	30	C_2H_6^+	11.70±0.08
79	$^{64}\text{ZnCH}_3^+$	10.35±0.10	29	C_2H_5^+	11.65±0.11
78	$^{64}\text{ZnCH}_2^+$	10.70±0.10	28	C_2H_4^+	12.15±0.05
65	$^{64}\text{ZnH}^+$	12.23±0.12	27	C_2H_3^+	13.82±0.06
64	$^{64}\text{Zn}^+$	11.95±0.07	26	C_2H_2^+	14.60±0.08
57	C_4H_5^+	12.21±0.09	15	CH_5^+	14.30±0.05
56	C_4H_4^+	11.11±0.11			

6, 4, 3)、 ZnCH_3^+ 、 ZnCH_2^+ 、 $\text{C}_4\text{H}_x^+(x=9-7)$ 、 $\text{C}_3\text{H}_x^+(x=7-5)$ 、 $\text{C}_2\text{H}_x^+(x=6, 4-2)$ 等一系列的谱峰. 各质量数对应的碎片离子列于表 1.

质谱图中丰度最强的离子是来自于二乙基锌光解离产生的 ZnC_2H_5^+ (各同位素谱峰面积之和约为 6700), 其次为 C_2H_5^+ (谱峰面积为 3300), 金属离子 Zn^+ 和母体离子 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$ 的强度相当(谱峰相对强度之和都为 135), 这表明在该能量的真空紫外光照下绝大多数二乙基锌分子都已经解离, 断键时倾向于断裂 Zn—C 键生成 ZnC_2H_5^+ , 生成 C_2H_5^+ 量相对较小. Zn^+ 的生成则需要 ZnC_2H_5^+ 离子进一步断裂 Zn—C 键, 其它碎片离子(如 ZnCH_3^+ , ZnCH_2^+ , $\text{C}_4\text{H}_x^+(x=9-7)$, $\text{C}_3\text{H}_x^+(x=7-5)$, $\text{C}_2\text{H}_x^+(x=6, 4-2)$ 等)的生成则需要 ZnC_2H_5^+ 离子的进一步断裂或者母体离子的重排反应, 谱峰相对更小.

2.2 二乙基锌同步辐射光电离效率曲线

选定质谱中解离生成的主要离子并测出了它们的光电离效率曲线, 根据光电离效率曲线得出各离子的出现势列于表 1. 由于实验站前的气体滤波器能有效地抑制高次谐波对 PIE 的影响(抑制效率达三个量级以上), 因此, 认为测得的产物离子的阈值比较可靠.

我们比较了质荷比 $m/e=122, 124, 125, 126, 128$ 的离子的光电效率曲线, 它们的拐点都在 8.20 eV, 并且它们的强度比与 Zn 的同位素的丰度比是一致的, 因此, 它们是含有不同丰度同位素 Zn 的母体离子. 图2是含有同位素丰度最高的 $^{64}\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$ 的光电离效率曲线. 在以下的讨论中仅取含有同位素丰度最高(^{64}Zn)的离子作为代表. 母体离子 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$ 光电离效率曲线有明显的拐点, 对应于二乙基锌的光电离

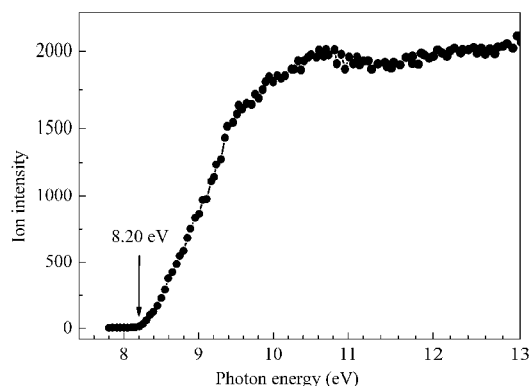


图 2 分子离子 $^{64}\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$ 的光电离效率曲线
Fig.2 Photoionization efficiency curve of molecule ion $^{64}\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$

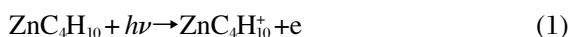
势(8.20±0.05 eV), 与文献[8]给出的用电子轰击电离得到的垂直电离势数据(≤ 8.34 eV)比较吻合, 而与文献[9]给出的光电离得到的垂直电离势 8.6 eV 相差较大. 图3和图4分别是主要的含锌(^{64}Zn)碎片离子和部分有机碎片离子的光电离效率曲线, 从图中可以读出相应离子的出现势, 将其值列于表 1.

由表 1 中的离子出现势可以看到, 主要的含 Zn 碎片离子在 10–12 eV 的光照条件下就可以得到. 因此, 在利用光解离的 MOCVD 技术制备 ZnO 薄膜的时候, 只要 12 eV 左右的能量就可以达到光催化解离的效果. 由此可见, 二乙基锌的真空紫外光电离解离研究, 对于提高衬底表面含锌离子的浓度和 MOCVD 沉积机理的研究具有重要的指导意义.

2.3 主要产物离子的解离通道及其离子生成焓

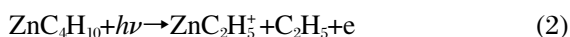
离子的生成焓是非常重要的热力学常数, 根据本实验测得的离子的出现势结合现有的有关中性分子和自由基的标准生成焓, 可以估算出相应离子的标准生成焓, 并可以对 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$ 的光解离通道进行分析.

母体离子的生成通道为



$\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$ 中性分子的生成焓 $\Delta H_f^0(\text{ZnC}_4\text{H}_{10}) = 57 \pm 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [14], 本实验测得的 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$ 的电离势 $\text{IP} = 8.20 \pm 0.05 \text{ eV}$, 可估算出母体离子的生成焓 $\Delta H_f^0(\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+) = 848.2 \pm 7.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 列于表 2.

碎片离子 ZnC_2H_5^+ 是由母体离子直接解离生成的, 可能的解离通道为



利用 ZnC_2H_5^+ 的出现势(9.85±0.07 eV)以及文献中 C_2H_5 的生成焓: $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_5) = 119 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [15], 可以计算出 ZnC_2H_5^+ 离子相应的生成焓 $\Delta H_f^0(\text{ZnC}_2\text{H}_5^+) =$

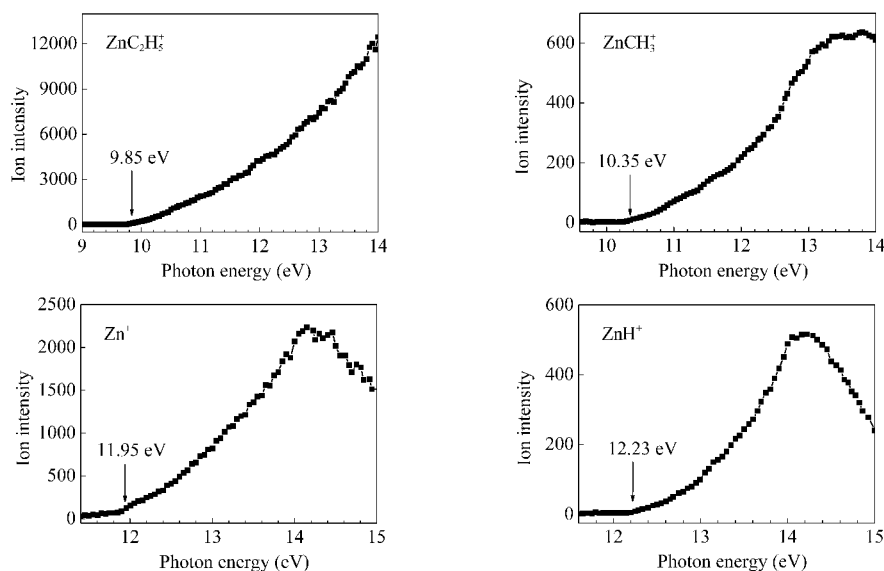


图3 含⁶⁴Zn的主要碎片离子的光电离效率曲线
Fig.3 Photoionization efficiency curves of chief ions including ⁶⁴Zn

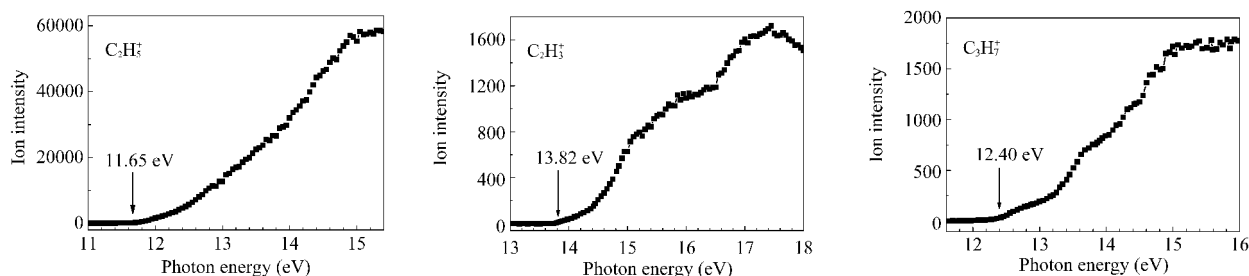
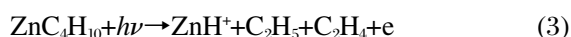


图4 部分有机碎片离子的光电离效率曲线
Fig.4 Photoionization efficiency curves of chief organic ions

888.4±9.3 kJ·mol⁻¹.

碎片离子 ZnH⁺的生成需要经过 Zn—C 键的断裂和 H 的重排,其解离通道可能为



利用 ZnH⁺的出现势(12.23±0.12 eV)和 C₂H₄的生成焓(ΔH_f⁰(C₂H₄)=52.4±0.5 kJ·mol⁻¹)^[6],可以计算出 ZnH⁺离子的生成焓 ΔH_f⁰(ZnH⁺)=1065.6±13.2 kJ·

表2 二乙基锌主要离子的生成焓及解离通道

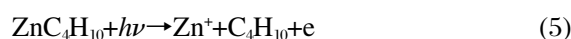
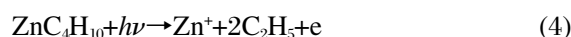
Table 2 Formation enthalpy and dissociation channels of chief ions of diethylzinc

M ⁺	ΔH _f ⁰ (M ⁺)/(kJ·mol ⁻¹)		Dissociation channel
	this work	calcd ^{[8,14-20]a}	
ZnC ₄ H ₁₀ ⁺	848.2±7.7	861.7±6.0	ZnC ₄ H ₁₀ +hν→ZnC ₄ H ₁₀ ⁺ +e
ZnC ₂ H ₅ ⁺	888.4±9.3		ZnC ₄ H ₁₀ +hν→ZnC ₂ H ₅ ⁺ +C ₂ H ₅ +e
ZnH ⁺	1065.6±13.2		ZnC ₄ H ₁₀ +hν→ZnH ⁺ +C ₂ H ₅ +C ₂ H ₄ +e
Zn ⁺	972.0±9.9	1036.8	ZnC ₄ H ₁₀ +hν→Zn ⁺ +2C ₂ H ₅ +e
C ₃ H ₃ ⁺	931.6±12.4	902.2±2.2	ZnC ₄ H ₁₀ +hν→C ₃ H ₃ ⁺ +Zn+C ₂ H ₅ +e
C ₂ H ₃ ⁺	1141.0±8.6	1110±10	ZnC ₄ H ₁₀ +hν→C ₂ H ₃ ⁺ +Zn+C ₂ H ₅ +H ₂ +e

a: Values calculated based on the ionization energy, and/or enthalpy of radicals or ions from Refs.[8, 14-20].

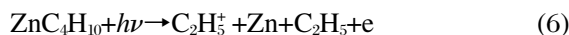
mol⁻¹.

碎片离子 Zn⁺是由 ZnC₄H₁₀直接解离产生的,可能的解离通道为



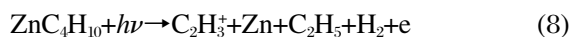
根据解离通道(4),利用 Zn⁺的出现势(11.95±0.07 eV)以及 C₂H₅和 ZnC₄H₁₀的生成焓,可以计算出 Zn⁺离子相应的生成焓 ΔH_f⁰(Zn⁺)=972.0±9.9 kJ·mol⁻¹;根据解离通道(5),利用 ΔH_f⁰(C₄H₁₀)=-125.60±0.67 kJ·mol⁻¹^[7],可以得到 Zn⁺离子相应的生成焓 ΔH_f⁰(Zn⁺)=1335.6±9.1 kJ·mol⁻¹;而 Zn 的电离势为 9.39405 eV^[8],Zn 的生成焓 ΔH_f⁰(Zn)=130.42 kJ·mol⁻¹^[9],由此可以得到 Zn⁺离子的生成焓 ΔH_f⁰(Zn⁺)=1036.8 kJ·mol⁻¹.由此可见,根据解离通道(4)计算得到的 Zn⁺离子生成焓与根据文献计算值更为接近,因此可以推测 Zn⁺的主要解离通道为(4)式,离子生成焓为 ΔH_f⁰(Zn⁺)=972.0±9.9 kJ·mol⁻¹.

碎片离子 C₂H₃⁺的可能解离通道为



根据解离通道(6), 利用 C_2H_5^+ 的出现势(11.65 ± 0.11 eV)和其它中性分子或自由基($\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$, Zn 和 C_2H_5)的生成焓数据, 可以计算出 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5^+) = 931.6 \pm 12.4$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 根据解离通道(7), 利用 $\Delta H_f^\circ(\text{ZnC}_2\text{H}_5) = 175 \pm 17$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [14], 计算得到 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5^+) = 1006.1 \pm 20.9$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 而文献中 C_2H_5 的电离能为 8.117 ± 0.008 eV[20], 由此计算得到 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5^+) = 902.2 \pm 2.2$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 可见, 依据文献得到的数值与根据解离通道(6)计算出的 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5^+)$ 较为接近, 而与根据解离通道(7)得到的 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5^+)$ 相差较大, 因此, 可以认为 C_2H_5^+ 的解离通道为(6)式所示, 离子生成焓 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5^+) = 931.6 \pm 12.4$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

碎片离子 C_2H_3^+ 的产生需要经过H的重排, 可能的解离通道为



根据解离通道(8), 利用 C_2H_3^+ 的出现势(13.82 ± 0.06 eV)和Zn、 C_2H_5 的生成焓, 可以计算出 C_2H_3^+ 的生成焓 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_3^+) = 1141.0 \pm 8.6$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而文献值为 $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_3^+) = 1110 \pm 10$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [13]. 可见, 从实验计算出的生成焓与文献值基本一致, (8)式是其最可几通道.

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 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$ 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.

2.4 主要产物离子的分支比

调节同步光的能量, 每隔0.5 eV(光子能量为7.8–16 eV)或1 eV(光子能量为16–22.4 eV)测出该分子的光电离解离质谱图, 从这些质谱图中不同离子的相对丰度可计算出不同产物离子的相对比例, 如图5所示(仅取占有所有分支大于1%的离子).

从图5中可以看出不同的产物离子随光子能量变化的竞争情况. 直接电离形成母体离子 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$

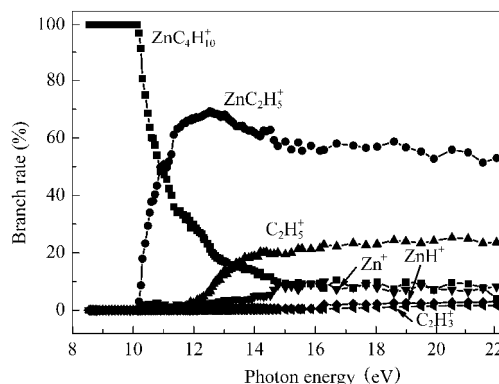


图5 二乙基锌光电离光解离主要产物离子的分支比
Fig.5 Branch rates of chief ions from photoionization and photodissociation of diethylzinc

再进一步发生Zn—C键的断裂而直接解离形成 ZnC_2H_5^+ 、 C_2H_5^+ 离子. 在低能端(能量小于9.8 eV), 仅形成母体离子; 随着能量的升高, 碎片离子先后产生. 首先出现的是母体离子直接解离形成的 ZnC_2H_5^+ , 其分支比迅速上升, 而直接电离所占的比例迅速下降. 随着 C_2H_5^+ 离子(直接解离)和 Zn^+ 离子(ZnC_2H_5^+ 离子进一步解离)的出现, 它们的分支比随能量的增加而增大; 而直接解离形成 ZnC_2H_5^+ 的分支比上升的程度趋缓, 在12.5 eV时达到最大值70%左右, 然后开始下降; 与此同时, 母体离子的分支比则进一步下降. 可见, 这两个直接解离通道存在竞争关系. 在14.8 eV时, ZnC_2H_5^+ 的分支比降到60%左右, C_2H_5^+ 的分支比升到20%, Zn^+ 的分支比升到8%左右, 而母体离子的分支比则降到8%左右. 然后随着能量的增加, 它们的分支比变化不大. 由图5可看出, 光子能量大于11 eV时, 直接解离产生的 ZnC_2H_5^+ 占据了主导地位. 可见, 在二乙基锌的光电离解离过程中, 直接解离生成 ZnC_2H_5^+ 是最主要的电离解离方式.

在13–22 eV能量范围内, 含有锌原子的产物离子(ZnC_2H_5^+ , ZnH^+ 和 Zn^+ 等)占据主导地位, 约占所有产物离子的75%以上, 而生成有机离子的分支只占了不到25%的比例, 其中主要是 C_2H_5^+ 离子, 其他有机离子所占比例很少. 文献[8]中电子轰击电离的结果显示, 解离产物主要为含锌的离子: $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}^+$ 、 ZnC_2H_5^+ 、 ZnH^+ 和 Zn^+ , 另外还有丰度较小的 ZnC_2H_4^+ 和 ZnC_2H_3^+ 离子, 这与我们的结果是一致的. 对于有机碎片离子, 除了主要产物 C_2H_5^+ 和其他比例较小的离子(C_4H_x^+ ($x=9-7$)、 C_3H_x^+ ($x=7-5$)和 C_2H_x^+ ($x=6, 4-2$))以外, 还产生了一定数量的 C_2H^+ 、 C_3H_x^+ ($x=4-2$)和 C_4H_x^+ ($x=6-2$). 这是因为电子轰击电离傅立叶变换质谱可

能产生多次碰撞形成较小的碎片离子,而我们采用的是同步辐射单光子电离技术,它的最大特点就是分子单次电离.

3 结 论

利用同步辐射真空紫外光、超声分子束装置和反射式飞行时间质谱仪,研究二乙基锌的光电离解离质谱和产物离子的光电离效率谱.从质谱中得到了二乙基锌光电离产生的碎片离子的种类,主要的碎片离子有 ZnC_2H_5^+ 、 C_2H_5^+ 、 Zn^+ 等;从光电离效率谱中获得了 $\text{ZnC}_4\text{H}_{10}$ 的电离势(8.20 ± 0.05 eV)和相应碎片离子的出现势.依据文献中提供的热力学数据,估算出主要碎片离子的生成焓,并对它们的解离通道和分支比进行了分析.结果表明,其主要解离通道是母体离子发生 $\text{Zn}-\text{C}$ 键的断裂而直接解离形成 ZnC_2H_5^+ 和 C_2H_5^+ 离子, ZnC_2H_5^+ 离子再进一步解离形成 Zn^+ 离子,并且含锌碎片离子的丰度占据 75% 以上.

References

- 1 Somgi, R. *J. Appl. Phys.*, **1998**, **63**: R59
- 2 Li, X. P.; Zhang, B. L.; Zhu, H. C. *Applied Surface Science*, **2008**, **254**(7): 2081
- 3 Raleigh, W.; Delvis, D. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, **19**(5): 607
- 4 Gareth, A.; Roger, H. *Tetrahedron*, **2006**, **62**(5): 992
- 5 Dai, J. N.; Su, H. B.; Wang, L.; Pu, Y.; Fang, W. Q.; Jiang, F. Y. *Journal of Crystal Growth*, **2006**, **290**(2): 426
- 6 Gunnar, W.; Annika, P.; Mikael, O.; Kjell, J. *Thin Solid Films*, **2007**, **515**(20-21): 7751
- 7 Wang, J. R.; Ye, Z. Z.; Huang, J. Y. *Materials Letters*, **2008**, **62**(8-9): 1263
- 8 Jiao, C. Q.; DeJoseph, Jr. C. A.; Garscadden, A. *J. Organometal Chem.*, **2004**, **235**: 83
- 9 Creber, D. K.; Bancroft, G. M. *Inorg. Chem.*, **1980**, (19): 643
- 10 Du, Q.; Shan, X. B.; Liu, F. Y.; Han, J. G.; Sheng, L. S. *Chem. Phys.*, (accepted)
- 11 Zhang, T. C.; Zhu, A. G. Hong, X.; Pan, Y.; Shan, X. B.; Sheng, L. S.; Zhang, Y. W.; Qi, F. *Journal of University of Science and Technology of China*, **2007**, **37**(4-5): 582 [张泰昌, 朱爱国, 洪新, 潘洋, 单晓斌, 盛六四, 张允武, 齐飞. 中国科学技术大学学报, **2007**, **37**(4-5): 582]
- 12 Wang, S. S.; Kong, R. H.; Shan, H. B.; Zhang, Y. W.; Sheng, L. S.; Wang, Z. Y.; Hao, L. Q.; Zhou, S. K. *Journal of Synchrotron Radiation*, **2006**, (13): 415
- 13 Shan, X. B.; Zhang, Y. W.; Sheng, L. S.; Huang, C. Q.; Yang, B.; Qi, F. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, **2005**, **22**(3): 414 [单晓斌, 张允武, 盛六四, 黄超群, 杨斌, 齐飞. 原子与分子物理学报, **2005**, **22**(3): 414]
- 14 Martinho Simões, J. A. Organometallic thermochemistry data. In: NIST chemistry webbook, NIST standard reference database Number 69. Linstrom, P. J.; Mallard, W. G. Eds. Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology, 2005: 20899 (<http://webbook.nist.gov>)
- 15 Tsang, W. Heats of formation of organic free radicals by kinetic methods in energetics of organic free radicals. Martinho, S. J. A.; Greenberg, A.; Liebman, J. F. Eds. London: Blackie Academic and Professional, 1996: 22-58
- 16 Manion, J. A. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2002**: 123
- 17 Pittam, D. A.; Pilcher, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1972**, **68**(1): 2224
- 18 Lide, D. R. CRC handbook of chemistry and physics. 84th ed. New York: CRC Press, 2003-2004
- 19 Chase, Jr. M. W. NIST-JANAF Thermochemical tables. 4th ed. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1998**, **9**: 1
- 20 Ruscic, B.; Berkowita, J.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **91**: 114