

8.5~12.5 eV 能量范围内溴甲苯离子的解离动力学研究

夏禹^{1,2}, 唐小锋², 温作赢², 吴向坤³, 汪程程², 郭晓天², 刘付轶⁴, 张为俊^{1,2}

(1. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽合肥 230026;

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽合肥 230031;

3. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽合肥 230026;

4. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029)

摘要: 利用同步辐射阈值光电子光离子符合成像质谱仪, 开展了溴甲苯分子及其同分异构体(o-, p-, m-C₇H₇Br)的阈值光电子谱、阈值光电子光离子符合质谱和具有质量选择的符合光谱等实验研究, 精确测量了溴甲苯分子的电离能, 获得了C₇H₇⁺碎片离子的出现势, 并且结合平动能和理论计算分析研究了o-, p-, m-C₇H₇Br⁺离子的解离动力学. 结果表明, 当离子内能不是很高时, 溴甲苯离子将通过异构化反应过程解离生成溴原子和苯甲基碎片离子; 而随着离子内能的增加, 溴甲苯离子将直接解离生成甲苯基碎片离子.

关键词: 溴甲苯; 解离动力学; 光电子光离子符合; 电离能; 阈值光电子谱

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2018.07.002

引用格式: 夏禹, 唐小锋, 温作赢, 等. 8.5~12.5 eV 能量范围内溴甲苯离子的解离动力学研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2018, 48(7): 527-534.

XIA Yu, TANG Xiaofeng, WEN Zuoying, et al. Dissociation dynamics of o-, p-, m-C₇H₇Br⁺ ions in the 8.5~12.5 eV energy range[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2018, 48(7): 527-534

Dissociation dynamics of o-, p-, m-C₇H₇Br⁺ ions in the 8.5~12.5 eV energy range

XIA Yu^{1,2}, TANG Xiaofeng², WEN Zuoying², WU Xiangkun³,
WANG Chengcheng², GUO Xiaotian², LIU Fuyi⁴, ZHANG Weijun^{1,2}

(1. School of Environmental Science & Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, and Department of Chemical Physics,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

4. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: The photoionization and dissociative photoionization of o-, p-, m-bromotoluene were investigated by utilizing synchrotron-based threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy (TPEPICO). Threshold photoelectron spectra (TPES), TPEPICO mass spectra and mass-selected TPEPICO spectra

收稿日期: 2018-04-03; 修回日期: 2018-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(21773249, 91644109), 安徽省自然科学基金(1608085MB35)资助.

作者简介: 夏禹, 男, 1990年生, 硕士生. 研究方向: 反应动力学. E-mail: xy7508@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 张为俊, 博士/研究员. Email: wjzhang@aiofm.ac.cn

corresponding to each species were measured in the 8.5~12.5 eV energy range. The fundamental data including the ionization energy of bromotoluene molecules and the appearance energy of the $C_7H_7^+$ fragment ions are acquired and agree well with previous literature results. Then based on the obtained average kinetic energy released in the dissociation and the existing potential energy surfaces, the dissociation mechanisms of o-, p-, m-bromotoluene ions are proposed. The bromotoluene ions with small internal energy will dissociate to benzyl ions and Br atoms after performance of inter-conversion to isomers, whereas those with large internal energy will directly fragment to the tolyl ions via the C-Br bond breaking.

Key words: bromotoluene; dissociation dynamics; photoelectron photoion coincidence; ionization energy; threshold photoelectron spectrum

0 引言

多环芳烃、苯系物及其卤代物等大量存在于燃料燃烧、地球大气和星际空间之中,在其发生的众多物理化学过程中起着重要的作用.在星际空间和上层大气中,这些有机物分子会吸收高能光子的能量,经常发生光电离和光解离等过程.卤代物解离产生的卤素是地球大气层臭氧破坏的重要元凶,其中尤以溴原子最为突出,其对臭氧的破坏力能够达到氯原子的几十倍^[1].研究分子的光电离和光解离等过程,精确测量其电离能和分子键能等基本数据,获得分子的解离动力学信息,可以从分子层次上加深对这些物理化学过程的认识和理解.

作为一类典型的有机物分子,卤代甲苯分子(C_7H_7X , $X=F, Cl, Br, I$)具有邻、间、对三种不同结构的同分异构体,其离子($C_7H_7X^+$)解离过程中C—X键会率先断裂,产生X卤素原子和 $C_7H_7^+$ 碎片离子,且解离可能包含有多种反应通道,生成的 $C_7H_7^+$ 碎片离子还存在有多种同分异构体,如图1中所示,使得其解离动力学信息十分丰富,近几十年来受到了大量关注.例如, Yeo等^[2]采用电子轰击电离方法,对 $C_7H_7X^+$ 离子的解离行为进行了研究,提出 $C_7H_7F^+$ 和 $C_7H_7Cl^+$ 离子在解离前会发生结构异构化反应,而 $C_7H_7Br^+$ 和 $C_7H_7I^+$ 离子解离过程中没有异构化过程.同样采用电子轰击电离方法, Tajima等^[3]对 C_7H_7X 及其同分异构体的电离能进行了测量,并获得了 $C_7H_7^+$ 碎片离子的出现势. Olesik等^[4]采用光电子光离子符合技术(photoelectron photoion coincidence spectroscopy, PEPICO)测量了 C_7H_7X 及同分异构体的电离能以及解离生成 $C_7H_7^+$ 碎片离子的速率,同时结合Rice-Ramsperge-Kassel-Marcus(RRKM)理论模型

对解离过程进行了分析,提出 $C_7H_7Br^+$ 和 $C_7H_7Cl^+$ 会解离生成的 $C_7H_7^+$ 碎片离子具有苯甲基离子(benzyl)和托品基离子(tropyl,具有七元环平面结构)两种同分异构体结构. Shin等^[5-6]采用532 nm激光光解和傅里叶变换离子回旋共振质谱技术(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICRMS)测量了 $C_7H_7Br^+$ 的解离速率,具有较低内能(2.75~3.33 eV)的 $C_7H_7Br^+$ 离子完全解离生成苯甲基离子,而 $C_7H_7Br^+$ 吸收双光子的能量后会同时解离生成苯甲基和托品基两种碎片离子,且托品基离子来源于甲苯基离子(Tolyl)的异构化.

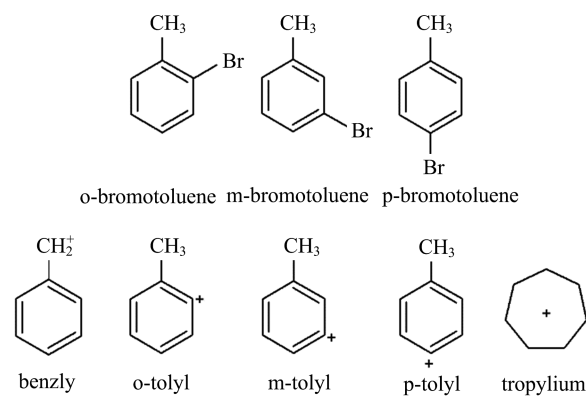


图1 C_7H_7Br 和 $C_7H_7^+$ 的同分异构体结构

Fig.1 Isomers of C_7H_7Br and $C_7H_7^+$

在理论计算方面, Choe^[7]采用量子化学分子轨道理论计算获得了 $C_7H_7X^+$ ($X=Br, I$)解离生成 $C_7H_7^+$ 碎片的势能面(potential energy surfaces, PESs),同时结合RRKM模型计算了解离速率,提出在低能时苯甲基离子是最主要的解离产物,而随着母体离子内能的增加,甲苯基离子所占的比例会逐渐增加. Shin^[6]对甲苯基离子的三种同分异构体进行了结构计算,并对它们的相对稳定性进行了讨

论. Seo 等^[8]通过理论计算获得了 $C_7H_7Br^+$ 的势能面, 提出在解离过程中 $C_7H_7Br^+$ 的同分异构体可以互相转化, 并对其解离速率和通道分支比进行了理论计算, 发现托品基碎片离子所占的比例很小, 可以忽略不计. 尽管前人对于 $C_7H_7X^+$ 离子的解离过程开展了很多研究, 但受限于检测技术及实验方法, 解离过程中的很多信息还仍然未知, 例如, 解离过程中释放的平动能大小, 生成甲苯基和苯甲基碎片离子的通道是否存在竞争等, 均有待于进一步开展实验研究.

光电子光离子符合技术同时检测分子光电离过程中生成的电子和离子信号, 并进行符合测量, 是制备和研究具有量子态选择离子的强有力手段, 能够提供众多离子解离动力学等方面的信息^[9-12]. 光电子光离子符合技术结合光子能量可调谐的现代光源, 尤其是先进的同步辐射光源, 通过连续扫描光子的能量, 仅仅检测平动能接近于零的阈值光电子, 并与其对应的离子符合, 这种方法称为阈值光电子光离子符合技术 (threshold PEPICO, TPEPICO)^[13-15], 已经被大量应用于离子的解离动力学研究. 本文我们将以三种不同同分异构体结构的溴甲苯离子 ($C_7H_7Br^+$) 作为研究体系, 以合肥同步辐射真空紫外光源作为电离源, 结合自行研制的阈值光电子光离子符合成像质谱仪 (下文简称 TPEPICO 质谱仪)^[16], 开展溴甲苯离子的解离动力学研究. 实验中首次获得了溴甲苯及其同分异构体的阈值光电子谱 (threshold photoelectron spectrum, TPES), 精确测量获得了三种同分异构体的电离能, 并通过高精度量子化学计算对阈值光电子谱进行标识; 通过采集具有质量选择的阈值光电子谱 (阈值光电子光离子符合光谱)^[17-18], 测量得到了 $C_7H_7^+$ 碎片离子的出现势; 并对-溴甲苯离子解离过程中的平动能进行了测量, 结合理论计算结果对其离子的解离机理进行了讨论.

1 实验

本文实验是在中国科学技术大学国家同步辐射实验室开展的, 所采用的同步辐射光束线^[16, 19]和 TPEPICO 质谱仪^[13]在以前文献中已进行过详细的报道, 这里仅作简单的描述. 国家同步辐射实验室原子与分子物理光束线波荡器发出近水平方向偏振的同步辐射光, 经过一台 6 m 长的单色仪进行分光 (本文实验采用 370 l/mm 光栅), 输出 7.5 ~ 22.5 eV 能

量范围内可连续调谐的真空紫外光. 单色仪和 TPEPICO 质谱仪之间安装有一台气体滤波器, 用以消除光束线中的高次谐波^[20]. 本文实验中同步辐射光子的能量根据气体滤波器中充入 Ar 气的共振吸收峰能量进行精确校准^[21], 其绝对误差值小于 5 meV.

TPEPICO 质谱仪的腔体由束源室和电离室两部分组成, 中间通过一个直径为 1mm 的 Skimmer (Beam Dynamics, Inc.) 连通, 并形成差分真空系统. 实验中, 以 101.325 kPa 的 Ar 气 (99.9%, 南京特气) 作为样品的载气, 采用鼓泡法携带溴甲苯样品 (99%, Aldrich) 进入小孔喷嘴 (直径为 50 μm), 并通过 Skimmer 产生连续的超声分子束. 实验中没有进样时束源室和电离室的真空度均好于 1×10^{-5} Pa, 进样后两室的动态真空分别增加为 2×10^{-2} 和 2×10^{-5} Pa. 电离室内, 符合成像质谱仪主要由两个飞行时间分析器组成, 分别用以收集电子和离子信号. 超声分子束气体与同步辐射光在 TPEPICO 质谱仪的中心垂直相交, 分子吸收真空紫外光子的能量后发生光电离/光解离电离过程, 产生的光电子和光离子在直流电场的作用下将分别沿相反的方向飞行, 并通过自由飞行区到达各自的微通道板探测器 (micro-channel plate, MCP). 经过放大器放大后, 电子和离子信号分别连接至 P7888 多通道数据采集卡 (FAST Comtec, Germany) 的 Start 和 Stop 端口, 并进行符合测量等.

TPEPICO 质谱仪的电子侧和离子侧均采用了速度聚焦电场^[22]设计, 以提高电子和离子的收集效率和能量分辨率. 在速度聚焦电场的作用下, 电离区内产生的阈值光电子均能进入位于电子飞行管末端直径为 1.0 mm 的小孔, 进而被探测器接收. 在确保所有的阈值光电子均能通过飞行管末端小孔的前提下, 通过在电极板上引入排斥电场, 增加热电子的发散程度, 使得绝大多数的热电子均聚焦于小孔之外, 减少热电子进入小孔的比例. 同时, 我们在电子飞行管末端的小孔面具上还增加了同心圆环结构, 用于接收部分热电子的信号, 通过扣除热电子的方法以进一步减小热电子的影响^[23], 获得纯净的阈值光电子谱. 在符合测量中, 以收集到的阈值光电子信号作为离子的计时起点触发多通道数据采集卡, 接收与该电子对应的离子信号, 获得阈值光电子光离子符合质谱; 阈值光电子与其对应的离子进行符合, 连续扫描同步辐射光的光子能量, 获得具有质量选择的

阈值光电子谱 (mass-selected TPES), 即阈值光电子光离子符合光谱.

我们也开展了量子化学理论计算, 用以解释和标定实验获得的结果. 具体计算方法为, 采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 在 B3LYP 计算方法水平下, 利用 6-311++G(d,p) 基组对对-溴甲苯分子、溴甲苯离子以及碎片离子的结构进行优化. 在结构优化的基础上, 采用 G4 方法计算获得分子和离子的单点能, 根据下面的公式计算获得溴甲苯分子的电离能 $IE(C_7H_7Br)$ 和 $C_7H_7^+$ 碎片离子的出现势 $AE(C_7H_7^+)$,

$$IE(C_7H_7Br) = E(C_7H_7Br^+) - E(C_7H_7Br) \quad (1)$$

$$AE(C_7H_7^+) = E(C_7H_7^+) + E(Br) - E(C_7H_7Br) \quad (2)$$

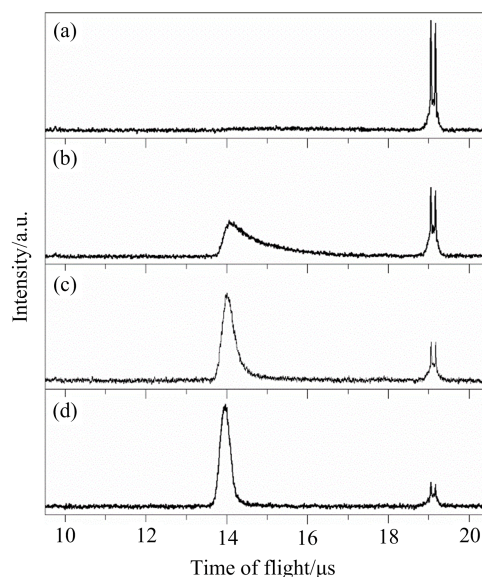
式中 $E(C_7H_7Br)$, $E(C_7H_7Br^+)$, $E(C_7H_7^+)$, $E(Br)$ 分别为溴甲苯分子、溴甲苯离子、 $C_7H_7^+$ 离子以及溴原子的单点能. 采用含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TD-DFT), 在 B3LYP 方法水平下, 利用 aug-cc-PVTZ 基组计算获得溴甲苯离子电子激发态的电离能. 上述理论计算工作都是通过 Gaussian 09W 程序^[24] 完成的.

2 结果与讨论

2.1 阈值光电子光离子符合质谱

如图 1 所示, 根据溴甲苯分子中甲基与 Br 原子之间的位置不同, 溴甲苯具有邻-、间-、对-溴甲苯三种同分异构体. 以对-溴甲苯分子 (p-bromotoluene) 为例, 同步辐射光子位于不同能量时, 以收集到的阈值光电子信号作为离子的计时起点, 符合测量获得的阈值光电子光离子符合质谱如图 2 所示. 当光子能量位于 $h\nu = 11.3$ eV 时, 在图 2(a) 质谱中飞行时间为 19.1 和 19.2 μs 处存在两个宽度很窄的离子峰, 分别对应于 $p-C_7H_7^{79}Br^+$ ($m/z = 170$) 和 $p-C_7H_7^{81}Br^+$ ($m/z = 172$) 母体离子, 这两个质谱峰的相对强度比值接近 1:1, 与 ^{79}Br 和 ^{81}Br 两个同位素的自然丰度比值相当.

当光子能量为 $h\nu = 11.7$ eV 时, 图 2(b) 质谱中除了 $C_7H_7Br^+$ 母体离子的两个质谱峰之外, 在飞行时间 13.97 μs 处还出现了另外一个质谱峰, 其中心质量数为 $m/z = 91$, 对应于 $C_7H_7^+$ 碎片离子, 即此时 $C_7H_7Br^+$ 母体离子发生了部分解离过程. 同时, 受 $C_7H_7Br^+$ 解离速率和动力学效应的影响^[25], $C_7H_7^+$ 碎片离子的质谱峰向飞行时间长的方向伸



(a) $h\nu = 11.3$ eV, (b) $h\nu = 11.7$ eV, (c) $h\nu = 12.1$ eV, (d) $h\nu = 12.5$ eV

图 2 不同光子能量下对-溴甲苯的阈值光电子光离子符合质谱图

Fig.2 TPEPICO time-of-flight mass spectra of p-bromotoluene obtained at photon energies

展. 即当 $C_7H_7Br^+$ 母体离子的内能小于约 3.6 eV^[8] 时, 其解离速率很小, 母体离子的寿命很长, 此时解离过程会发生在 TPEPICO 质谱仪的离子加速区, 使得 $C_7H_7^+$ 碎片离子的质谱峰不对称, 向飞行时间长的方向伸展; 甚至, 当 $C_7H_7Br^+$ 母体离子的内能足够小时, 解离过程会发生在 TPEPICO 质谱仪的自由飞行区, 此时 $C_7H_7^+$ 碎片离子的飞行时间与 $C_7H_7Br^+$ 母体离子的飞行时间将会完全相同, 质谱中将难以看到 $C_7H_7^+$ 碎片离子的质谱峰^[10].

随着同步辐射光子能量的增加, 符合质谱中 $C_7H_7Br^+$ 母体离子的内能也将逐渐增加, 其解离速率更快, 其在质谱中的相对强度将逐渐减少, 如图 2(c) 所示, 而 $C_7H_7^+$ 碎片离子的强度会不断增加. 且随着 $C_7H_7Br^+$ 母体离子的内能增加, $C_7H_7^+$ 碎片离子质谱峰的非对称性逐渐减弱, 直至其峰形完全对称, 如图 2(d) 所示. 相对于质谱图中较窄的 $C_7H_7^{79}Br^+$ 和 $C_7H_7^{81}Br^+$ 母体离子质谱峰, 受母体离子解离过程中释放的平动能影响, $C_7H_7^+$ 碎片离子的质谱峰明显加宽. 通过拟合碎片离子的质谱峰, 还可以测量获得离子解离过程中释放的平动能大小^[26].

实验中我们也采集了邻-溴甲苯和间-溴甲苯在不同光子能量下的阈值光电子光离子符合质谱, 与

图 2 中对-溴甲苯的质谱图十分类似,其母体离子也主要生成 $C_7H_7^+$ 碎片离子,且邻-溴甲苯和间-溴甲苯的质谱图也随着光子能量的增加而改变。

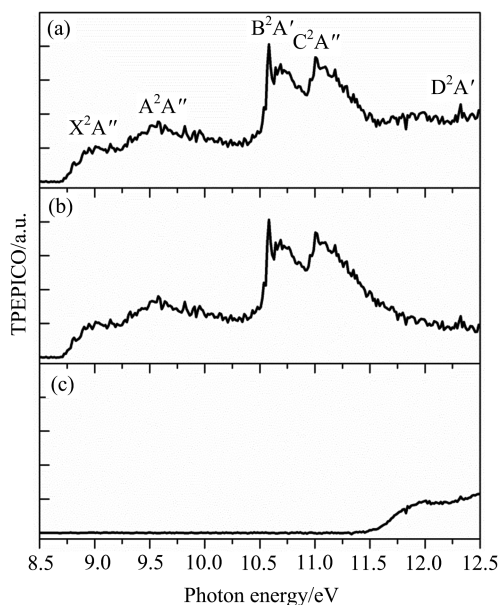


图 3 对-溴甲苯分子的阈值光电子谱(a);对应于对-溴甲苯离子的阈值光电子谱(b)和对应于 $C_7H_7^+$ 碎片离子的阈值光电子谱(c)

Fig.3 (a) Threshold photoelectron spectrum of p-bromotoluene in the energy range of 8.5 ~ 12.5 eV, (b) mass-selected threshold photoelectron spectrum of p-bromotoluene ion, and (c) mass-selected threshold photoelectron spectrum of $C_7H_7^+$ fragment ion

2.2 阈值光电子谱

连续扫描同步辐射光子的能量,记录阈值光电子、阈值光电子光离子符合质谱中离子的信号强度随光子能量的变化,可以获得溴甲苯分子的阈值光电子谱和对应于特定质量离子的阈值光电子谱.图 3 (a)为对-溴甲苯位于 8.5~12.5 eV 能量范围内的阈值光电子谱.图中阈值光电子的强度在 $h\nu = 8.68 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ 处快速增加,此处对应于对-溴甲苯分子的绝热电离能(adiabatic ionization energy, AIE),如表 1 中所示,本文实验测量获得的绝热电离能与前人的结果符合得很好^[4].随着同步辐射光子能量的增加,阈值光电子谱中逐渐出现了好几个峰,它们分别对应于对-溴甲苯离子的各个电子激发态.采用 TD-DFT 理论方法,我们对对-溴甲苯离子电子激发态的电子构型及其能量进行了计算,结果表明,在 8.5~12.5 eV 能量范围内,对-溴甲苯离子的 X^2A'' , A^2A'' , B^2A' , C^2A'' 和 D^2A' 共 5 个电子态能够被激发布居,且这 5 个电子态的垂直电离能

(vertical ionization energy, VIE)分别为 8.8, 9.8, 10.4, 11.1 和 11.9 eV,如表 2 中所示.根据理论计算的结果,我们对对-溴甲苯阈值光电子谱进行了光谱标定。

表 1 溴甲苯分子的绝热电离能以及 $C_7H_7^+$ 碎片离子出现势

Tab.1 The adiabatic ionization energies of bromotoluene and the appearance energies of $C_7H_7^+$ fragment ions

| | IE/eV | | AE/eV |
|---------------|-----------------|--------------------|------------------|
| | Present | Ref ^[4] | Present |
| o- C_7H_7Br | 8.78 ± 0.02 | 8.64 | 11.48 ± 0.02 |
| p- C_7H_7Br | 8.68 ± 0.02 | 8.67 | 11.46 ± 0.02 |
| m- C_7H_7Br | 8.85 ± 0.02 | 8.73 | 11.55 ± 0.02 |

对应于 p- $C_7H_7Br^+$ 对-溴甲苯离子和 $C_7H_7^+$ 碎片离子的具有质量选择的阈值光电子谱分别如图 3 (b)和 3(c)所示.对-溴甲苯离子的阈值光电子谱中 X^2A'' , A^2A'' , B^2A' 和 C^2A'' 电子态的形状与图 3(a)总的阈值光电子谱相同,且两者的计数也基本一致,表明其 X^2A'' , A^2A'' , B^2A' 和 C^2A'' 电子态具有稳定的结构,没有发生解离行为.随着同步辐射光子能量的继续增加,在 D^2A' 电子激发态图 3(b)中对应于对-溴甲苯离子的阈值光电子计数开始减少,而图 3 (c)中对应于 $C_7H_7^+$ 碎片离子的阈值光电子计数逐渐增加,显示对-溴甲苯离子 D^2A' 电子态的结构不稳定,会解离生成 $C_7H_7^+$ 碎片离子.根据对应于 $C_7H_7^+$ 碎片离子的阈值光电子谱,实验测量获得 $C_7H_7^+$ 碎片离子的出现势为 $11.46 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$.

表 2 计算获得溴甲苯离子各个电子态的垂直电离能

Tab.2 The calculated vertical ionization energies of the low-lying electronic states of o-, m-, p-bromotoluene ions (eV)

| | o- $C_7H_7Br^+$ | m- $C_7H_7Br^+$ | p- $C_7H_7Br^+$ |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| X^2A'' | 8.9 | 8.8 | 8.8 |
| A^2A'' | 9.6 | 9.6 | 9.8 |
| B^2A' | 10.4 | 10.3 | 10.4 |
| C^2A'' | 11.2 | 11.0 | 11.1 |
| D^2A' | 11.8 | 11.7 | 11.9 |

邻-溴甲苯、间-溴甲苯及其 $C_7H_7^+$ 碎片离子的阈值光电子谱分别如图 4 和图 5 所示.同样,采用 TD-DFT 量子化学计算方法,我们对邻-溴甲苯离子和间-溴甲苯离子的电子激发态能量也进行了理论计算,并对实验获得的阈值光电子谱进行了标定.与对-溴甲苯离子相似,在 8.5~12.5 eV 能量范围内,

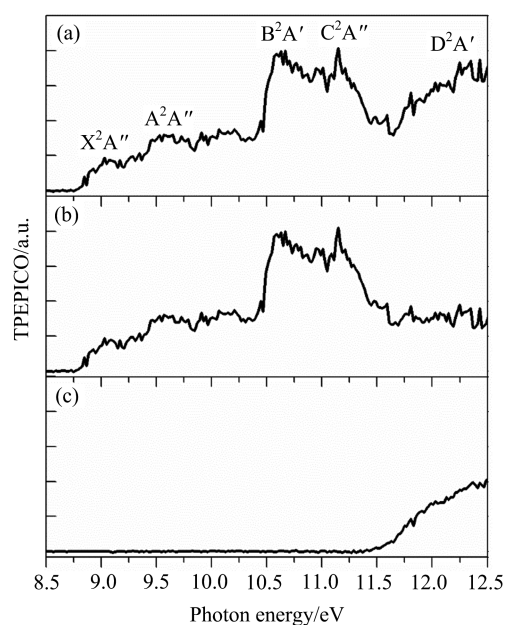


图 4 邻-溴甲苯分子的阈值光电子谱(a), 对应于邻-溴甲苯离子的阈值光电子谱(b), 和对应于 $C_7H_7^+$ 碎片离子的阈值光电子谱(c)

Fig. 4 (a) Threshold photoelectron spectrum of *o*-bromotoluene in the energy range of 8.5~12.5 eV, (b) mass-selected threshold photoelectron spectrum of *o*-bromotoluene ion, and (c) mass-selected threshold photoelectron spectrum of $C_7H_7^+$ fragment ion

邻-溴甲苯离子和间-溴甲苯离子的 X^2A'' , A^2A'' , B^2A' , C^2A'' 和 D^2A' 电子激发态均获得了激发布居, 且其 X^2A'' , A^2A'' , B^2A' 和 C^2A'' 电子态均具有稳定的结构构型, 而 D^2A' 电子态会解离产生 $C_7H_7^+$ 碎片离子. 根据上述阈值光电子谱, 实验测量获得邻-溴甲苯和间-溴甲苯的绝热电离能分别为 $8.78 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ 和 $8.85 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$, 它们解离生成 $C_7H_7^+$ 碎片离子的出现势分别为 $11.48 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ 和 $11.55 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$.

2.3 离子解离机理

由于 $C_7H_7^+$ 碎片离子具有多种同分异构体结构, $C_7H_7Br^+$ 离子解离生成 $C_7H_7^+$ 和 Br 的过程可能具有多种反应通道. 前人采用量子化学理论计算方法^[7-8], 对 $C_7H_7Br^+$ 离子的解离势能面进行了计算, 结果表明 $C_7H_7Br^+$ 离子的解离可能具有三种通道, 即可以通过其 C—Br 键的直接断裂生成甲苯基离子(tolyl, 式(3)), 母体离子结构异构化后生成苯甲基(benzyl, 式(4))和托品基离子(tropyl, 式(5)). 而最近理论计算结果还表明^[8], $C_7H_7Br^+$ 离子异构化后主要解离生成苯甲基离子产物, 而托品基

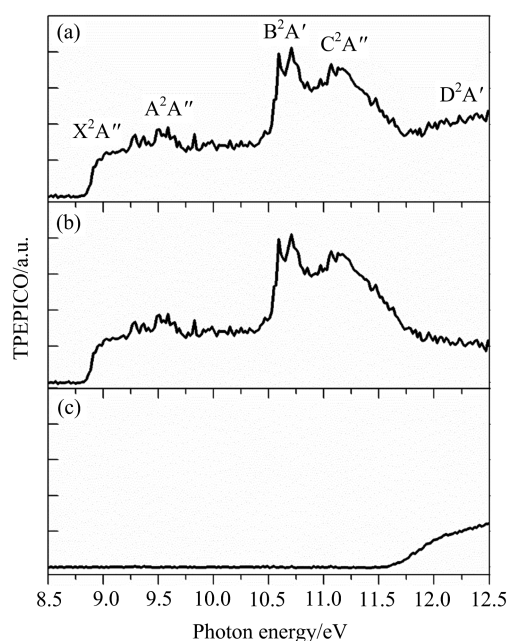
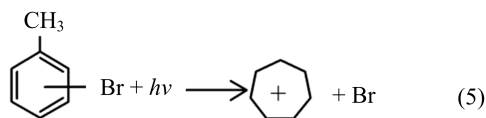
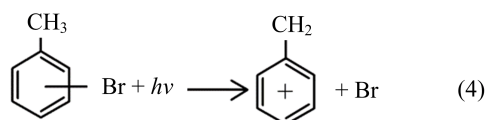
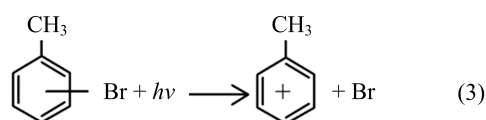


图 5 间-溴甲苯分子的阈值光电子谱(a), 对应于间-溴甲苯离子的阈值光电子谱(b), 和对应于 $C_7H_7^+$ 碎片离子的阈值光电子谱(c)

Fig. 5 (a) Threshold photoelectron spectrum of *m*-bromotoluene in the energy range of 8.5~12.5 eV, (b) mass-selected threshold photoelectron spectrum of *m*-bromotoluene ion, and (c) mass-selected threshold photoelectron spectrum of the $C_7H_7^+$ fragment ion

离子所占的比例可以忽略不计.



在离子解离过程中, 解离释放的平均平动能 $\langle E_T \rangle > 0$ 占可资用能 E_{avail} 的比例可表示为

$$f_T = \langle E_T \rangle / E_{\text{avail}} \quad (6)$$

而可资用能 E_{avail} 可由下式计算获得,

$$E_{\text{avail}} = h\nu - AE_{0K} = E_T + E_{\text{int}} \quad (7)$$

式中, AE_{0K} 为碎片离子的绝热出现势, E_T 和 E_{int} 分别为碎片的平动能和内能.

采用高精度量子化学理论方法, 我们对 *o*-, *p*-

$m\text{-C}_7\text{H}_7\text{Br}^+$ 离子直接解离生成 $o\text{-}$, $p\text{-}$, $m\text{-C}_7\text{H}_7^+$ 甲基苯碎片离子和 Br 原子产物的绝热出现势分别进行了计算,其值分别为 11.64, 11.75 和 11.67 eV, 如表 3 中所示. 在本文实验中, 测量获得 $C_7H_7^+$ 碎片离子的出现势分别为 11.48 eV ($o\text{-C}_7H_7Br^+$), 11.46 eV ($p\text{-C}_7H_7Br^+$) 和 11.55 eV ($m\text{-C}_7H_7Br^+$), 均小于上述甲基苯碎片离子的绝热出现势, 即此时 $C_7H_7Br^+$ 母体离子将主要解离产生苯甲基碎片离子. 当溴甲苯离子的内能不大于约 3.6 eV^[8] 时, 其解离的速率比较慢, 解离过程可能发生在质谱仪的加速区和自由飞行区等区域, 碎片离子的质谱峰向更大的飞行时间方向延伸, 其形状不对称, 如图 2 所示. 当增加同步辐射光子的能量后, 即增加了溴甲苯离子的内能, 其碎片离子的质谱峰将具有较好的对称性^[10].

随着光子能量的继续增加, 溴甲苯母体离子解离生成甲基苯碎片离子的通道将逐渐打开, 并将占主要的通道. 在溴甲苯离子直接解离生成甲基苯离子的过程中, 由于其解离速率比较快, 溴甲苯离子内部其他振动模式还来不及参与解离过程, 此时解离过程可以用“冲击模型”来简单描述, 且 f_T 满足

$$f_T = m_{C-Br} / m_{C_7H_7-Br} = 0.25 \quad (8)$$

式中, m 为折合质量.

表 3 溴甲苯离子解离释放的平均平动能及其占总可资用能的比值

Tab.3 Average kinetic energy and its ratios relative to the total available energy in the dissociation of bromotoluene ions

| Ion | $h\nu$ / eV | AE_{0K}^a / eV | E_{avail}^b / eV | $\langle E_T \rangle$ / eV | f_T |
|-------------------------------------|----------------|---------------------|-----------------------|-------------------------------|-------|
| $o\text{-C}_7\text{H}_7\text{Br}^+$ | 12.5 | 11.64 | 0.86 | 0.37 | 0.43 |
| $p\text{-C}_7\text{H}_7\text{Br}^+$ | 12.5 | 11.75 | 0.75 | 0.34 | 0.45 |
| $m\text{-C}_7\text{H}_7\text{Br}^+$ | 13.0 | 11.67 | 1.33 | 0.34 | 0.26 |

【注】a. $o\text{-}$, $p\text{-}$, $m\text{-C}_7H_7^+$ 苯甲基碎片离子的绝热出现势; b. 可资用能是相对于 $o\text{-}$, $p\text{-}$, $m\text{-C}_7H_7^+$ 苯甲基碎片离子解离通道.

由于母体离子在解离过程中会释放平动能, 使得 $C_7H_7^+$ 碎片离子质谱峰的宽度会加宽. 通过拟合碎片离子质谱峰的宽度, 可以计算获得母体离子解离过程中释放的平均平动能. 例如, 如表 3 中所示, 当光子能量位于 $h\nu = 12.5$ eV 时, 计算获得 $o\text{-C}_7H_7Br^+$ 和 $p\text{-C}_7H_7Br^+$ 母体离子解离释放的平均平动能分别为 0.37 和 0.34 eV; 而 $m\text{-C}_7H_7Br^+$ 母体离子在 $h\nu = 13.0$ eV 处解离释放的平均平动能为 0.34 eV. 此时, 离子解离释放的平均平动能 $\langle E_T \rangle$ 占可资用能

E_{avail} 的比例 f_T 分别为 0.43, 0.45 和 0.26, 与上述“冲击模型”计算获得的结果十分接近, 表明在该光子能量下, 溴甲苯离子将主要通过直接解离过程生成甲基苯离子.

3 结论

以合肥同步辐射真空紫外光作为电离源, 结合阈值光电子光离子符合技术, 本文开展了 $o\text{-}$, $p\text{-}$, $m\text{-C}_7H_7Br^+$ 离子的解离动力学研究. 根据溴甲苯分子及其同分异构体的阈值光电子谱, 精确测量了溴甲苯分子同分异构体的绝热电离能, 其值分别为 $8.78 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ ($o\text{-C}_7H_7Br$), $8.68 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ ($p\text{-C}_7H_7Br$) 和 $8.85 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ ($m\text{-C}_7H_7Br$). 结合高精度量子化学理论计算, 对位于 8.5~12.5 eV 能量范围内的阈值光电子谱进行了标识, 结果表明溴甲苯离子的 X^2A'' , A^2A'' , B^2A' , C^2A'' 和 D^2A' 电子激发态均获得了激发布居.

通过溴甲苯母体离子和 $C_7H_7^+$ 碎片离子的阈值光电子光离子符合光谱可知, 溴甲苯离子的 X^2A'' , A^2A'' , B^2A' 和 C^2A'' 电子态均具有稳定结构, 而 D^2A' 电子激发态会解离生成 $C_7H_7^+$ 碎片离子, 并测量获得了 $C_7H_7^+$ 碎片离子的出现势. 根据符合质谱中 $C_7H_7^+$ 碎片离子峰的宽度, 获得了离子解离过程中释放的平均平动能, 同时结合理论计算和“冲击模型”计算的结果, 对溴甲苯母体离子的解离动力学进行了分析. 结果表明, 当溴甲苯母体离子的内能不大于约 3.6 eV^[8] 时, 溴甲苯离子通过异构化等过程后会解离生成苯甲基碎片离子; 随着母体离子的内能增加, 解离速率也逐渐加快, 溴甲苯离子直接解离生成甲基苯碎片离子的通道将逐渐打开, 并占据主要通道.

参考文献 (References)

- [1] MOLINA M J, MOLINA L T, KOLB C E. Gas-phase and heterogeneous chemical kinetics of the troposphere and stratosphere[J]. Annu Rev Phys Chem, 1996, 47: 327-367.
- [2] YEO A N, WILLIAMS D H. Rearrangement in the molecular ions of halogenotoluenes prior to fragmentation in the mass spectrometer[J]. J Chem Soc D, 1970(14): 886-887.
- [3] TAJIMA S, TSUCHIYA T. An investigation of the decomposition of the intermediate ions produced by electron-impact. II— $[C_7H_7]^+$ ions from several halogenotoluenes[J]. Org Mass Spectrom, 1974, 9

- (3): 265-273.
- [4] OLESIK S, BAER T, MORROW J C, et al. Dissociation dynamics of halotoluene ions. Production of tolyl, benzyl and tropylium ($[C_7H_7]^+$) ions[J]. *Org Mass Spectrom*, 1989, 24(11): 1008-1016.
- [5] SHIN S K, HAN S J, KIM B. Time-resolved photodissociation of p-bromotoluene ion as a probe of ion internal energy[J]. *Int J Mass Spectrom*, 1996, 157: 345-355.
- [6] SHIN S K. Relative stabilities of ortho-, meta- and para-tolyl cations[J]. *Chem Phys Lett*, 1997, 280(3/4): 260-265.
- [7] CHOE J C. Dissociation of bromo- and iodotoluene molecular ions: A theoretical study[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2008, 278(1): 50-58.
- [8] SEO J, KIM S J, SHIN S K. Coupled unimolecular dissociation kinetics of bromotoluene radical cations[J]. *J Phys Chem A*, 2013, 117(46): 11924-11932.
- [9] BOWERS M T. *Gas Phase Ion Chemistry*[M]. Elsevier Inc., 1979;153.
- [10] BAER T, HASE W L. *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- [11] 吴曼曼,唐小锋,牛铭理,等. 氯甲烷分子在 13 至 17 eV 激发能量范围内的电离解离 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(12): 2749-2754.
WU Manman, TANG Xiaofeng, NIU Mingli, et al. Ionization and dissociation of methyl chloride in an excitation energy range of 13-17 eV [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, 27(12): 2749-2754.
- [12] 唐小锋,周晓国,牛铭理,等. 阈值光电子-光离子符合速度成像技术的初步应用 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2011, 41(5):399-407.
TANG Xiaofeng, ZHOU Xiaoguo, NIU Mingli, et al. Initial applications of threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging technique[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2011, 41(5): 399-407.
- [13] TANG X F, ZHOU X G, NIU M L, et al. A threshold photoelectron-photoion coincidence spectrometer with double velocity imaging using synchrotron radiation[J]. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80(11): 113101.
- [14] BODI A, HEMBERGER P, GERBER T, et al. A new double imaging velocity focusing coincidence experiment: i^2 PEPICO[J]. *Rev Sci Instrum*, 2012, 83(8): 083105.
- [15] GARCIA G A, MIRANDA B K, TIA M, et al. DELICIOUS III: A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies[J]. *Rev Sci Instrum*, 2013, 84(5): 053112.
- [16] WANG S S, KONG R H, SHAN X B, et al. Performance of the atomic and molecular physics beamline at the National Synchrotron Radiation Laboratory[J]. *J Synchrotron Radiat*, 2006, 13: 415-420.
- [17] TANG X F, GARCIA G A, NAHON L. CH_3F^+ formation in the dissociation of energy-selected CH_3F^+ studied by double imaging electron/ion coincidences [J]. *J Phys Chem A*, 2015, 119(23): 5942-5950.
- [18] TANG X F, LIN X X, ZHANG W J, et al. Double imaging photoelectron photoion coincidence sheds new light on the dissociation of energy-selected CH_3Cl^+ ions [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(34): 23923-23931.
- [19] 单晓斌,孔蕊弘,王思胜,等. NSRL 原子分子物理实验线站的性能[J]. *中国科学技术大学学报*, 2009, 39(9): 922-925.
SHAN Xiaobin, KONG Ruihong, WANG Sisheng, et al. Experimental station of atomic and molecular physics at NSRL[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2009, 39(9): 922-925.
- [20] 张泰昌,朱爱新,洪新,等. 国家同步辐射实验室 U14C 光束线气体滤波器的研制[J]. *中国科学技术大学学报*, 2007, 37(4/5):582-585.
ZHANG Taichang, ZHU Aixin, HONG Xin, et al. A gas filter system of U14C beamline at National Synchrotron Radiation Laboratory [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2007, 37(4/5): 582-585.
- [21] NIST Atomic Spectra Database Levels Form[DB/OL]. [2018-03-01]. http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html.
- [22] EPPINK A T, PARKER D H. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen [J]. *Rev Sci Instrum*, 1997, 68(9): 3477.
- [23] SZTARAY B, BAER T. Suppression of hot electrons in threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy using velocity focusing optics[J]. *Rev Sci Instrum*, 2003, 74(8): 3763-3768.
- [24] FRISH M, TRUCKS G, SCHLEGEL H, et al. Gaussian 09, Revision A. 02[CP]. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., 2009.
- [25] BAER T, TUCKETT R P. Advances in threshold photoelectron spectroscopy (TPES) and threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO) [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(15): 9698-9723.
- [26] WEITZEL K M, MAHNER J. The binding energies of small Ar, CO and N_2 cluster ions [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2002, 214(2): 175-212.