

二茂铁的同步辐射光电离*

王娟, 盛六四, 张允武**

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 利用同步辐射和飞行时间质谱, 研究了二茂铁的真空紫外光电离, 得到了该分子的电离势为 (6.78 ± 0.05) eV, 碎片离子 FeC_5H_5^+ 的出现势为 (13.40 ± 0.10) eV. 根据实验结果, 分析了二茂铁的主要光电离解离通道, 估算了分子及离子的键解离能. 用密度泛函的方法对该分子离子及一些主要的碎片离子进行了初步的量化计算, 得到了二茂铁的电离势和一些碎片的出现势. 利用量化计算的数据还估算了分子及离子的键解离能, 并与文献值进行了比较.

关键词: 二茂铁; 同步辐射; 光电离; 飞行时间质谱

中图分类号: O644.13 文献标识码: A

Photoionization of Ferrocene by Using Synchrotron Radiation*

Wang Juan, Sheng Liusi, Zhang Yunwu**

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

Abstract The vacuum ultraviolet photoionization of ferrocene has been studied by using synchrotron radiation and a time-of-flight (TOF) mass spectrometer. The photoionization TOF mass spectrum and photoionization efficiency (PIE) curves of some ions were measured. VUV absorption by ferrocene results in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, FeC_5H_5^+ , Fe^+ , FeC_3H_3^+ , FeC_3H^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$, $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ and C_5H_6^+ . The ionization potential (IP) of ferrocene is determined to be (6.78 ± 0.05) eV. The appearance potential (AP) of the fragment FeC_5H_5^+ was measured to be (13.40 ± 0.10) eV. In addition, theoretical calculations with the density functional method B3LYP and the basis set 6-31G(d) have been carried out. The calculation result shows that the ionization potential of ferrocene is 6.16 eV, which is smaller than that from the experiment because the ionization potential from calculation is adiabatic value and the experimental result is vertical value. Due to the limited available computational cost, the case of the electron spin $S = 1/2$ for Fe is only considered, which may lead to some low precision in calculation. So the calculation result is just as references. The appearance potential of FeC_5H_5^+ is 12.17 eV, which is also smaller than the experimental value. According to the experimental and calculation results, the bond energies of $D_0(\text{FeC}_5\text{H}_5^+ - \text{C}_5\text{H}_5)$, $D_0(\text{Fe}^+ - \text{C}_5\text{H}_5)$, $D_0(\text{C}_5\text{H}_5 - \text{Fe}^+ - \text{C}_5\text{H}_5)$ have been evaluated and the possible channels of dissociation photoionization have been analyzed. Sequential elimination of C_5H_5 ligands is a major dissociation channel, but concerted elimination of two C_5H_5 ligands also takes place.

Keywords Ferrocene, Synchrotron radiation, Photoionization, Time-of-flight mass spectrometer

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20273064).

** Corresponding author, E-mail: ywzhang@ustc.edu.cn Received 24 March 2003; in final form 6 May 2003.

1 引言

大分子的光电离和光解离是光化学中一个很重要的领域,而金属有机化合物是近来很多研究者感兴趣的研究对象.二茂铁是第一个被发现的有“三明治”结构的金属有机化合物,Fe 位于两个环状的 C_5H_5 之间.自它被发现之后就出现过一些研究其电离和解离过程的报道,其中有用激光多光子电离解离^[1-7]和电子轰击电离^[4,5,8]的方法.用固定波长的激光不能准确测定分子离子及碎片离子的出现势;而电子轰击电离能量分辨率较低,且无法克服离子-分子反应和热效应的影响. Bär 等用气体放电灯^[9]、Han 等用同步辐射^[10]的真空紫外光电离的方法,探测灵敏度较低,未能探测到产率比较小的离子,只是根据扫描光子能量所测得的离子产率而粗略得到了离子的阈值.

本实验用同步辐射真空紫外光电离和时间飞行质谱准确测出了二茂铁的电离势及碎片离子的出现势,分析了主要的解离通道.理论计算采用密度泛函的方法,在 Gaussian 98 程序上进行.根据实验结果和理论计算结果得到了一些重要的热力学数据.

2 实验

实验装置在文献^[11,12]中有详细的介绍.同步辐射光通过一台 1m Seya-Namioka 型真空紫外单色器分光后经过后置镜聚焦到光电离室.波长用 Ar 和 He 的第一电离势标定,误差小于 ± 0.10 nm.固体样品二茂铁装在不锈钢小管中,安装在电离室内飞行时间质谱计的正下方.样品适当加热,蒸汽溢出后与水平方向的同步辐射光相互作用,产生的离子在飞行管末端被探测器接收,其输出信号予放大后,送入计算机控制的数据采集系统进行处理.该系统可以测定分子在指定激发波长下的光电离质谱,也可以测定指定光电离产物离子随激发波长变化的光电离效率曲线.

实验时,电离室的典型压力为 0.1 mPa.样品为商品分析纯.

3 结果与讨论

3.1 光电离质谱、离子出现势及电离解离通道分析

二茂铁同步辐射光电离质谱(零级光)如图 1.产生的离子主要有母体离子 $Fe(C_5H_5)_2^+$ 和碎片离子 $FeC_5H_5^+$ 、 Fe^+ 、 $FeC_3H_3^+$ 、 FeC_3H^+ 、 $C_{10}H_9^+$ 、 $C_{10}H_8^+$ 、 $C_5H_6^+$.其中 $Fe(C_5H_5)_2^+$ 和 $FeC_5H_5^+$ 的强

度比较大,实验分别选定这两种离子进行波长扫描,得到了它们的光电离效率曲线,见图 2 和图 3.由光电离效率曲线得到各离子的出现势,见表 1.

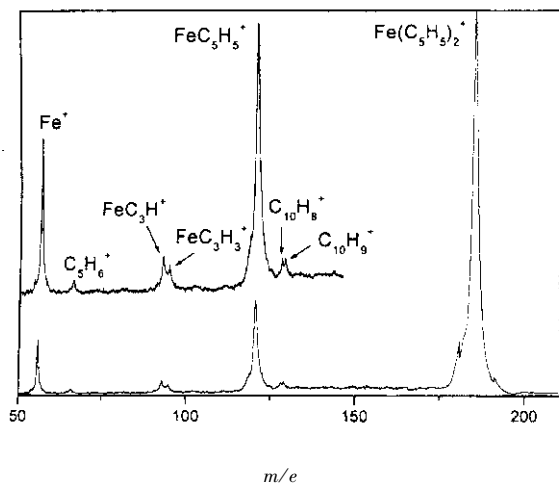


图 1 二茂铁同步辐射光电离飞行时间质谱

Fig. 1 TOF mass spectrum of ferrocene by SR photoionization

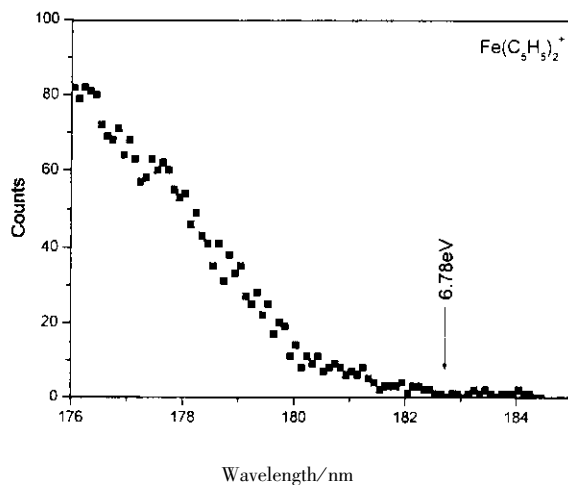


图 2 母体离子 $Fe(C_5H_5)_2^+$ 的光电离效率曲线

Fig. 2 Photoionization efficiency curve of $Fe(C_5H_5)_2^+$

母体离子的出现势即为分子的电离势.本实验获得的分子的电离势为 (6.78 ± 0.05) eV,与文献^[9]利用气体放电灯)的结果(6.75 eV)很接近,而与文献^[5]电子轰击电离)的结果(6.99 eV)相差大一些.本实验得到的碎片离子 $FeC_5H_5^+$ 的出现势为 (13.40 ± 0.10) eV,同样与文献^[5]的结果相差比较大.这是因为电子轰击电离有热效应和离子-分子等次级反应的影响,且能量分辨率低.而本实验采用高强度的单色同步辐射光,因而克服了这些因素的影响,获得的结果比较可靠.

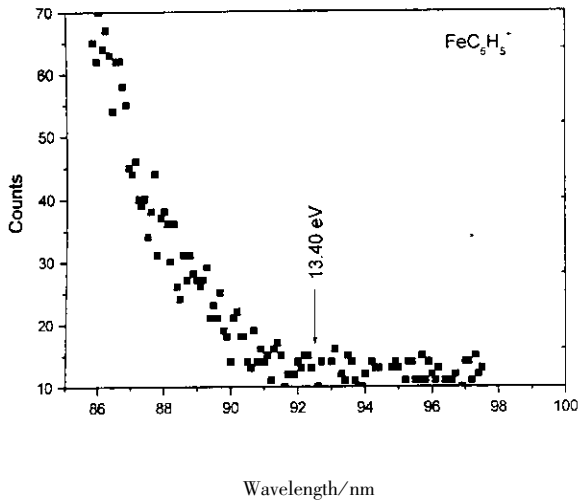


图 3 碎片离子 FeC_5H_5^+ 的光电离效率曲线

Fig. 3 Photoionization efficiency curve of FeC_5H_5^+

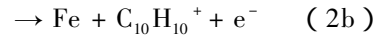
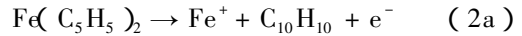
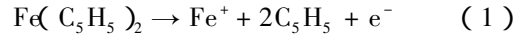
表 1 离子出现势 (AP)、对应的解离通道及 B3LYP 计算的各反应通道的能量

Table 1 Appearance potentials and dissociation channels of some ions by photodissociation of ferrocene and energy of the reactions from calculation

Ion	AP/eV		Possible channel	E/eV
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$	6.78 ± 0.05	$6.75^{[9]}$, $6.99^{[5]}$	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+ + e^-$	6.16
FeC_5H_5^+	13.40 ± 0.10	$13.16^{[9]}$, $11.6^{[5]}$	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{FeC}_5\text{H}_5^+ + \text{C}_5\text{H}_5 + e^-$	12.17
Fe^+		$15.64^{[5]}$	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Fe}^+ + 2\text{C}_5\text{H}_5 + e^-$	15.38
		$13.51^{[9]}$	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{C}_{10}\text{H}_{10} + e^-$	17.64

不大,所以(2a)式也可能转化成(2b)式生成 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^{+[10]}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$ 进一步消去 H 之后可以得到 $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ 和 $\text{C}_{10}\text{H}_9^{+[13]}$. 根据报道^[3-5],式(1)即 C_5H_5 的逐步消去过程非常快;而同时消去两个 C_5H_5 的过程(式(2a))因为存在反应势垒则可能进行得非常慢.然而,实验过程中却能同时观察到这两种反应速率完全不同的过程,这是因为二茂铁吸收一个真空紫外光子或通过电子轰击后能产生大量的电子态^[14,15],使得式(2a)即协同消去反应能够发生^[10]. 有报道 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{\bullet+}$ 的表面诱导解离产生了 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{\bullet+}$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ 、 FeC_3H_3^+ 、 $\text{Fe}^{\bullet+}$ 和 $\text{C}_{10}\text{H}_8^{\bullet+}$ ^[14,16],说明解离过程中也同时存在两个 C_5H_5 逐步消去的反应和同时消去的反应.因为,表面诱导解离(SID)的方法可以将分子激发到相当于真空紫外吸收的能量,产生大量的电子态,从而使式(2a)也能够发生.而紫外多光子电离解离的方法则不能得到 $\text{C}_{10}\text{H}_x^{\bullet+}$ ($x=8 \sim 10$)^[4,5].因此,可以把协同消去反应作为区别真空紫外单光子激发和紫外多光子激发的一个特征.

Bär 等人实验测定二茂铁的光电离效率曲线上有一个明显的台阶^[9],表明 Fe^+ 的生成过程有两种,一种是逐步消去 C_5H_5 的反应,如反应(1)式,另一种是同时消去两个 C_5H_5 生成 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$,如反应(2a)式.



Han 等人通过真空紫外光电离研究也同时观察到了这两种过程^[10].本实验所得的质谱图上可看出 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ 的信号非常强,说明逐步消去 C_5H_5 的过程是主要的反应.同时在质谱图上还能看到 $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$,但其信号较弱,这可能是 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$ 消去 H 得到的产物.因为 Fe 和 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ 的电离能相差

为了对比和验证实验结果,利用 Gaussian98 程序进行了初步的量化计算.计算采用密度泛函理论 B3LYP 方法,基组为 6-31G(d),对几种主要的离子进行结构优化,所得的能量见表 2.由此结果也可以算出分子的电离势及反应通道的能量(表 1).由表 1 可见,计算值比实验值要小.光电离过程是一种垂直电离过程,就是说分子吸收一个光子从基态跃迁到激发态的过程是如此之快,以至于它的结构还没来得及及改变就已经完成了,如果激发态和基态的构型不一样,母体离子的光电离效率曲线在阈值附近下降缓慢,没有陡峭的变化,则说明实验测得的是垂直电离势,而不是绝热电离势.由此推断,本实验测得的为分子的垂直电离势,因此,与理论计算的绝热电离势有一定的误差.另外,计算结果有来自两个主要方面的影响,首先,对于二茂铁这样大的多原子分子,量化计算无法要求很高的精度;其次,计算 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 时仅考虑了电子自旋 $S=0$ 的情况, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 仅考虑 $S=1/2$ 的情况,而 Fe 原子有 d 电子,严格来说自旋 $S=0, 1, 2, 3$ 的情况都应该计

算,以找出最稳定的情况,但是这需要花费大量的计算机资源,所以很难实现这样精确的计算,其它含 Fe 原子的分子和离子也是仅考虑 $S = 1/2$ 的情况,导致计算结果可能存在偏差.

表 2 用 B3LYP 计算得到的碎片的总能量

Table 2 B3LYP energy of species involved in the dissociation of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$

Species	$E_0/\text{Hartree}$
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{D}_{5d})$	-1650.703029
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+(\text{C}_2)$	-1650.476511
$\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{C}_s)$	-1456.898040
$\text{FeC}_5\text{H}_5^+(\text{C}_{5v})$	-1456.793448
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+(\text{C}_s)$	-386.591998
Fe	-1263.519726
Fe^+	-1263.213047
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{C}_{2v})$	-193.462321
$\text{C}_5\text{H}_5^+(\text{C}_{2v})$	-193.153007

本实验还观察到了 FeC_3H_3^+ 和 FeC_3H^+ ,这与文献 [4] 中电子轰击电离的结果类似,电子轰击电离还产生了 $m/e = 81$ 的 FeC_2H^+ ,本实验过程中偶

尔也能看到此离子的很弱的信号.

3.2 分子及离子的键解离能

通过理论计算的数据可以估算键解离能. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 解离第一个 C_5H_5 所需能量为:

$$\begin{aligned} D_0(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+ - \text{C}_5\text{H}_5) &= \text{AP}(\text{FeC}_5\text{H}_5^+) - \text{IP}(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+) \\ &= 6.01 \text{ eV} \end{aligned}$$

解离第二个 C_5H_5 的离子键解离能为:

$$\begin{aligned} D_0(\text{Fe}^+ - \text{C}_5\text{H}_5) &= \text{AP}(\text{Fe}^+) - \text{AP}(\text{FeC}_5\text{H}_5^+) \\ &= 3.21 \text{ eV} \end{aligned}$$

这里 $\text{AP}(\text{Fe}^+)$ 所用的值是 15.38 eV,见表 1,是指按照逐步消去 C_5H_5 的过程生成 Fe^+ 所需要的能量.同样可以得到离子的键解离能为:

$$\begin{aligned} D_0(\text{C}_5\text{H}_5 - \text{Fe}^+ - \text{C}_5\text{H}_5) &= \text{AP}(\text{Fe}^+) - \text{IP}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+ \\ &= 9.22 \text{ eV} \end{aligned}$$

与文献值比较(表 3)表 3 中的参考文献除了 [9] 为真空紫外光电离,其它均为子轰击电离的结果.可以看出本工作的计算结果和文献 [9] 利用真空紫外光电离的结果比较接近.

表 3 离子的键解离能(eV)

Table 3 Bond dissociation energy (eV) in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$

Bond	This work		Ref.			
	Exp.	B3LYP	[9]	[5]	[17]	[18]
$D_0(\text{FeC}_5\text{H}_5^+ - \text{C}_5\text{H}_5)$	6.62	6.01	6.42	4.61	6.63	7.32
$D_0(\text{Fe}^+ - \text{C}_5\text{H}_5)$		3.21	3.65	4.04	0.62	2.72
$D_0(\text{C}_5\text{H}_5 - \text{Fe}^+ - \text{C}_5\text{H}_5)$		9.22	10.07	8.65	7.25	10.04

根据实验结果,也可估算从二茂铁离子中去掉第一个 C_5H_5 环所需的离子键解离能为:

$$\begin{aligned} D_0(\text{FeC}_5\text{H}_5^+ - \text{C}_5\text{H}_5) &= \text{AP}(\text{FeC}_5\text{H}_5^+) - \text{IP}(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+) \\ &= 6.62 \text{ eV} \end{aligned}$$

同样,由于各方面原因(3.1 小节已讲述),理论计算与实验结果有一定的差别.

4 结 论

利用同步辐射和飞行时间质谱,研究了二茂铁的光电离和光解离,得到的产物离子有母体离子

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 和碎片离子 FeC_5H_5^+ 、 Fe^+ 、 FeC_3H_3^+ 、 FeC_3H^+ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ 、 C_5H_6^+ . 其中 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 和 FeC_5H_5^+ 的信号比较强,因此,我们还分别测定了这两种离子的光电离效率曲线,得到了 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 的电离势为 $(6.78 \pm 0.05) \text{ eV}$,碎片离子 FeC_5H_5^+ 的出现势为 $(13.40 \pm 0.10) \text{ eV}$. 由于质谱图上 FeC_5H_5^+ 的信号非常强,说明了二茂铁分子中两个 C_5H_5 逐步消去的过程是主要的通道,但同时还能看到碎片离子 $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$,证明两个 C_5H_5 协同消去的反应也同时发生.用密度泛函的方法进行量化计算,得到 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 的电离势为 6.16 eV,

FeC_5H_5^+ 的出现势为 12.17 eV, 与实验值相比, 计算值偏小, 可能是计算的精度不够, 而且对于 Fe 只考虑了 $S=1/2$ 的情况, 因此, 计算结果仅供参考. 根据实验结果和计算结果, 估算了分子及离子的键解离能, 结果与前人的真空紫外光电离实验的结果比较符合.

参 考 文 献

- [1] Lion H T , Ono Y , Engelking P C , Moseley J T. *J. Phys. Chem.* , 1986 , **90** : 2888
- [2] Ray U , Hou H O , Zhang Z , Schwarz W , Vernon M. *J. Chem. Phys.* , 1989 , **90** : 4248
- [3] Niles S , Prinslow D A , Wight C A , Armentrout P B. *J. Chem. Phys.* , 1992 , **97** : 3115
- [4] Opitz J , Bruch D , Bünau G. *Org. Mass Spectrom.* , 1993 , **28** : 405
- [5] Opitz J , Härter P. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* , 1992 , **121** : 183
- [6] Faulk J D , Dunbar R C. *J. Am. Chem. Soc.* , 1992 , **114** : 8596
- [7] Leutwyler S , Even U , Jortner J. *Chem. Phys. Lett.* , 1980 , **74** : 11
- [8] Flesch G D , Junk G A , Svec H J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , 1972 , **11** : 1102
- [9] Bär R , Heinis Th , Nager Ch , Jungen M. *Chem. Phys. Lett.* , 1982 , **91** : 440
- [10] Han S J , Yang M C , Hwang C H , Woo D H , Hahn J R , Kang H , Chung Y. *Int. J. Mass Spectr.* , 1998 , **181** : 59
- [11] Zhang Yunwu (张允武). *Chemistry* (化学通报) , 1993 , **2** : 25
- [12] Sheng Liusi (盛六四) , Wu Guohua (武国华) , Gao Hui (高辉) , Zhang Yunwu (张允武). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) , 1997 , **18** : 2041
- [13] (a) Miller S A , Riederer D E Jr , Cooks R G , Cho W R , Lee H W , Kang H. *J. Phys. Chem.* , 1994 , **98** : 245
(b) Kang H , Lee H W , Cho W R , Lee S M. *Chem. Phys. Lett.* , 1998 , **292** : 213
- [14] Armstrong A T , Smith F , Elder E , McGlynn S P. *J. Chem. Phys.* , 1967 , **46** : 4321
- [15] Sohn Y S , Hendrickson D N , Gray H B. *J. Am. Chem. Soc.* , 1971 , **93** : 3603
- [16] Burroughs J A , Wainhaus S B , Hanley L. *J. Chem. Phys.* , 1995 , **103** : 6706
- [17] Müller J , d'Or L. *J. Organomet. Chem.* , 1996 , **10** : 313
- [18] Friedman L , Irsa A P , Wilkinson G. *J. Am. Chem. Soc.* , 1955 , **77** : 3689