$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 分子的电离电势和化学键能的测定*

盛六四 齐 飞 张允武

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

陈文武 王朝晖 丁传凡 孔繁教

(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

关键词: $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, 同步辐射, 光电离, 电离电势, 化学键能

有机硅化合物是半导体工业中产生硅元件的基本原料和有机合成中的重要试剂, 是多年来大家研究较多的分子体系之一. 本文报导了用同步辐射加速器产生的真空紫外光, 电离 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 分子, 在 50–120nm 波长范围内, 测量了各种离子产物与真空紫外光波长的关系, 推算得它的绝热电离电势和离子中几个化学键的键能.

1 实验装置和方法

本工作在国家同步辐射实验室光化学实验站进行. 进行分子真空紫外光电离研究的实验系统已在文献 [1] 中详细描述. 同步辐射加速器产生的真空紫外光波长用 Ne 气的电离势标定, 其误差 $< \pm 0.1\text{nm}$. 单色仪的分辨率为 $\lambda/\Delta\lambda \geq 500$.

光电离产生的离子产物由四极质谱仪检测. 在进行实验测量时, 扫描真空紫外光的波长, 记录下某一荷质比离子的信号强度与波长的对应关系. 波长扫描间隔为 0.1nm, 每个波长点的取样时间为 10 秒. 整个实验过程由计算机控制, 实验结果经计算机处理后由绘图仪绘出.

2 结果与讨论

图 1(a)–(e) 分别给出了单次实验测得的各种离子光电离效率曲线. 为确保实验结果的可靠性, 同种条件下至少重复二次. 另由于二次谐波和本底的影响, 噪声水平较高, 但由图 1(a)–(e) 可以看出, 对应于离子出现势的波长值仍可明显确定.

2.1 分子电离电势和离子出现势的确定

离子的出现势 (Appearance Potential) 是指产生此离子所需要的最小能量. 实验过程中各种离子的出现势由下列方法测定, 即设定四极质谱计的测量质量数为选定离子的荷质比值, 扫描波长并记录离子信号强度变化, 则离子开始出现的波长对应的能量定为该离子的出现势. 显然母体离子的出现势即是它的电离电势.

1995-06-30 收到初稿, 1995-07-25 收到修改稿. 联系人: 丁传凡. * 国家自然科学基金和国家同步辐射实验室开放基金资助项目

图 1 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 分子及其碎片离子在不同波长下的离子产量曲线

Fig.1 Photoionization yield curves of photofragments from $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$

(a) $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2^+$; (b) $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2^+$; (c) $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$; (d) SiCl^+ ; (e) SiCH_3^+ ;

根据图 1(a) 的结果, 测得 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 分子的绝热电离电势为

$$IP(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2) = 10.62 \pm 0.03 \text{ eV} (\lambda = 116.7 \pm 0.3 \text{ nm})$$

关于 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 分子的绝热电离电势目前尚无报导. Green 等人^[2] 根据他们测得的紫外光电子能谱得到其垂直电离电势为 10.99 eV. 由他们报导的谱图分析比较, 本文测量的绝热电离电势是可靠的.

由图 1(b)-(e), 得到各种离子的出现势分别为

$$AP(\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2^+) = 11.25 \pm 0.03 \text{ eV} (\lambda = 110.2 \pm 0.3 \text{ nm})$$

$$AP(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+) = 12.69 \pm 0.04 \text{ eV} (\lambda = 97.7 \pm 0.3 \text{ nm})$$

$$AP(\text{SiCl}^+) = 15.16 \pm 0.1 \text{ eV} (\lambda = 81.8 \pm 0.5 \text{ nm})$$

$$AP(\text{SiCH}_3^+) = 21.16 \pm 0.2 \text{ eV} (\lambda = 58.6 \pm 0.5 \text{ nm})$$

2.2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2^+$ 离子中一些化学键的键能计算

根据盖斯定律, 碎片离子可看作由下列两种途径产生: 即母体分子先电离然后解离; 或母体分子先解离产生中性碎片, 然后再电离成碎片离子. 因此由离子出现势可以推算出离子中一些化学键的键能. 另若已知某化学键键能, 还可求得相关自由基的电离电势等. 据此求得离子中某些化学键的键能分别为

$$D(\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2^+-\text{CH}_3) = AP(\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2^+) - IP(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2) = 0.63 \pm 0.03\text{eV}$$

$$D(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+-\text{Cl}) = AP(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+) - IP(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2) = 2.07 \pm 0.04\text{eV}$$

它们的差约为 1.44eV, 比分子中的 $D(\text{Si}-\text{Cl})$ (SiCl_4 分子中) 与 $D(\text{Si}-\text{CH}_3)$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子中) 之差 $\sim 1\text{eV}^{[3]}$ 大, 这可能是由于 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2^+$ 中较强的 ($\text{Si}-\text{Cl}$) 相互作用削弱了 ($\text{Si}-\text{CH}_3$) 键, 使得它们之间的差别更大。

参 考 文 献

- 1 张允武, 盛六四, 王冬青, 陶 李. 化学物理学报 1992, 5:321
- 2 Green M C, Lappert M F, Pedley J B, et al. *J. Organometallic Chem.*, 1971, 31:C55
- 3 Baldrige K K, Boatz J A, Koseki S, Gordon M S. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1987, 38:211

The Measurement of the Ionization Potential and the Bond Energy $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$

Shen Liusi Qi Fei Zhang Yunwu

(National Laboratory of Synchrotron Radiation, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Chen Wenwu Wang Zhaohui Ding Chuanfan Kong Fanao

(The State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The vacuum ultraviolet photoionization spectrum of $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ has been obtained with synchrotron radiation source. The adiabatic ionization potential of $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ is $10.62 \pm 0.03\text{eV}$ (0.37eV lower than reported by PES), and the appearance potentials for $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2^+$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$, SiCH_3^+ and SiCl^+ are $11.25 \pm 0.03\text{eV}$, $12.69 \pm 0.04\text{eV}$, $15.1 \pm 0.1\text{eV}$ and $21.16\text{eV} \pm 0.1\text{eV}$ respectively. From these results, we estimate $D(\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2^+-\text{CH}_3) = 0.63 \pm 0.03\text{eV}$ and $D(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+-\text{Cl}) = 2.07 \pm 0.04\text{eV}$.

Keywords: $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, Synchrotron radiation, Photoionization, Ionization potential, Chemical bond energy