

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

离子速度成像在阈值光电子-光离子符合测量中的应用和改进

甄承 唐小锋 周晓国* 刘世林

(合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 在阈值光电子-光离子符合质谱中, 通过增加离子检测端的电极板, 并调整相对电压形成渐增的加速电场, 获得了很好的离子速度聚焦效果. 通过这种电场, 使得具有较大平动能的离子团沿飞行方向逐渐膨胀的同时, 在垂直于飞行方向受到电场的束缚, 最终在探测器的表面实现速度聚焦, 形成缩小的图像(即速度成像的放大倍率 $N < 1$), 从而确保谱仪能够同时获得较高的平动能分辨率和质量分辨率. 应用这种缩小的速度聚焦电场, 我们研究了振动态选择的 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-)$ 离子解离动力学, 获得了碎片离子 O^+ 在阈值光电子-光离子符合条件下的三维时间切片图像, 并通过比较两个解离通道所产生的 O^+ 不同的平动能分布, 证实了这种离子透镜电场在较宽的离子平动能范围内能够始终保持良好的速度聚焦效果.

关键词: 离子速度成像; 阈值光电子-光离子符合; 飞行时间质谱; 解离动力学

中图分类号: O643

Application and Improvement in the Ion Velocity Imaging of Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence Measurements

ZHEN Cheng TANG Xiao-Feng ZHOU Xiao-Guo* LIU Shi-Lin

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: A series of electrodes were used to form a new accelerated electric field for ion focusing optics of a threshold photoelectron-photoion coincidence (TPEPICO) mass spectrometer. Ion groups with higher kinetic energy gradually expanded along the direction of flight while they were restricted along the direction perpendicular to the flight tube. Consequently, contractible velocity imaging was achieved on the surface of the detector for all the ions where a magnification factor (N) of less than 1 was obtained for the images. Therefore, good kinetic energy resolution and mass resolving power were obtained simultaneously. Using this novel focusing lens the dissociation of vibrational state-selected O_2^+ ions in the $B^2\Sigma_g^-$ state was reinvestigated and three-dimensional time-sliced velocity images of the O^+ fragment were recorded. By comparing the kinetic energy released distributions of the O^+ that dissociated from the two dissociation channels, satisfied velocity imaging was obtained for the ions with a wide kinetic energy range.

Key Words: Ion velocity imaging; Threshold photoelectron-photoion coincidence; Time-of-flight mass spectrometer; Dissociation dynamics

1 引言

在过去的几十年里, 离子成像技术在分子的光

解离及相关化学反应的认知过程中扮演着重要的角色.¹⁻⁷ 通过离子成像实验, 可以一次性地获得带电粒

Received: March 30, 2011; Revised: April 18, 2011; Published on Web: May 10, 2011.

*Corresponding author. Email: xzhou@ustc.edu.cn; Tel/Fax: +86-551-3600031.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (10979042, 21073173) and National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB815204).

国家自然科学基金(10979042, 21073173)和国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB815204)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

子的三维速度分布,其中包括平动能的布居和碎片的角分布.自上世纪80年代末离子成像技术¹首次应用于实验以来,各种新的技术进展不断涌现,例如离子速度成像³和三维时间切片成像^{4,5}被广泛应用,其主旨在于不断提高离子的平动能分辨率和减小图像的失真度.

光电离/解离产生的碎片离子具有的平动能一般在1 eV左右.^{8,9}因此,为提高离子图像的能量分辨率,离子速度成像中通常采用放大的聚焦电场,³即速度成像的放大倍率大于1,

$$N = \frac{R}{v_0 \cdot t} \quad (1)$$

其中, N 是图像的放大倍率, R 是离子所成图像的半径大小, v_0 是离子初始速度, t 是离子的飞行时间.这样,在离子探测器尺寸固定(通常直径为40 mm)的前提下,增大 N 值可以有效地提高离子平动能的分辨率,这一点对于离子较低平动能的分布探测尤为重要.最近,Zhang等¹⁰通过在聚焦电场中增加额外的减速电极有效地放大了低平动能的离子图像,获得了更好的速度分辨率.

然而,当离子的高激发电子态解离时,产生的碎片离子常具有较大的平动能(超过1 eV).¹¹为实现这些碎片离子平动能分布的探测,实验中一般选择两种方式进行改进:a)采用更大直径的探测器(如 Φ 75 mm),¹²这意味着需要增加昂贵的实验仪器;b)增加引出电场的强度.然而,在阈值光电子-光离子符合(TPEPICO)测量^{13,14}中,增加引出电场的强度会导致过多的“热”电子被收集而降低阈值光电子的能量分辨率.通常,在阈值光电子-光离子符合测量中引出电场强度仅为 $15 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右,¹⁴⁻¹⁶如采用常规的速度聚焦电场收集离子图像,具有较大平动能的碎片离子的成像直径将会远大于常规探测器的有效直径(Φ 40 mm).因此,在阈值光电子-光离子符合实验中,在保持电离区较弱的引出电场强度下,如何使得具有较大平动能的碎片离子能够完全被探测器所接收,一直是困扰该技术发展的一个重要问题.

在通常的飞行长度(约30 cm)内,要通过经典的三电极速度成像设计使具有较大平动能的碎片离子实现速度聚焦,一般而言引出场的强度远大于 $15 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$,将严重降低阈值光电子的能量分辨率.为此,最近Nahon等¹¹将整个离子飞行管分成多个部分,通过改变各个部分的几何长度及相对电压,实现离子速度聚焦,探测离子的较高平动能分布.然而,

由于结构上的限制,这种质谱的质量分辨率和平动能分辨率依然不能令人满意,而且其实验中优化长度与电压比的过程比较繁琐.^{11,13}

在确保 $15 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右的引出场强度前提下,为同时获得离子的高平动能分辨率和质量分辨率,我们通过增加电极板的数量,并调整各电极板的相对电压,形成渐增的加速电场,获得了很好的离子速度聚焦效果.在这样的电场作用下,具有较大平动能的离子团在沿飞行方向不断膨胀的同时,在垂直于飞行方向上却受到速度聚焦电场的束缚,最终在探测器表面形成缩小的图像(即 $N < 1$).本文中,我们将具体介绍这种简单的聚焦电场设计,并将其应用于最新的阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪.¹⁴

2 速度聚焦电场

阈值光电子-光离子符合成像实验中,引出电场强度一般保持在 $15 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右,此时具有较大平动能的离子团会在引出电场的加速飞行过程中迅速膨胀.为了使离子团经过一定的飞行时间后仍然能够在直径为40 mm的探测器表面聚焦,我们在速度聚焦电场中一共使用了21块电极板,控制离子球在垂直飞行方向的扩张.通过调整电场梯度,使得电离区内来源于不同位置但具有相同速度的离子,在经历一段较长的飞行距离后投影至探测器表面的同一位置(即实现速度聚焦),而且具有不同荷质比的离子也可以得到有效区分,同时较好实现了离子的平动能分辨率和质量分辨率.

离子速度聚焦电场的基本结构如图1所示,图中同时显示了模拟得到的具有不同平动能的离子飞行轨迹和等电势曲线(蓝色),其中绿色、红色和黑色轨迹分别代表具有0.9、0.1和0 eV平动能的离子飞行轨迹.模拟过程采用Simion 7.0程序包完成.图1中的各电极均为环形电极板,板厚1 mm,外径为70 mm,内径分别是20、25、30和35 mm.离子产生区域大小估计为 $1 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (沿飞行方向的长度为1 mm,垂直于飞行方向的长度为4 mm),离子总的飞行长度是380 mm.此外,为屏蔽周围杂散电场的影响,各电极片均连接了外径50 mm的不锈钢筒(壁厚1 mm),飞行管整体套装在内径82 mm的 μ 合金筒内(壁厚1 mm).

如图1所示,当引出电场的强度为 $15 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时,所有平动能不超过1 eV的离子均可以速度聚焦投影在探测器表面上(直径40 mm),且具有各种不

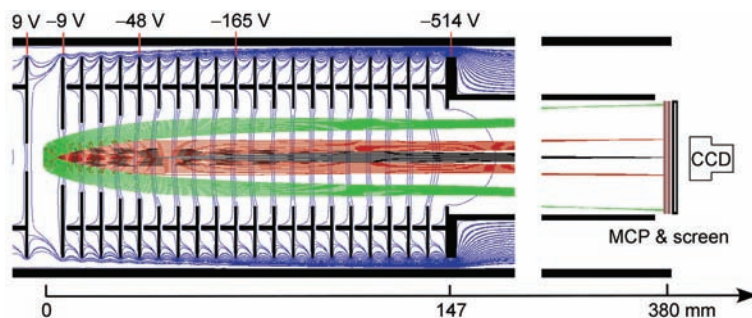


图1 离子速度聚焦的示意图和模拟的离子飞行轨迹

Fig.1 Schematic diagram of the ion velocity imaging and simulated flight trajectories of ions

The photoionization region is 1 mm×4 mm×4 mm. The initial velocity directions of ions are perpendicular to the axis of flight tube, and kinetic energies of ions are 0.9 eV (green), 0.1 eV (red), and 0 eV (black), respectively. The equipotential curves of the electric field are shown in blue as well, where the extraction field in photoionization region is 15 V·cm⁻¹.

同平动能的离子均实现了很好的速度聚焦. 表1列出了模拟得到的具有不同平动能的离子投影半径(R)和速度分辨率($\Delta v/v$).

在速度聚焦电场作用下, 离子图像的半径 R 与所对应的平动能 E_T 以及电场电压 V 之间满足关系式(2):³

$$R = N \sqrt{\frac{E_T}{qV}} \quad (2)$$

其中, N 为公式(1)定义的图像放大倍率, q 为离子的电荷数. 由公式(2)和表1中的结果, 可以线性拟合得到放大倍数 N 为0.703. 显然, $N < 1$, 意味着当前的速度成像实际上是缩小的图像. 换言之, 在15 V·cm⁻¹的引出电场强度下, 通过缩小的成像电场作用, 我们可以有效探测具有较大平动能分布的离子速度聚焦图像.

作为飞行时间质谱的基本参数, 质量分辨率 $M/\Delta M$ 是决定实验中能否清楚分辨各碎片离子的重要依据. 由于离子飞行时间 t 与其质量 M 之间满足基本关系: $t \propto \sqrt{M}$, 因此 $M/\Delta M = 2t/\Delta t$, 其中 Δt 为离子飞行时间的特征宽度. 以同位素Xe原子的电离为例, 当前质谱的质量分辨率 $M/\Delta M$ 超过900.¹⁴ 然而,

表1 具有不同平动能的离子图像半径和速度分辨率

Table 1 Radius of ion images and speed resolution with various kinetic energies

Ionization region	E_T /eV	R /mm	$\Delta v/v$
1 mm×4 mm×4 mm	0.1	6.4	0.5%
	0.3	11.1	0.4%
	0.5	14.2	0.6%
	0.8	17.8	0.9%
	1.0	19.8	0.9%

E_T : kinetic energy of ion, R : radius of ion image, $\Delta v/v$: speed resolution; the extraction electric field is 15 V·cm⁻¹, and all the data are fitted with Simion software.

当碎片离子具有质心平动能时, 质谱峰的宽度随平动能增加显著增大.¹⁵ 鉴于当前电离区的引出电场仅为15 V·cm⁻¹, 具有较大平动能的离子团在飞行过程中沿轴向的扩张十分明显. 图2显示了具有一定平动能的部分离子到达检测器时相应的飞行时间宽度 Δt . 显然, 除氢原子外的其他碎片离子质谱峰一般均有400 ns以上的宽度(当离子具有0.2 eV以上平动能), 这样, 当我们选用60–80 ns的脉冲高压质量门检测相应的离子图像时, 足以确保时间切片图像可以代表离子的三维速度分布和角度分布.^{4,5,12}

由表1可见, 当前的电场聚焦条件下, 平动能为1 eV以下的离子速度分辨率均优于1%. 这样, 我们的聚焦电场效果(如质谱分辨率及能量分辨率)均远超过Nahon等^{11,13}的质谱, 有利于进一步应用于阈值光电子-光离子符合成像的实验, 从而获得更加准确的动力学信息.

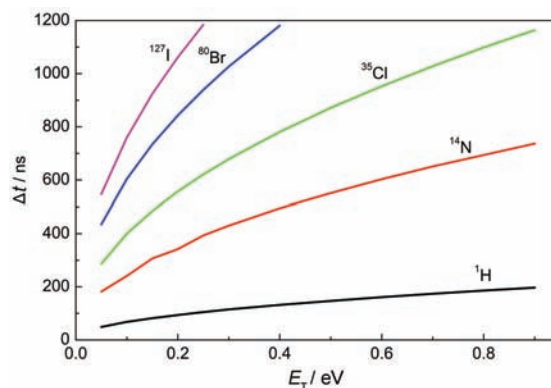


图2 离子飞行时间的特征宽度(Δt)与离子平动能的依赖关系

Fig.2 Duration flight times of ions (Δt) with the various kinetic energies

The extraction electric field is 15 V·cm⁻¹.

3 阈值光电子-光离子符合成像谱仪简介

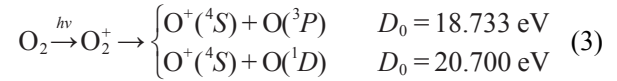
当前的阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪位于合肥国家同步辐射实验室U14-A原子分子物理线站. 光束线和阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪的基本参数和原理在以前的文章^{14,17}中已有详细介绍, 因而此处仅作简述.

同步辐射真空紫外光能量范围在7.5–21.5 eV, 能量分辨率($E/\Delta E$)约为2000. 阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪采用双飞行时间质谱的结构设计, 在直流电场的作用下, 阈值光电子和离子沿相反方向飞行, 分别由各自的探测器收集. 由于电子的飞行时间很短, 检测到的阈值光电子信号为测量离子飞行时间质谱提供了时间的原点. 相应的离子经前述的速度成像电场作用后投影至探测器的表面. 通过施加在离子探测器上的宽度可调(60 ns至直流)的脉冲高压(DEL, PVM-4210), 实现离子质量门的选择, 或进一步完成碎片离子的时间切片成像测量. 离子速度聚焦的图像最后显示于探测器后的荧光屏(Burle Industries, P20)上, 由CCD相机(Andor, DU934N-BV)记录.

4 振动态选择的 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-, v^+)$ 离子光解动力学

应用上述的TPEPICO速度成像技术, 我们开展了振动态选择的 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-, v^+)$ 氧气分子离子的解离动力

学研究. 在20.1–21.1 eV电离能量范围内, O_2 分子吸收单光子后电离生成 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-, v^+=0-6)$ 离子. 由于超过了离子解离限, $O_2^+(B^2\Sigma_g^-)$ 离子会迅速解离生成 O^+ 碎片离子, 即



其中, D_0 表示相应通道的解离限. 结合势能面信息, 振动态选择的 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-, v^+)$ 解离机理得以澄清.^{18,19} 由于激发的能量较高, 解离后生成的 O^+ 离子具有较大的平动能(约1.2 eV). 为了确保其速度成像投影在40 mm直径的检测器表面, 以往光电离实验^{8,9,20-22}中均采用了场强较强的引出电场($>100 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$)和加速电场, 而这样的场强显然很难在当前的TPEPICO实验中应用. 如前所述, 当引出电场过强时, 会导致阈值光电子的能量分辨率下降, 大量具有平动能的“热”电子与阈值光电子同时被电子探测器收集, 造成很强的误符合事件信号. 然而, 当采用缩小的成像速度聚焦电场时, 我们可以清楚有效地探测具有较大平动能的 O^+ 离子的图像, 结果如图3所示.

显然, 在适当增加引出电场场强后($23 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$), 各振动态选择的 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-, v^+)$ 离子解离得到的 O^+ 离子速度聚焦图像清晰可见, 其中主要包括 $O^+(^4S)+O(^3P)$ 解离通道(对应图3(a)和3(b)中大圆环), 而当 v^+ 超过4时, 实验中可以同时观察到第二个解离通道 $O^+(^4S)+$

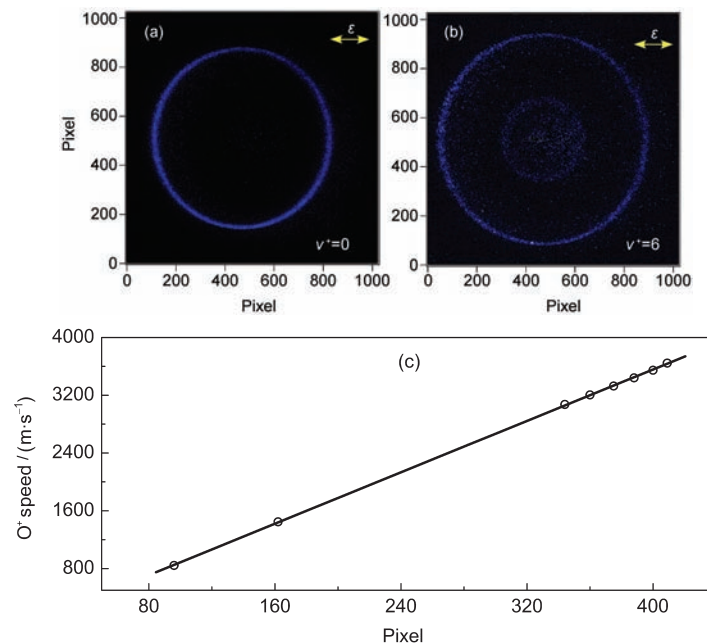


图3 振动态选择的 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-, v^+)$ 解离碎片 O^+ 离子的TPEPICO成像

Fig.3 TPEPICO time-sliced velocity images of O^+ dissociated from $O_2^+(B^2\Sigma_g^-, v^+)$ ions

(a) $v^+=0$; (b) $v^+=6$; (c) dependence of the radius of rings in images on the speed of O^+ . The circles are the experimental data of O^+ dissociated from the $O_2^+(B^2\Sigma_g^-, v^+=0-6)$ ions, and the solid line shows the linear fitted result. The extraction electric field in experiment is $23 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$.

$O(D)$ 产物, 对应图 3(b)中靠近中间的圆环. 鉴于 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-)$ 离子的解离碎片 O^+ 平动能分布很宽, 即有大的平动能布居部分, 也有低的平动能分布, 这为我们校对当前的速度成像结果提供了极好的标准. 图 3(c)显示了实验观测的成像环半径与碎片离子的平动能之间的线性关系. 两者之间的线性拟合表明: 尽管采用了极少见的缩小成像电场, 当前的离子速度聚焦效果依然在如此宽的离子平动能范围内始终保持线性依赖关系, 这为我们将阈值光电子-光离子符合成像技术广泛地运用于分子离子高激发态解离动力学研究提供了最有力的支持.

5 结 论

在阈值光电子-光离子符合速度成像实验中, 为使阈值光电子具有较高的能量分辨率, 电离区的引出电场强度通常较弱. 此时, 在传统的放大型速度聚焦电场中, 具有较大平动能的碎片离子图像直径将大于探测器的有效直径(Φ 40 mm). 为此, 我们在速度聚焦电场中增加电极板的数量, 并调整各电极板的相对电压, 形成渐增的加速电场, 获得了很好的离子速度聚焦效果. 在这样的电场作用下, 使得具有较大平动能的离子团沿飞行方向逐渐膨胀的同时, 在垂直于飞行的方向受到电场的束缚, 最终在探测器的表面实现速度聚焦, 形成缩小化的图像(即速度成像的放大倍率 $N < 1$), 从而确保符合成像谱仪同时具有较高的平动能分辨率和质量分辨率.

应用这种新的速度聚焦电场, 我们研究了振动态选择的 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-)$ 离子解离动力学, 获得了碎片离子 O^+ 在阈值光电子-光离子符合条件下的三维时间切片图像, 并通过比较两个解离通道所产生的 O^+ 不同的平动能分布, 证实了这种离子透镜电场在较宽的离子平动能范围内能够始终保持良好的速度聚焦效果.

References

- (1) Chandler, D. W.; Houston, P. L. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1445.
- (2) Heck, A. J. R.; Chandler, D. W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 335.
- (3) Eppink, A.; Parker, D. H. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3477.
- (4) Gebhardt, C. R.; Rakitzis, T. P.; Samartzis, P. C.; Ladopoulos,

- V.; Kitsopoulos, T. N. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 3848.
- (5) Townsend, D.; Miniti, M. P.; Suits, A. G. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2530.
- (6) Ashfold, M. N. R.; Nahler, N. H.; Orr-Ewing, A. J.; Vieuxmaire, O. P. J.; Toomes, R. L.; Kitsopoulos, T. N.; Garcia, I. A.; Chestakov, D. A.; Wu, S. M.; Parker, D. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 26.
- (7) Chichinin, A. I.; Gericke, K. H.; Kauczok, S.; Maul, C. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *28*, 607.
- (8) Liu, Y. Z.; Zheng, Q. S.; Zhang, Y.; Zhang, R. R.; Wang, Y. M.; Zhang, B. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 830.
- (9) Xu, H. F.; Guo, Y.; Liu, S. L.; Ma, X. X.; Dai, D. X.; Sha, G. H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5722.
- (10) Zhang, Y. W.; Yang, C. H.; Wu, S. M.; van Roij, A.; van der Zande, W. J.; Parker, D. H.; Yang, X. M. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 13301.
- (11) Garcia, G. A.; Nahon, L.; Harding, C. J.; Mikajlo, E. A.; Powis, I. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 53302.
- (12) Lin, J. J.; Zhou, J. G.; Shiu, W. C.; Liu, K. P. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2495.
- (13) Garcia, G. A.; Soldi-Lose, H.; Nahon, L. *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 23102.
- (14) Tang, X. F.; Zhou, X. G.; Niu, M. L.; Liu, S. L.; Sun, J. D.; Shan, X. B.; Liu, F. Y.; Sheng, L. S. *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 113101.
- (15) Tang, X. F.; Niu, M. L.; Zhou, X. G.; Liu, S. L. *Acta Phys. Sin.* **2010**, *59*, 6940. [唐小锋, 牛铭理, 周晓国, 刘世林. 物理学报, **2010**, *59*, 6940.]
- (16) Tang, X. F.; Niu, M. L.; Zhou, X. G.; Liu, S. L.; Liu, F. Y.; Shan, X. B.; Sheng, L. S. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 54312.
- (17) Wang, S. S.; Kong, R. H.; Shan, X. B.; Zhang, Y. W.; Sheng, L. S.; Wang, Z. Y.; Hao, L. Q.; Zhou, S. K. *J. Synchrotron Radiat.* **2006**, *13*, 415.
- (18) Richardviard, M.; Dutuit, O.; Lavollee, M.; Govers, T.; Guyon, P. M.; Durup, J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4054.
- (19) Tang, X. F.; Zhou, X. G.; Niu, M. L.; Liu, S. L.; Liu, F. Y.; Shan, X. B.; Sheng, L. S. *J. Phys. Chem. A* dx.doi.org/10.1021/jp111590s.
- (20) Wang, H.; Zhou, X. G.; Liu, S. L.; Jiang, B.; Dai, D. X.; Yang, X. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 244309.
- (21) Xu, H. F.; Guo, Y.; Li, Q. F.; Shi, Y.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3069.
- (22) Wang, F. Y.; Chen, Z. C.; Zhang, Y. W.; Shuai, Q.; Jiang, B.; Dai, D. X.; Wang, X. Y.; Yang, X. M. *Chin. J. Chem. Phys.* **2009**, *22*, 191.