

# 阈值光电子-光离子符合速度成像技术的初步应用

唐小锋<sup>1</sup>, 周晓国<sup>1</sup>, 牛铭理<sup>1</sup>, 刘世林<sup>1</sup>, 刘付轶<sup>2</sup>, 单晓斌<sup>2</sup>, 盛六四<sup>2</sup>

(1. 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, 安徽合肥 230026;

2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230027)

**摘要:** 基于同步辐射的阈值光电子-光离子符合速度成像技术采用双速度聚焦电场同时控制电子和离子的飞行轨迹, 提高了收集效率和能量分辨率. 应用该技术开展了一些原子和分子的实验研究, 分别测量了相应的阈值光电子谱、阈值光电子-光离子符合质谱、阈值光电子-光离子符合光谱和阈值光电子-光离子符合速度成像, 展现了该技术在离子结构分析、混合物成分辨别和具有态选择的离子解离动力学等方面的初步应用.

**关键词:** 光电子-光离子符合; 速度成像; 阈值光电子; 同步辐射

**中图分类号:** O644.1; O561.3; O434 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2011.05.004

## Initial applications of threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging technique

TANG Xiaofeng<sup>1</sup>, ZHOU Xiaoguo<sup>1</sup>, NIU Mingli<sup>1</sup>, LIU Shilin<sup>1</sup>,  
LIU Fuyi<sup>2</sup>, SHAN Xiaobin<sup>2</sup>, SHENG Liusi<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** Threshold photoelectron-photoion coincidence (TPEPICO) velocity imaging based on synchrotron radiation ionization utilizes a double velocity map imaging to simultaneously control the trajectories of electron and ion, thus improving their collection efficiencies and energy resolutions. Using this technique, some experimental investigations of atoms and molecules were performed, and the corresponding threshold photoelectron spectroscopy (TPES), TPEPICO time-of-flight mass spectroscopy, TPEPICO spectroscopy, and TPEPICO velocity imaging were measured. Therefore, this novel technique can be applied to studies of ionic structure, identification of components in mixture and dissociation dynamics of state-selected ions.

**Key words:** photoelectron-photoion coincidence; velocity imaging; threshold photoelectron; synchrotron radiation

收稿日期: 2010-12-09; 修回日期: 2011-04-22

基金项目: 国家自然科学基金(10979042, 21027005), 国家重点基础研究发展(973)计划(2007CB815204)资助.

作者简介: 唐小锋, 男, 1979年生, 博士生. 研究方向: 化学反应动力学. E-mail: tangxf@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 周晓国, 博士/副教授. E-mail: xzhou@ustc.edu.cn

## 0 引言

作为一种有效制备和研究具有态分辨离子的实验方法,光电子-光离子符合技术(PEPICO)在分子的光电离和光解离等领域具有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>.光电子-光离子符合技术能够同时提供分子激发后生成母体离子的能级布居、生成产物的种类和通道分支比、解离速率、产物的速度和内能分布等信息,对于认识和理解光电离反应、开展具有态分辨的离子解离动力学和离子-分子反应等研究具有重要的意义<sup>[2]</sup>.

光电子-光离子符合技术的基本原理为:分子吸收一个真空紫外(vacuum ultraviolet, VUV)光子后会经常发生光电离或光解离电离事件,光电离产生的光电子和光离子在电离区引出电场的作用下沿相反的方向分别进行飞行.由于电子的质量很轻(仅为离子质量的几千分之一),其飞越一定距离后到达电子探测器的时间一般很短(10~100 ns),相对于离子的飞行时间( $\sim 10 \mu\text{s}$ )来说可以忽略不计;从而可以以电子到达探测器的时刻作为离子飞行时间的计时起点,经过某一确定的时间延迟后与该电子相对应的离子将会到达离子探测器,形成一次符合事件,而与该电子不相关的离子到达离子探测器的时间对于该电子来说是不确定的<sup>[1]</sup>.

自上个世纪 60 年代末 Brehm 等<sup>[4]</sup>第一次提出光电子-光离子符合以来,有很多小组采用该技术来进行实验研究.比较有代表性的工作如 Eland 等<sup>[5]</sup>采用 He(I)原子放电灯作为电离光源,结合半球能量分析器来分析电子的平动能,对很多分子开展了符合实验研究. Stockbauer<sup>[6]</sup>和 Baer 等<sup>[7]</sup>分别采用单色器对连续光源进行分光,仅检测具有零动能的阈值光电子和与其相关的离子,这种方法后来被称为阈值光电子-光离子符合(TPEPICO)技术.与检测各种平动能电子进行符合的光电子-光离子符合技术相比较,仅检测具有零动能电子的阈值光电子-光离子符合技术具有较高的信噪比、收集效率和能量分辨率.与传统的激光光源相比<sup>[8-11]</sup>,同步辐射具有波长范围广和波长连续可调等特点<sup>[12]</sup>,与阈值光电子-光离子符合技术相结合后,使阈值光电子-光离子符合技术获得了更为迅速的发展<sup>[13-21]</sup>.

2009 年,作者所在的研究小组在中国科学技术大学国家同步辐射实验室研制成功了一套阈值光电

子-光离子符合速度成像谱仪<sup>[22]</sup>.第一次在阈值光电子-光离子符合技术中对光电子和光离子同时进行速度成像<sup>[23-24]</sup>控制,提高了阈值光电子和离子的收集效率和能量分辨率.而且,通过在符合速度成像谱仪的电子侧引入排斥型聚焦电场,增加了热电子的发散程度,从而可以进一步降低误符合事件发生的概率.在符合速度成像谱仪的离子侧实现了具有质量选择的符合离子速度成像,可以同时精确测量离子的平动能和角向分布等信息.利用该符合速度成像谱仪,可以开展原子和分子的阈值光电子谱(TPES)、阈值光电子-光离子符合质谱(TPEPICO TOFMS)、阈值光电子-光离子符合光谱(TPEPICO)和阈值光电子-光离子符合速度成像(TPEPICO Imaging)等实验研究.本文在介绍阈值光电子-光离子符合技术的基础上,将具体报道阈值光电子-光离子符合实验的一些结果及其在离子解离动力学等方面的初步应用.

## 1 实验装置

符合实验是在国家同步辐射实验室 U14A 原子分子物理实验站开展的,同步辐射光束线<sup>[25-26]</sup>和阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪<sup>[22, 24, 27]</sup>在以前的文献中已经进行过相关的报道,本文将仅作简单描述.

### 1.1 光束线

振荡器(undulator)发出的近水平线偏振的同步辐射光经一台长度为 6 m 的真空紫外单色仪进行分光,该台单色仪共配备了 370, 740 和 1 250 groove/mm 三块光栅,可以在真空条件下相互切换,分别涵盖了 7.5~22.5 eV, 15~45 eV 和 36~124 eV 的能量范围.本文实验中仅使用 370 groove/mm 的光栅,且单色仪的前、后狭缝宽度为 80  $\mu\text{m}$ ,此时光栅的能量分辨本领( $E/\Delta E$ )约为 2 000.在单色仪与符合速度成像谱仪之间安装有一台气体滤波器<sup>[28]</sup>,根据实验需要的不同光子能量范围,可以分别充以 He, Ne 或 Ar 等惰性气体,以抑制消除光束线中产生的高次谐波.按照已知气体的电离势,实验测量一些原子和分子的阈值光电子谱来对光栅的能量进行校准,结果显示光子能量校准的绝对误差小于 5 meV.

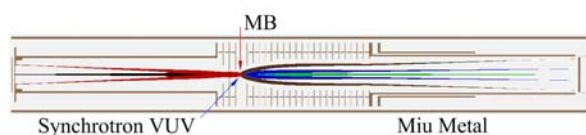
### 1.2 电子和离子双速度聚焦电场

同步辐射光与分子束气体在符合速度成像谱仪的中心垂直相交,分子吸收一个真空紫外光子后发

生光电离过程,产生的光电子和光离子在同一个直流电场的作用下分别沿相反方向飞行. 为提高带电粒子的收集效率和能量分辨率,速度成像谱仪中所有的电极均采用开孔电极,没有粘贴任何栅网,光电离区两侧的电场设计均采用速度成像技术来分别引出电子和离子,以实现  $4\pi$  立体角内带电粒子的收集. 为了获得较为理想的电场条件,实验中采用 SIMION 3D 7.0 软件 (Scientific Instrument Services, Inc) 来设计速度聚焦电场和拟合电子和离子在速度聚焦电场作用下的飞行轨迹. 通过改变电极片的数量、电压比值和孔径大小,实现了电离区内产生的所有阈值光电子均能进入电子飞行管末端直径为 1.0 mm 的小孔,而绝大多数的热电子均聚焦于小孔之外而不被接收探测,具体拟合效果如图 1 所示. 相对于传统的加速型速度聚焦电场,在电子飞行端另外增加了两块电极,在保证所有的零动能电子均能通过飞行管末端的小孔的前提下,在这两块电极上引入排斥电场,增加热电子的发散程度,从而尽可能地减少热电子进入小孔而被接收,保证了阈值光电子的“纯净度”,并减少了由于热电子导

致的阈值光电子-光离子符合过程中的误符合事件几率. 为了提高电子的能量分辨率,光电离区的引出电场的强度应保持在较小的幅度,但过小的电场强度对于离子收集效率来说是不利的. 在兼顾电子能量分辨和离子收集效率的前提下,在电离区选取了一个适当大小的引出电场强度 ( $14 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),并通过增加离子侧的电极片数量,实现离子的软聚焦效果,使得具有一定动能大小的离子均能够速度聚焦于探测器的表面.

在  $14 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  的引出电场作用下,拟合得到的热电子比例和离子速度聚焦情况如表 1 所示. 拟合结果显示,在获得热电子较大抑制的同时,电离区内产生的具有相同速度矢量但初始位置不同的离子全部聚焦于离子飞行管末端探测器表面上的一点,实现了很好的离子速度聚焦效果. 同时,对于空间各向同性分布、平均能为 50 meV 的热电子来说,仅有 2.8% 的热电子会通过电子飞行管末端的小孔,能量更高的热电子通过该小孔的几率更低. 在  $0 \sim 1.0 \text{ eV}$  范围内具有不同平动能的离子均实现了离子速度成像聚焦,其成像的速度分辨率均好于 1%.



There are four electrodes on the left side, and the center black and sideward red lines correspond to threshold electrons and hot electrons with 50 meV kinetic energy, respectively. A total of 21 electrodes are design for ions. The trajectories from center to outside are for the ions with 0 eV (green), 0.1 eV (blue) and 0.8 eV (purple) kinetic energies, respectively.

The extraction electric field in simulation was  $14 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$

图 1 在速度聚焦电场作用下各种不同能量的电子和离子在阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪内的 SIMION 拟合飞行轨迹图

Fig. 1 Geometric diagram of the velocity focusing optics and simulated trajectories for both electrons and ions

### 1.3 阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪

阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪与大多数的激光成像装置类似,整个腔体由束源室和电离室两部分组成,两室之间由一个直径为 0.5 mm 的漏勺(skimmer)相连通,并构成差分真空系统. 为保证电离室内具有较高的比较干净的真空,所有的真空泵全部采用无油泵. 电离室连接有 Leybold 公司真空抽速为  $1\ 550 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  的 T1600 无油分子泵,束源室采用中科科仪公司的抽速为  $1\ 800 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  的 FF-250/1800 无油分子泵,这两个分子泵均采用 Leybold 公司的抽速为  $253 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  的 WA251 罗茨泵作为前级真空泵,在两个罗茨泵的前端接有干泵或机械泵. 在没有进气条件下,束源室和电离室的真空度均好于  $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ . 一个自制的直径为  $30 \mu\text{m}$

表 1 具有不同平动能的热电子和离子在  $14 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  速度聚焦电场作用下的拟合结果

Tab. 1 Simulated results for hot electrons and ions with different kinetic energies, the extraction electric field in velocity map imaging was  $14 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$

| ionization region | hot electron       |           |                   | ion                |           |                         |
|-------------------|--------------------|-----------|-------------------|--------------------|-----------|-------------------------|
|                   | kinetic energy/meV | radius/mm | ratio of electron | kinetic energy/meV | radius/mm | resolution $\Delta v/v$ |
| 1 mm × 4 mm       | 10                 | 5.3       | 6.3%              | 0.1                | 6.4       | 0.5%                    |
|                   | 20                 | 7.3       | 4.4%              | 0.5                | 14.2      | 0.6%                    |
|                   | 30                 | 8.8       | 3.6%              | 0.8                | 17.8      | 0.9%                    |
|                   | 50                 | 11.3      | 2.8%              | 1.0                | 19.8      | 0.9%                    |

的喷嘴用于产生连续超声分子束, 0.5 mm 的漏勺位于喷嘴下游 15 mm 处, 分子束气体经过漏勺准直后进入电离室区域, 在喷嘴下游约 80 mm 处与同步辐射光垂直相交. 当进气时(背景气压为 101.325~202.650 kPa), 束源室的真空度变为  $10^{-3}$  Pa 量级, 电离室的真空度为  $4 \times 10^{-5}$  Pa. 整个谱仪位于 1 mm 厚的  $\mu$  合金筒的屏蔽之中, 所有的电极、飞行管等零部件均采用无磁不锈钢进行加工, 并进行退火去磁处理, 最大程度减小了地磁场和杂散电磁场对实验的影响. 同步辐射 VUV 光斑的位置和大小对实验具有较大的影响, 在符合速度成像谱仪的前端安装有一个尺寸大小为 0.8 mm $\times$ 2 mm 的狭缝, 用以实际控制电离区域的位置和大小.

## 2 实验结果和讨论

利用自制的阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪, 我们开展了一系列原子和分子的阈值光电子-光离子符合实验工作.

### 2.1 阈值光电子谱

由于零动能电子在电离区内的发散程度较小, 因此在速度聚焦电场作用下,  $4\pi$  立体角内所有的电子均能够被收集检测, 从而使得阈值光电子谱具有较高的电子收集效率和能量分辨. 此外, 阈值光电子谱中经常会有自电离共振增强效应带来的贡献, 因此它还可以用来分析一些 Franck-Condon 因子较小的体系的能级结构<sup>[1, 29]</sup>.

以 5% Ne/He 混合气体作为样品, 背景气压为 101.325 kPa, 光栅步长为 2 meV 时, 测量得到的位于 21.51~21.71 eV 光子能量范围内的阈值光电子谱如图 2 所示. 图 2 中光子能量为 21.565 eV 和

21.661 eV 处出现了两个阈值光电子峰, 这两个峰的能量位置和相对强度与前人的结果<sup>[30]</sup>均符合得很好, 分别对应于  $\text{Ne}^+$  离子的  $^2P_{3/2}$  和  $^2P_{1/2}$  电子态能级. 惰性气体的离子的  $^2P_{3/2}$  和  $^2P_{1/2}$  能级之间存在有很多的中性原子的 Rydberg 态结构, 这些原子的高激发态很不稳定, 经常会发生自电离现象跃迁到离子能级, 并同时产生具有一定能量的热电子. 这些热电子会在阈值光电子谱中产生假的光谱结构. 然而, 在图 2 中  $\text{Ne}^+$  离子的  $^2P_{3/2}$  和  $^2P_{1/2}$  能级之间并没有出现多余的热电子谱峰结构, 这也证实了我们的设计(热电子被大幅削弱). 阈值光电子谱中  $\text{Ne}^+$  离子的  $^2P_{3/2}$  峰的半高全宽为 11 meV, 与在当前光子能量处光栅的能量分辨相当( $E/\Delta E \approx 2000$ ), 即阈值光电子谱的能量分辨主要取决于光栅<sup>[22]</sup>.

实验测量得到的  $\text{N}_2\text{O}$  分子的阈值光电子谱如图 3 所示, 在光子能量 16.2~17.0 eV 范围内存在有很多明显的电子谱峰, 它们对应于  $\text{N}_2\text{O}^+$  离子  $A^2\Sigma^+$  电子态的各个振动结构. 在前人工作的基础上, 我们对图 3 中的各个谱峰进行了标定, 具体结果如表 2 所示<sup>[31-33]</sup>.  $\text{N}_2\text{O}^+(A^2\Sigma^+)$  离子的 (0,0,0) 振动能级具有最大的强度分布, (1,0,0) 振动能级也具有较高的激发布居, 其余可以辨别出来的振动激发还有 (0,0,1), (2,0,0), (1,0,1) 和 (3,0,0) 能级, 其中 ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) 分别对应于  $\text{N}_2\text{O}^+(A^2\Sigma^+)$  离子的对称伸缩、弯曲和反对称伸缩振动模式<sup>[32]</sup>. 各个振动谱峰的能量位置和相对强度与前人的结果均符合得很好, 能量位置之间的差异位于光栅校准的误差范围之内. 实验结果显示  $\text{N}_2\text{O}^+$  离子  $A^2\Sigma^+$  电子态的振动模激发主要局限于  $\nu_1$  对称伸缩振动和  $\nu_3$  反对称伸缩振动, 而  $\nu_2$  弯曲振动基本上没有激发, 由此

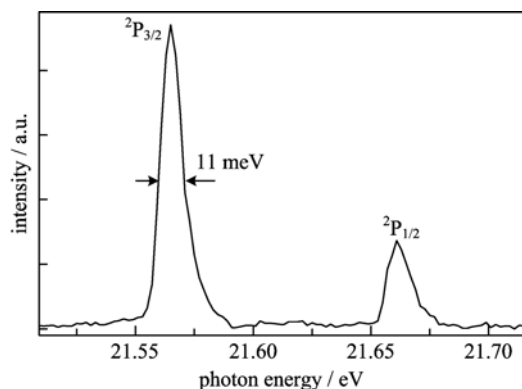


图 2 Ne 原子的阈值光电子谱(21.51~21.71 eV)

Fig. 2 Threshold photoelectron spectrum of Ne in the energy range of 21.51~21.71 eV

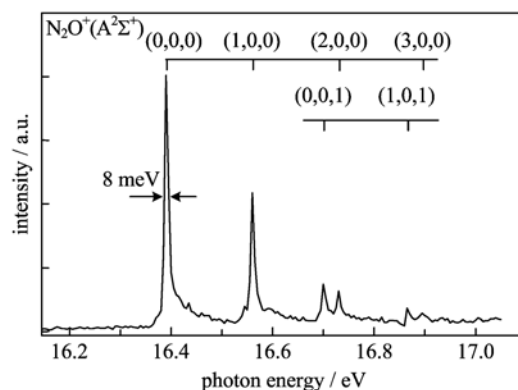


图 3  $\text{N}_2\text{O}$  分子的阈值光电子谱(16.2~17.0 eV)

Fig. 3 Threshold photoelectron spectrum of nitrous oxide in the energy range of 16.2~17.0 eV

表 2  $\text{N}_2\text{O}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$  阈值光电子谱的标定Tab. 2 Assignment and ionization energy of the threshold photoelectron spectrum of  $\text{N}_2\text{O}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$ 

| ionization energy/eV |                   |                      |                  | assignment   |
|----------------------|-------------------|----------------------|------------------|--|
| TPES <sup>a</sup>    | TPES <sup>b</sup> | PFI-PES <sup>c</sup> | HeI <sup>d</sup> |  |
| 16.390               | 16.391            | 16.3905              | 16.40            | $(0,0,0)\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow (0,0,0)\text{X}^1\Sigma^+$ |
| 16.560               | 16.560            | 16.5574              | 16.56            | $(1,0,0)\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow (0,0,0)\text{X}^1\Sigma^+$ |
| 16.700               | 16.698            | 16.6943              | 16.66            | $(0,0,1)\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow (0,0,0)\text{X}^1\Sigma^+$ |
| 16.730               | 16.728            | 16.7221              | 16.73            | $(2,0,0)\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow (0,0,0)\text{X}^1\Sigma^+$ |
| 16.865               | 16.864            | 16.8575              |                  | $(1,0,1)\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow (0,0,0)\text{X}^1\Sigma^+$ |
| 16.895               | 16.892            | 16.8861              |                  | $(3,0,0)\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow (0,0,0)\text{X}^1\Sigma^+$ |

【注】<sup>a</sup> present work. <sup>b</sup> reference [31]. <sup>c</sup> reference[32]. <sup>d</sup> reference [33]

可见  $\text{N}_2\text{O}^+$  离子  $\text{A}^2\Sigma^+$  电子态具有线性结构<sup>[32]</sup>. 根据阈值光电子谱中各个峰的能量位置, 还可以获得离子的振动频率等基本参数.

## 2.2 阈值光电子-光离子符合质谱

以收集到的阈值光电子信号为时间起点触发计数器 P7888 卡 (FAST Comtec, Germany), P7888 卡开始计时并接收一定时间范围内的所有离子信号, 从而获得阈值光电子-光离子符合质谱, 这种模式一般称为单起始-多停止 (single-start/multiple-stop, SM) 符合<sup>[18]</sup>. 进而通过拟合符合质谱中母体离子的质谱峰形, 可以获知分子束的冷却情况<sup>[27]</sup>; 比较碎片离子和母体离子的质谱峰宽和线形, 可以获得解离过程中释放的平动能和解离寿命等动力学信息<sup>[2,7,14]</sup>; 比较各离子谱峰的面积, 可以获知各个解离产物的通道分支比和 Breakdown 曲线, 并通过拟合 Breakdown 曲线可以精确获得离子的解离键能等基本信息<sup>[14]</sup>.

固定光子能量位于  $\text{Ne}^+$  离子的  $^3\text{P}_{3/2}$  共振态位置,  $h\nu=21.565\text{ eV}$  时, 测量得到的  $\text{Ne}^+$  离子的阈值光电子-光离子符合质谱如图 4 所示. 在飞行时间为  $9.07\ \mu\text{s}$  和  $9.52\ \mu\text{s}$  处出现了两个质谱峰, 它们的质荷比 ( $M/Z$ ) 分别为 20 和 22, 对应于 Ne 的两个同位素, 这两个质谱峰的相对强度与 Ne 的两个同位素的自然丰度的比值完全相同.

当激发能超过分子离子解离限时, 分子离子常发生解离. 如在  $21.722\text{ eV}$  处,  $\text{NO}^+(\text{c}^3\Pi, v^+=0)$  离子会完全解离产生  $\text{N}^+(\text{c}^3\text{P}) + \text{O}(\text{c}^3\text{P})$  碎片产物<sup>[27,34]</sup>, 相应的阈值光电子-光离子符合质谱如图 5 所示. 在飞行时间为  $11.4\ \mu\text{s}$  和  $7.7\ \mu\text{s}$  处出现了两个质谱峰, 它们分别对应于  $\text{NO}^+$  母体离子和  $\text{N}^+$  碎片离子.  $\text{NO}^+$  母体离子峰的半高全宽为  $15\text{ ns}$ , 其信号强度仅为  $\text{N}^+$  碎片离子强度的  $1\%$ , 它来源于

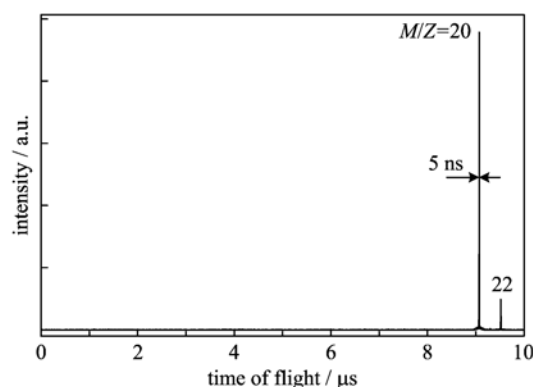


图 4 光子能量位于  $h\nu=21.565\text{ eV}$ ,  $\text{Ne}^+$  离子的阈值光电子-光离子符合质谱

Fig. 4 Threshold photoelectron-photoion coincidence time-of-flight mass spectrum of Ne isotopes at the photon energy of  $21.565\text{ eV}$

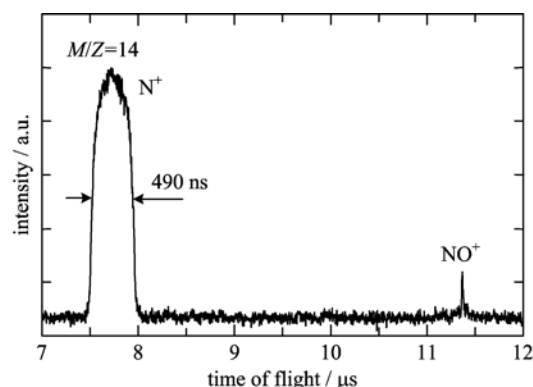


图 5 光子能量位于  $\text{NO}^+(\text{c}^3\Pi, v^+=0)$  能级,  $h\nu=21.722\text{ eV}$  时, 所对应的阈值光电子-光离子符合质谱<sup>[27]</sup>

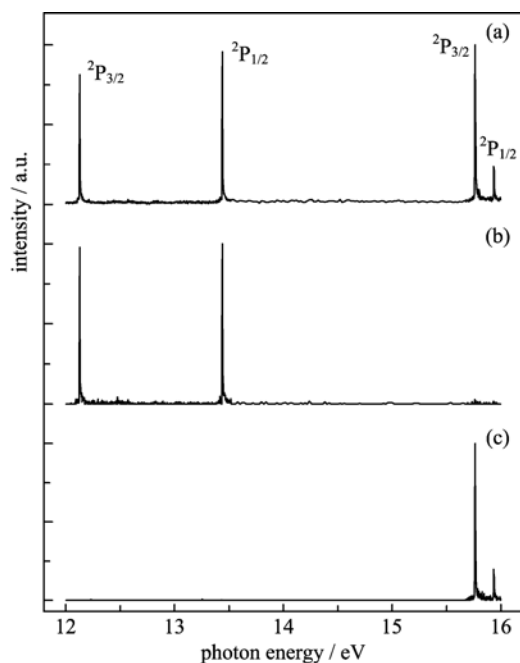
Fig. 5 Threshold photoelectron-photoion coincidence time-of-flight mass spectrum from NO molecule, photon energy at  $21.722\text{ eV}$ , corresponding to the  $\text{NO}^+(\text{c}^3\Pi, v^+=0)$  state<sup>[27]</sup>

实验中误符合事件的影响.  $N^+$  碎片离子具有 490 ns 的峰宽, 远远大于  $NO^+$  母体离子的宽度, 这是由于光解离电离过程中释放的平动能造成的. 释放的平动能越大, 碎片离子质谱峰的加宽越明显. 通过拟合质谱峰的加宽, 实验上可以测得  $NO^+$  ( $c^3\Pi, v^+=0$ ) 离子解离过程中释放的总平动能为 0.717 eV, 与理论预测值 0.691 eV 之间的误差小于 4%<sup>[27]</sup>.

### 2.3 阈值光电子-光离子符合光谱

改变光子能量, 扫描阈值光电子-光离子符合质谱中离子峰的信号强度随光子能量的变化, 可以获得与该离子相对应的阈值光电子-光离子符合光谱.

体积百分比均为 5% 的 Xe 和 Ar 混合稀释在 Ne 气体中, 总的背景气压为 101.325 kPa 时, 实验得到的阈值光电子谱如图 6(a) 所示<sup>[27]</sup>. 在图 6(a) 中 12.0~16.0 eV 能量范围内出现了四个阈值光电子峰, 它们的能量位置分别位于  $Xe^+$  和  $Ar^+$  的  $^2P_{3/2}$  和  $^2P_{1/2}$  电子态能级处, 而相应的  $Xe^+$  和  $Ar^+$  离子的



(a) Threshold photoelectron spectrum for the mixtural gases.  
(b) Threshold photoelectron-photoion coincidence spectrum for the  $Xe^+$  ( $M/Z=129$ ) ion.  
(c) Threshold photoelectron-photoion coincidence spectrum for the  $Ar^+$  ( $M/Z=40$ ) ion

图 6 Xe/Ar/Ne 混合气体的阈值光电子谱和阈值光电子-光离子符合光谱<sup>[27]</sup>

Fig. 6 Spectra for Xe/Ar/Ne mixtural gases<sup>[27]</sup>

阈值光电子-光离子符合光谱如图 6(b) 和图 6(c) 所示. 显然, 混合物的阈值光电子谱相当于各组分分子的符合光谱的叠加, 各共振峰的形状、位置和相对强度与纯组分完全相同. 同样, 各组分光谱的相对强度即为组分的浓度比(扣除吸收截面的影响). 由此, 阈值光电子-光离子符合光谱技术具有质量选择性的特点, 可以用于混合物组分的鉴别, 这将为未来的团簇和混合物分子等体系的实验研究提供重要的帮助.

### 2.4 阈值光电子-光离子符合速度成像

以阈值光电子信号触发脉冲发生器, 在离子端探测器 MCP(Burle, 有效直径 40mm) 的前端施加一个脉冲高压, 形成质量门(mass gate)<sup>[23]</sup>, 用以选择与该阈值光电子相对应的离子信号. 具有一定动能的离子撞击 MCP 后会发射出大量的电子, 该电子接着撞击荧光屏(P20, Burle)发出荧光, 被 CCD 相机(DU934N-BV, Andor)所接收, 记录荧光的强度和位置可以反映出离子的信号大小和空间分布(速率分布和角度分布), 获得阈值光电子-光离子符合速度成像图. 质量门相对于阈值光电子的延时由符合离子的飞行时间决定, 质量门的宽度取决于符合离子的平动能大小和能量分辨率. 根据质量门的不同宽度和实际需要, 阈值光电子-光离子符合速度成像可以对符合离子进行二维速度成像<sup>[23]</sup>或三维时间切片成像<sup>[35]</sup>. 相对于采用离子质谱技术的阈值光电子-光离子符合实验<sup>[14-15, 19-20]</sup>来说, 符合速度成像不仅可以提高离子的收集效率和能量分辨率, 而且能够同时获得离子的能量分布和角向分布等信息, 更加有利于开展具有态选择的离子解离动力学研究.

光子能量位于 21.565 eV 时, 光电离 5% Ne/He 气体后产生的  $^{20}Ne^+$  ( $^2P_{3/2}$ ) 离子的阈值光电子-光离子符合速度成像图如图 7(a) 所示. 实验中符合成像采用的质量门宽度为 80 ns. 由于  $^{20}Ne^+$  ( $^2P_{3/2}$ ) 离子的质谱峰宽度仅为 5 ns, 因此图 7(a) 为一张二维速度成像图.  $^{20}Ne^+$  ( $^2P_{3/2}$ ) 离子是由原子阈值光电离直接产生的, 离子没有平动能分布, 它的图像在荧光屏上表现为一个很小的光斑. 在图 7(a) 中, 同步辐射光沿着 Y 轴方向传播,  $^{20}Ne^+$  ( $^2P_{3/2}$ ) 离子的图像在该方向的宽度为 6 个像素(半高全宽). 实验中采用连续超声分子束进样, 分子束的传播方向沿 X 轴方向, 垂直于同步辐射光, 分子束的速度分布将会导致离子图像在该方向上的宽度加宽. 如图 7

(a)中放大部分所示, $^{20}\text{Ne}^+(^2\text{P}_{3/2})$ 离子的像在分子束方向上的宽度明显较宽,具有 19 个像素(半高全宽). 通过优化超声分子束,分子束对离子图像的影响可以有所减小.

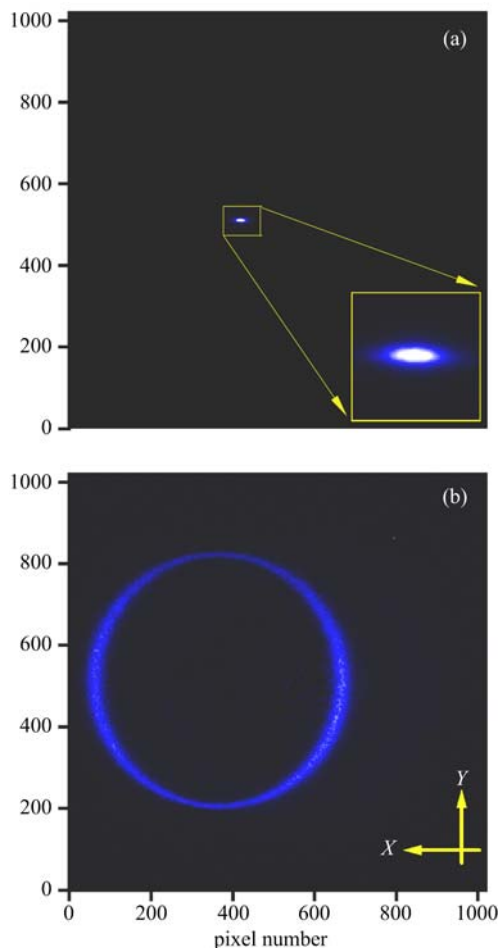


图 7 (a)光子能量位于 21.565 eV 时获得的  $\text{Ne}^+$  离子的二维阈值光电子-光离子符合速度成像图.

(b)光子能量位于 21.722 eV,即  $\text{NO}^+(c^3\Pi, v^+=0)$  能级位置时解离产生的  $\text{N}^+$  离子的阈值光电子-光离子符合三维切片图像

Fig. 7 (a) Threshold photoelectron-photoion coincidence velocity image of  $\text{Ne}^+$ ,  $h\nu = 21.565$  eV.  
(b) Threshold photoelectron-photoion coincidence time-sliced image of  $\text{N}^+$  fragment ion dissociated from energy-selected  $\text{NO}^+(c^3\Pi, v^+=0)$  ion,  $h\nu = 21.722$  eV

固定光子能量于 21.722 eV,电离解离 NO 气体(10%稀释于 He)时,实验获得的  $\text{N}^+(^3\text{P})$  碎片的阈值光电子-光离子符合三维时间切片速度成像如图 7(b)所示. 图中分子束的传播沿 X 轴方向,并相互垂直于同步辐射光(Y 轴)和符合成像谱仪对称轴线的方向. 在图 7(b)中有一个具有较大直径的圆

环,表明在 NO 的光解离电离过程中生成的  $\text{N}^+$  碎片离子伴随有较大的平动能分布. 以  $\text{N}^+$  碎片离子圆环的中心进行角向积分,并根据动量守恒和能量守恒,可以得到  $\text{NO}^+(c^3\Pi, v^+=0)$  离子解离生成  $\text{N}^+(^3\text{P})+\text{O}(^3\text{P})$  碎片的过程中释放的总的平动能大小为 0.688 eV,与理论预测值 0.691 eV 之间的相对误差小于 0.4%,远远小于质谱拟合得到的平动能误差 4%. 由此可见,在平动能测量方面,符合速度成像比拟和质谱峰形的方法具有更高的精度. 同时,以  $\text{N}^+$  碎片离子圆环的中心进行径向积分,能够获得  $\text{N}^+$  碎片离子的角向分布,从而可以进一步对离子的解离对称性、解离寿命和解离动力学等进行讨论.

### 3 结论

在合肥国家同步辐射实验室原子分子物理实验站,利用最近研制成功的阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪,我们开展了一些原子和分子的阈值光电子谱、阈值光电子-光离子符合质谱、阈值光电子-光离子符合光谱和阈值光电子-光离子符合速度成像等实验研究. 这些实验结果表明,阈值光电子-光离子符合速度成像技术继承和发展了阈值光电子-光离子符合技术,并具有一些自己鲜明的特点:①热电子得到了更多地抑制,获得了更加纯净的阈值光电子谱. 阈值光电子谱具有较高的收集效率和能量分辨率,能够精确测量得到分子的电离势,获得分子离子的电子振动态结构和振动频率等参数. ②阈值光电子-光离子符合质谱具有较高的质量分辨本领. 通过阈值光电子-光离子符合质谱实验,可以获知分子光电离或解离电离后生成产物的种类,各种产物的通道分支比, Breakdown 曲线和离子解离速率等信息. ③具有质量选择性的阈值光电子-光离子符合光谱能够获知分子光电离或光解离电离反应随光子能量的变化情况,获知碎片离子的出现势,还可以用来测量混合物中各个组成分子的电离能和电子振动光谱等. ④阈值光电子-光离子符合速度成像具有较高的能量分辨,可以同时精确获得离子的平动能和角向分布等信息,适合于离子的结合能精确测量以及开展具有态选择性的离子解离动力学等方面的研究.

#### 参考文献 (References)

[1] Baer T. Gas Phase Ion Chemistry: Vol 1 [M]. New



- York; Academic Press, 1979; 153-197.
- [ 2 ] Baer T, Hase W L. Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments [M]. New York; Oxford University Press, 1996; 2-16.
- [ 3 ] Ng C Y. Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters [M]. Singapore: World Scientific, 1991; 169-258.
- [ 4 ] Brehm B, Puttkamer E V. Koinzidenzmessung von photoionen und photoelektronen bei methan [J]. Zeitschrift fur Naturforschung, 1967, 22A: 8-10.
- [ 5 ] Eland J H D. Photoelectron-photoion coincidence spectroscopy: I. Basic principles and theory [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1972, 8: 143-151.
- [ 6 ] Stockbauer R. Threshold electron-photoion coincidence mass-spectrometric study of CH<sub>4</sub>, CD<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> [J]. Journal of Chemical Physics, 1973, 58: 3 800-3 815.
- [ 7 ] Werner A S, Baer T. Absolute unimolecular decay-rates of ebergy selected C<sub>4</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> metastable ions [J]. Journal of Chemical Physics, 1975, 62: 2 900-2 910.
- [ 8 ] Wang Q Q, Wu D, Zhang D D, et al. Ionization and dissociation processes of pyrrolidine in intense femtosecond laser field [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 11 805-11 815.
- [ 9 ] Wu Z F, Wu C Y, Liu X R, et al. Double ionization of nitrogen from multiple orbitals [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114: 6 751-6 756.
- [ 10 ] Vredenberg A, Roeterdink W G, Janssen M H M. A photoelectron-photoion coincidence imaging apparatus for femtosecond time-resolved molecular dynamics with electron time-of-flight resolution of  $\tau=18$  ps and energy resolution  $\Delta E/E=3.5\%$  [J]. Review of Scientific Instruments, 2008, 79: 063108-9; doi: 10.1063/1.2949142.
- [ 11 ] Davies J A, LeClaire J E, Continetti R E, et al. Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging studies of dissociation dynamics [J]. Journal of Chemical Physics, 1999, 111: 1-4.
- [ 12 ] Qi Fei. Synchrotron radiation VUV single-photon ionization technique and its applications [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2007, 37: 414-425.  
齐飞. 同步辐射真空紫外单光子电离技术及其应用 [J]. 中国科学技术大学学报, 2007, 37: 414-425.
- [ 13 ] Baer T, Li Y. Threshold photoelectron spectroscopy with velocity focusing: An ideal match for coincidence studies [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2002, 219: 381-389.
- [ 14 ] Sztaray B, Baer T. Suppression of hot electrons in threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy using velocity focusing optics [J]. Review of Scientific Instruments, 2003, 74: 3 763-3 768.
- [ 15 ] Jarvis G K, Weitzel K M, Malow M, et al. High-resolution pulsed field ionization photoelectron-photoion coincidence spectroscopy using synchrotron radiation [J]. Review of Scientific Instruments, 1999, 70: 3 892-3 906.
- [ 16 ] Jarvis G K, Song Y, Ng C Y. High resolution pulsed field ionization photoelectron spectroscopy using multibunch synchrotron radiation; Time-of-flight selection scheme [J]. Review of Scientific Instruments, 1999, 70: 2 615-2 621.
- [ 17 ] Parkes M A, Ali S, Tuckett R P, et al. Selected ion flow tube cation-molecule reaction studies and threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy of cyclic-C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9: 5 222-5 231.
- [ 18 ] Bodi A, Sztaray B, Baer T, et al. Data acquisition schemes for continuous two-particle time-of-flight coincidence experiments [J]. Review of Scientific Instruments, 2007, 78: 084102; doi: 10.1063/1.2776012.
- [ 19 ] Bodi A, Johnson M, Gerber T, et al. Imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy with velocity focusing electron optics [J]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80: 034101; doi: 10.1063/1.3082016.
- [ 20 ] Garcia G A, Soldi-Lose H, Nahon L. A versatile electron-ion coincidence spectrometer for photoelectron momentum imaging and threshold spectroscopy on mass selected ions using synchrotron radiation [J]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80: 023102; doi:10.1063/1.3079331.
- [ 21 ] Chiang S Y, Ma C I. Fragmentation of vibrationally selected N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> in state C<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> from measurements of threshold photoelectron photoion coincidence [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104: 1 991-1 996.
- [ 22 ] 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]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80: 113101; doi:10.1063/1.3250872.
- [ 23 ] Eppink A, Parker D H. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen [J]. Review of Scientific Instruments, 1997, 68: 3 477-3 484.
- [ 24 ] Tang X F, Zhou X G, Niu M L, et al. NO<sup>+</sup> formation



- pathways in dissociation of  $N_2O^+$  ions at the  $C^2\Sigma^+$  state revealed from threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 134: 054312; doi: 10.1063/1.3549130.
- [25] 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]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2006, 13: 415-420.
- [26] 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: 922-925.  
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: 922-925.
- [27] Tang Xiaofeng, Niu Mingli, Zhou Xiaoguo, et al. Spectroscopic studies of molecular ions and their dissociation dynamics by the threshold photoelectron-photoion coincidence [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59: 6 944-6 951.  
唐小锋, 牛铭理, 周晓国, 等. 基于阈值光电子-光离子符合技术的分子离子光谱和解离动力学研究[J]. *物理学报*, 2010, 59: 6 944-6 951.
- [28] Zhang Taichang, Zhu Aiguo, 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: 582-585.  
张泰昌, 朱爱国, 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: 582-585.
- [29] Morioka Y. Photoionization and photodetachment: Part I [M]. Singapore: World Scientific, 1999: 347-393.
- [30] Evans M, Ng C Y, Hsu C W, et al. A high resolution energy-selected kinetic energy release study of the process  $SF_6 + h\nu \rightarrow SF_5^+ + F + e^-$ : Heat of formation of  $SF_5^+$  [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106: 978-981.
- [31] Frey R, Gotchev B, Peatman W B, et al. Selected fluorescence and dissociation lifetimes of  $N_2O^+$  in its  $A(^2\Sigma^+)$ , 000 and 100 states [J]. *Chemical Physics Letters*, 1978, 54: 411-414.
- [32] Chen W W, Liu J B, Ng C Y. Vacuum ultraviolet pulsed field ionization-photoelectron study for  $N_2O^+$  in the energy range of 16.3 ~ 21.0 eV [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107: 8 086-8 091.
- [33] Eland J H D. Predissociation of  $N_2O^+$  and  $COS^+$  ions studied by photoelectron-photoion coincidence spectroscopy [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1973, 12: 389-395.
- [34] Sun J D, Shan X B, Liu F Y, et al. Threshold photoelectron-photoion coincidence imaging study of dissociation dynamics of  $NO^+$  at  $c^3\Pi(v'=0)$  state [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2010, 23: 509-512.
- [35] Townsend D, Miniti M P, Suits A G. Direct current slice imaging [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2003, 74: 2 530-2 539.