



量子态选择的分子离子解离动力学: 阈值光电子-光离子符合成像技术的应用

周晓国^①, 唐小锋^{①②}, 刘世林^{①*}, 盛六四^②

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, 合肥 230026

② 同步辐射国家实验室; 中国科学技术大学, 合肥 230029

*通讯作者, E-mail: slliu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2013-07-15; 接受日期: 2013-08-27

doi: 10.1360/N032013-00014

摘要 阈值光电子-光离子符合速度成像技术通过对光电子和符合的光离子同时进行速度聚焦控制, 大幅提高了电子和离子的收集效率和离子平动能分辨率, 成为开展气相分子光电离和光电离-解离动力学研究的有效工具. 利用该技术, 我们精确地测量了分子的电离能、离子出现势等重要参数, 并且开展了若干具有量子态或内能选择的离子解离动力学研究, 描绘了相关势能面存在浅势阱等重要动力学特征, 讨论了不同振动态和电子态的激发对解离机理和产物通道的重要影响.

关键词

符合
离子速度成像
阈值光电子
光电离
光解离

1 引言

分子(或离子)激发态结构和动力学是分子物理和物理化学领域的基本问题, 对这些问题的深入研究不仅可帮助回答相关领域的根本性问题, 而且可为了解大气污染的产生机制、新材料的制备及表征、量子信息技术等提供重要的线索. 在过去的几十年中, 气相条件下的中性分子反应动力学研究取得了令人瞩目的发展, 随着新实验技术和方法的不断产生、发展, 以及高精度量子化学计算方法的完善, 通过实验与理论的有机结合, 对许多分子体系的反应动力学有了详细的认识, 并继续向更深入、细致的方向发展^[1].

相对于中性分子的深入研究, 离子的相关动力学研究远不充分. 由于光或高能量粒子的碰撞会导致分子电离甚至发生电离-解离, 产生的带电碎片和自由基不仅会诱导和参与下一步的复杂多样化学物理过程, 而且其能态分布对反应的趋向和产物分布起

决定性作用. 因此, 量子态选择的分子离子解离动力学一直以来是化学反应动力学研究的重要内容之一. 事实上, 围绕分子光电离及电离-解离过程的研究, 不仅可以获得如电离能和化学键能等基本数据, 还可确定解离碎片的能态分布. 以著名的分子数据库-美国国家标准局官方网站 <http://www.nist.gov> 为例, 尽管其是公认的世界收集分子电离能(ionization energy, IE)、解离能(dissociation energy, 0 K, D_0)、化学键能(bond energy, BE)和光吸收截面等数据量最大、覆盖面最广的数据库, 但仔细检索不难发现, 许多分子的电离能和化学键能数据仍然空缺或不够精确. 例如, 氯乙烯分子的生成焓 $\Delta_f H_{298}$ 覆盖 21.0~38.1 kJ/mol^[2]. 如此大的数值差异使得定量分析化学家无法选择使用. 因此, 在实验上如何精确测量分子的电离能和解离能, 如何理解和认识分子的电离和解离机理等, 均为分子反应动力学研究的根本内容.

分子离子解离动力学的研究之所以匮乏, 主要源于早期的实验测量中电离技术(如电子碰撞、放电

等)的限制. 由于其远不能满足量子态分辨的离子光解离动力学的需要, 因此无法为化学、材料、天文、能源、化工、航天航空和军事等诸多学科的分子离子数据库提供精确的基本数据(如解离能、碎片通道分支比、碎片内能和平动能分布等). 20 世纪 90 年代以来, 共振增强多光子电离(resonance enhanced multiphoton ionization, REMPI)技术的应用使得可以制备具有量子态选择特征的分子离子并进一步开展研究^[3-5], 然而, 由于需要长寿命的 Rydberg 态作为共振能级, 该技术缺乏普遍适用性. 近年来, 随着真空紫外光源的发展和广泛应用, 基于波长可调谐的同步辐射真空紫外光激发和电离的实验技术也在不断进步, 特别是光电子-离子符合技术(photoelectron photoion coincidence, PEPICO)^[6]成为目前被普遍认可的精确测量分子电离能和研究量子态分辨的分子离子解离动力学的实验方法. 相对传统的光电子能谱或光电离效率谱, 该符合测量过程能够同时检测单次电离事件所产生的光电子和光离子, 因此, 能更全面地反映分子的电离和解离过程. 实际测量中, 常采用两类不同的实验方案: (1) 固定电离光波长, 通过对不同能量的光电子和与该电子对应的正离子进行符合测量, 从而得到分子的电离能和解离能, 这种早期的实验方法符合事件测量几率较高, 但能量分辨率很低; (2) 所谓的阈值光电子-离子符合技术(TPEPICO), 即电离光波长在分子的某个电离阈附近扫描, 通过选择性地检测具有零动能的阈值光电子, 并和与之对应的正离子(或碎片正离子)进行符合测量, 从而精确得到分子的电离能和离子解离限, 进而可以开展具有量子态选择的离子光解离动力学研究, 这种方法能够有效提高能量分辨率及离子和电子的收集效率^[7].

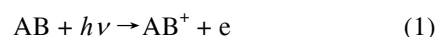
最近, 本课题组在阈值光电子-光离子符合质谱的基础上, 引入最新发展的离子速度成像技术, 对光电子和光离子同时进行速度成像, 并通过符合比对测量, 大幅提高了离子的探测灵敏度和能量分辨率, 创新发展了新的阈值光电子-光离子符合成像技术(TPEPICO + imaging)^[8], 并开展了若干标志性分子离子体系的实验测量^[9-13]. 鉴于这种技术在解离动力学研究中的突出优势, 瑞士光源(Swiss light source)^[14]和法国 Soleil 同步辐射光源^[15]也相继开发了类似的测量装置.

2 光电子-光离子符合成像技术

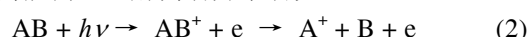
2.1 符合测量的基本原理

分子吸收 1 个真空紫外光子后, 常会发生光电离或光解离-电离现象. 围绕这两种过程, 可以精确地测量电离能、解离能(化学键能), 以及开展量子态选择的离子解离动力学研究.

电离能测量:



解离能测量、解离动力学研究:



在电离-解离过程中, 体系总能量守恒, 即

$$E_{AB^+} = E_{AB} + h\nu - IE_a(AB) - E_{cl} \quad (3)$$

式中, E_{AB} 为中性分子内能(在分子束条件下一般可忽略), $IE_a(AB)$ 为分子绝热电离能, E_{AB^+} 为分子离子的内能(忽略电子对分子离子的反冲动能), E_{cl} 为光电子的平动能. 如图 1 所示, 通过测量光电子的平动能, 可以获得同一电离事件中产生的离子内能. 换言之, 同一光电离事件中光电子的平动能与对应离子内能间具有一一对应关系, 这也是光电子能谱的基本原理. 然而, 在发生光电离-解离过程中, 仅测量光电子的平动能不足以预知碎片离子的内能和平动能分布, 如下式所示:

$$E_{in}(A^+) + E_{in}(B) + E_t = E_{AB} + h\nu - IE_a(AB) - E_{cl} - D_0(AB^+) \quad (4)$$

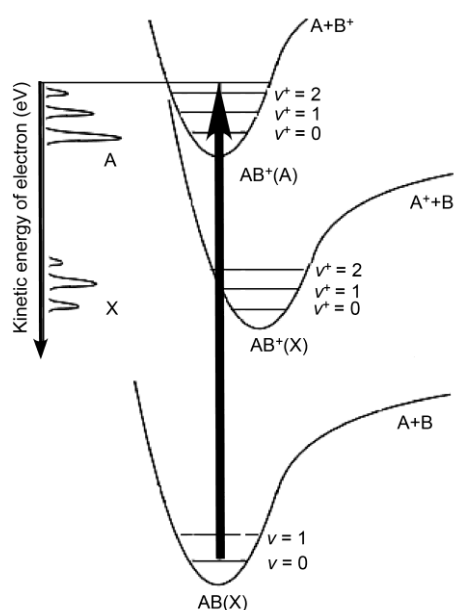


图 1 光电离过程的电子-离子能量相关图

式中, E_{in} 为碎片内能, E_t 为碎片总平动能 ($E_t = E_t(A^+) + E_t(B)$), $D_0(AB^+)$ 为分子离子解离能. 考虑到解离过程中动量守恒, 仅需测量碎片离子 A^+ 的平动能即可推知碎片总平动能分布 E_t . 因此, 在光电子-光离子符合测量(图 2)中, 实现单一电离事件的甄别是其核心内容.

考虑到电子的质量很轻, 在电离区电场的推动下飞到到达探测器的时间一般仅几十纳秒, 相对于质量重的离子的飞行时间 ($\approx 10 \mu\text{s}$) 可忽略不计. 因此, 实验中常采用时间符合的方法实现单一电离事件的甄别^[16], 即来源于同一光电离事件的电子和离子之间的飞行时间差为固定值(碎片离子与光电子之间同样具有固定的时间差). 具体测量过程中, 采用相同的直流电场, 引导电子和离子沿反方向飞行, 分别经过一定距离后到达各自探测器. 以电子到达探测器的时刻作为离子飞行时间的计时起点(start), 经过某一固定时间后与其相对应的离子将会到达离子探测器(stop), 形成一次符合事件. 根据不同质量的离子经相同飞行距离后到达离子探测器的时间不同, 可以清楚地判别离子质量.

2.2 符合技术的发展和特征

自 20 世纪 60 年代末 Brehm 等^[17]首次开展了光电子-光离子符合实验以来, 光电子-光离子符合技术获得了快速发展. 早期实验主要采用光子能量固定的光源作为电离源, 如 He I 和 He II 原子线放电灯, 通过能量分析器来检测和分析具有不同平动能的电子, 利用 PEPICO 技术研究分子的光电离-解离动力学^[18]. 鉴于 PEPICO 实验中电子的收集效率和能量分辨率均较低(约几十 meV), 后逐渐改用光子能量可调的光源作为电离源, 如较高气压的 H_2 分子放电灯和同步辐射真空紫外光源, 并且仅检测和收集平动能

为零或接近于零的电子, 进而测量与其符合的离子, 即 TPEPICO 技术^[19].

显然, 在 TPEPICO 测量实验中, 阈值光电子的收集效率和能量分辨是最重要的技术标尺. 一般地, 为了提高光电子的能量分辨, 电离区的引出电场强度应较小, 然而过小的引出场对于符合离子的收集非常不利. 因此, 在适当降低引出电场强度的同时, 先后发展了多种阈值光电子的测量方法. 最早采用一组具有较长长度、小直径的平行管来收集阈值光电子, 在平行于管轴线且强度很小的均匀电场作用下, 仅阈值光电子和少量富能电子可顺利通过小孔管被探测器接收^[20, 21]. 之后, Hall 等^[22]将渗透场 (penetrating field) 技术运用于阈值光电子的分析, 获得了更高的电子能量分辨; Hatherly 等^[23]通过半球能量分析器提高了阈值光电子的能量分辨; Ng 等^[24]则利用美国先进光源 (advanced light source) 特有的时间结构, 根据具有不同平动能的电子飞行时间略有不同来甄别零动能电子, 取得了较高的能量分辨. 2003 年, Baer 等^[25]首次将离子速度成像技术引入符合测量的电子收集过程中, 并在电子探测器 (MCP) 前置入面具小孔 (图 3). 这样, 在经历一定的飞行距离后, 富能电子由于具有较大的角向发散, 绝大多数无法通过小孔, 从而高效地区分阈值光电子和富能电子. 考虑到初始速度沿飞行轴线方向的富能电子依然会穿过小孔而被误认为阈值光电子, Baer 等^[7]通过检测面具上小孔外围环的电子信号, 进行后期数据补偿处理, 进而优化阈值光电子光谱. 这种方式明显提高了阈值光电子的收集效率, 其修正后的阈值光电子谱的能量分辨也较好. 近年来, 法国 Soleil 同步辐射实验室^[26]和瑞士光源^[27]的研究人员则通过优化光电子的速度聚焦电场, 进一步获得了高分辨率的电子图像和阈值光电子谱.

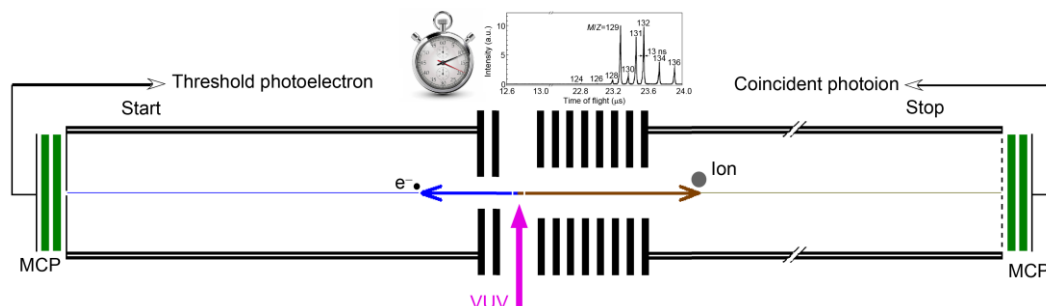


图 2 电子-离子符合测量示意图

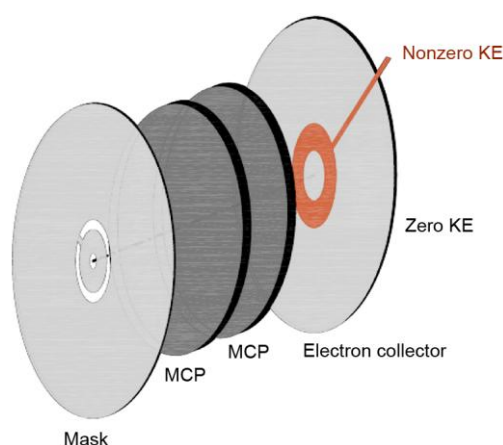


图3 带面具的光电子检测器示意图

然而,在这些符合测量中,分子离子及碎片的测量依然采用传统的线性或反射式飞行时间质谱.由于引出电场的栅网遮挡等原因,离子的收集效率不高.更为严重的是,碎片离子的平动能分布只能依赖于通过拟合质谱峰形来粗略获取^[3, 28-30],更为详细的动力学信息(如空间角度分布等)则很难得到.

2.3 阈值光电子-光离子符合成像技术

为了更准确地测量离子解离动力学信息,本研究组^[8]于2009年发展了全新的阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪.如图4所示,符合成像谱仪的基本结构是双飞行时间质谱仪.同步辐射真空紫外光与分子束垂直相交后发生光电离或光解离-电离等过程,产生的光电子和光离子在同一直流电场作用下分别沿相反

方向飞行.类似前人的设计^[25],本研究组通过在电子飞行管末端安装一个直径为1.0 mm的小孔面罩,使电离区内的所有阈值光电子均能通过,而绝大多数的热电子被面罩阻挡.由于采用了特殊的减速聚焦电场,光电子的飞行时间得到显著延长,从而增大富能电子的分散程度,获得了更大放大倍率的电子图像,有效减少了富能电子造成的误符合影响.在相同的引出电场强度下,误符合电子比例较前人结果显著减小.

此外,由于光离子的引出和飞行过程中同时应用了无栅网的速度聚焦电场控制,不仅实现了离子的 4π 立体角收集,而且通过获得离子速度成像可以同时测量碎片离子的平动能分布和空间角向分布,其中光离子的平动能分辨率约为 $3\%(\Delta E/E)$.此能量分辨足以满足开展量子态选择的离子解离动力学研究的一般需要(振动态分辨).

应用这种全新的符合成像谱仪,可以开展多种目标实验研究,如分子体系的阈值光电子谱测量、阈值光电子-光离子符合质谱、符合光谱以及符合成像等实验测量,从而精确获得分子的基本化学参数,如电离能、碎片离子绝热出现势(appearance potential energy, AP)和离子键能等,是开展具有量子态或内能选择的分子离子解离动力学研究的最有效方法之一.

3 符合成像测量技术的应用

3.1 电离能

电离能是分子的特征指纹之一.通过实验测量

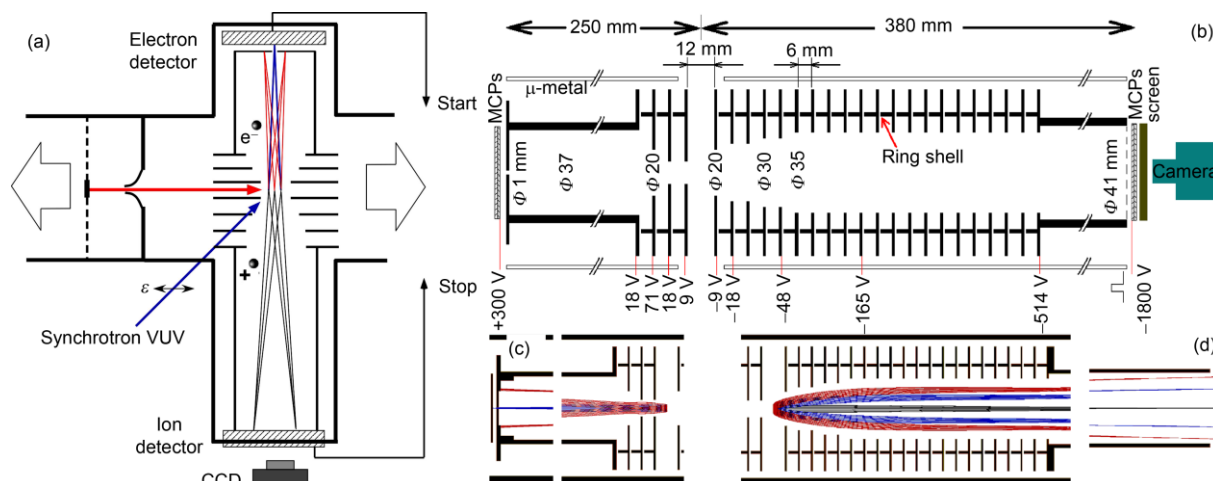


图4 阈值光电子-光离子符合速度成像谱仪. (a) 空间结构示意图; (b) 电场结构示意图; (c) 不同动能的光电子速度聚焦示意图; (d) 不同动能的光离子速度聚焦示意图^[8]

的阈值光电子谱, 可以精确得到分子的电离能及相应离子的能态结构等信息, 从而获得分子结构. 通过热解 C_2F_6 产生 CF_3 自由基的阈值光电子谱如图 5 所示. 相对于光电离效率曲线(图 5(a)), 阈值光电子谱呈现了清晰的振动结构等. 因此, CF_3 自由基的绝热电离能不仅可以被精确确定 ($IP_a = 9.001$ eV, 垂直电离能为 11.02 eV), 而且还可得到该自由基离子的谐振频率、非谐性常数等重要信息^[31].

扫描电离光的能量, 记录特定质量的符合离子信号强度随光子能量的变化, 即得到该离子的阈值光电子-光离子符合光谱. 如图 6(a)所示, Xe/Ar/Ne 混合气体的阈值光电子谱混合了 Xe 和 Ar 的光谱信息, 然而其质量选择的符合光谱($m/z = 129$, 图 6(b); $m/z = 40$, 图 6(c))与相应纯净物种的阈值光电子谱完全一致. 因此, 具有质量选择的 TPEPICO 光谱特别适合于如自由基、团簇和燃烧产物等混合物体系的光电离实验研究. 利用这种独特的测量方法, 可以在区分各种物种贡献的同时, 高效、精确地测量各组分的电离能及其离子能态结构等信息^[32].

3.2 分子离子解离能和碎片离子出现势

当分子吸收的光子能量超过离子的解离能时, 常发生光电离-解离现象, 生成各种碎片离子, 其中

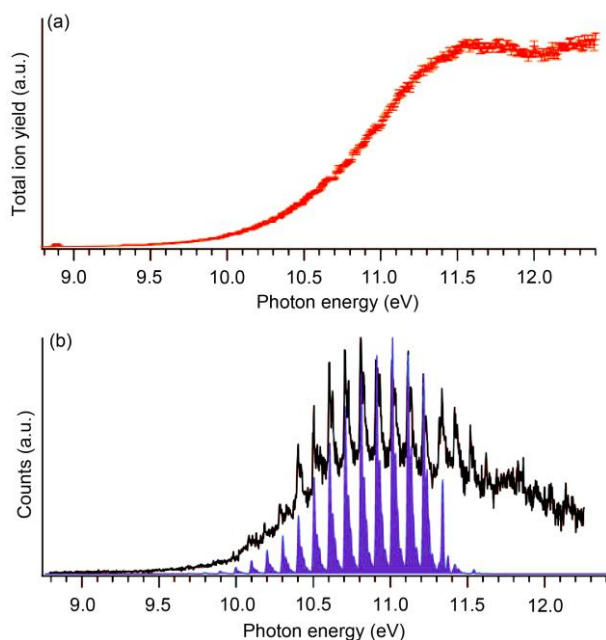


图 5 CF_3 自由基的光电离效率曲线(a)和阈值光电子谱(b)^[31]. 蓝线为拟合结果

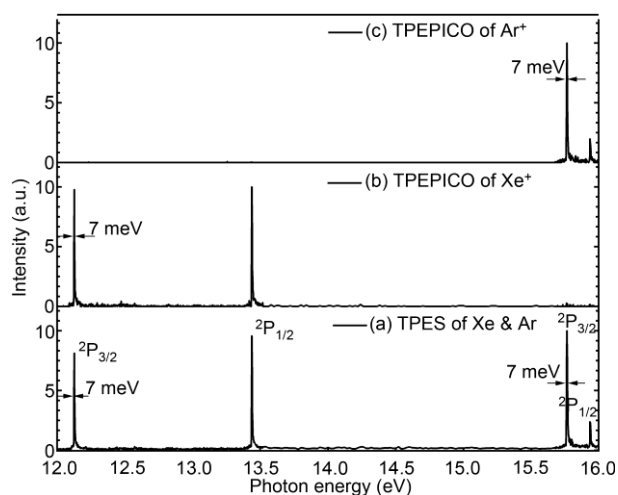


图 6 (a) Xe/Ar/Ne 混合气体的阈值光电子谱; (b) $m/z = 129$ 对应于 Xe^+ 离子; (c) $m/z = 40$ 对应于 Ar^+ 离子的阈值光电子-光离子符合光谱^[32]

离子解离能(D_0)和碎片离子出现势(AP)均为重要的物理化学参数, 在复杂化学体系的动力学模型建立中有着举足轻重的作用. 一般, 解离能过高(出现势过大)的断键过程不易发生, 因此, 与分子键能一样, 解离能和出现势也常作为选择判断复杂体系中主要化学过程的重要依据. 此外, 利用光电离-解离的热力学循环(图 7), 由离子解离能 $D_0(AB^+)$ 或碎片出现势 AP_0 可直接得到分子解离能 $D_0(AB)$ 或键能 BE , 这是目前公认的测量分子键能的最精确实验方法之一^[33].

早期实验中, 离子解离能主要通过拟合碎片离子的光电离效率曲线获得^[34], 然而, 由于初始分子的内能分布、光电离的 Franck-Condon 跃迁因子和动力学跃迁效应(kinetic shift)等因素影响, 测量得到的离子解离能精度不高. 之后, 利用阈值光电子-光离子符合技术精确测量不同光子能量下的符合质谱, 以

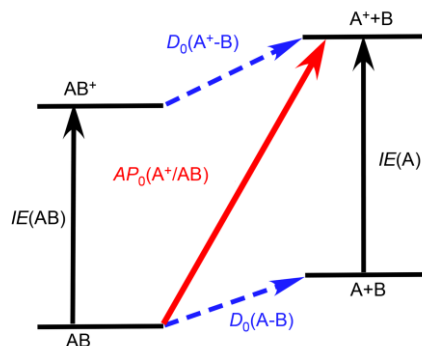


图 7 气相分子光电离-解离的热力学循环过程

离子信号强度随光子能量的变化构建相应物种的 Breakdown 曲线, 并在热平衡分布的假设下拟合 Breakdown 曲线, 克服上述因素的影响, 获得分子离子的解离能^[35]. 具体的拟合 Breakdown 曲线公式如下:

$$S_{\text{Parent}}(hv) = \int_0^{AP-hv} P(E)dE \quad (hv < AP) \quad (4)$$

$$S_{\text{Daughter}}(hv) = \int_{AP-hv}^{\infty} P(E)dE \quad (hv < AP) \quad (5)$$

$$S_{\text{Parent}}(hv) = 0; S_{\text{Daughter}}(hv) = 1 \quad (hv > AP) \quad (6)$$

$$P(E) \sim \rho(E) \cdot e^{-E/k_b T} \quad (7)$$

式中, $S_{\text{Parent}}(hv)$ 和 $S_{\text{Daughter}}(hv)$ 分别为母体离子和碎片离子的信号强度, $P(E)$ 为电离前中性母体分子的内能分布, $\rho(E)$ 为振动态密度, 由 Beyer-Swinchart 算法给出.

应用拟合 Breakdown 曲线的方法, Baer 等^[35]测量了大量分子离子的解离能、出现势等, 其中绝大多数结果的测量精度约为 50 meV, 仍大于定量分析所需的化学精度(1 kcal/mol). 此外, 这种统计方法所依赖的热平衡分布假设为非常粗略的近似, 当分子吸收紫外光电离时, 产生的分子离子内态分布通常不满足 Maxwell-Boltzmann 温度分布. 因此, 拟合过程采用的这种不合理假设亦会引起解离能和碎片出现势的测量误差, 这种情形在 CF_4 、 SF_6 和 SeF_6 等高对称性分子的电离-解离研究中更为突出. 与准分子类似, 此类分子离子的电子基态为典型的排斥态(至少在 Franck-Condon 区域表现为排斥态), 一经电离则直接解离生成相应的碎片离子. 以 CF_4 为例, 中性分子的电子组态为 $(3a_1)^2(2t_2)^6(4a_1)^2(3t_2)^6(1e)^4(4t_2)^6(1t_1)^6$. 当

电离外层 HOMO 轨道的电子 $(1t_1)^{-1}$ 后, 生成 X^2T_1 离子基态, 随即解离得到 $\text{CF}_3^+(X^1A_1)$ 碎片和 $\text{F}(^2P)$ 原子. 由于 $\text{CF}_4^+(X^2T_1)$ 母体离子不稳定, 实验上无法直接得到相应的 Breakdown 曲线, 因此, 上述拟合方法不适用于其分子离子解离能的测量, 只能借助质谱拟合平均平动能外推的方式得到出现势的近似范围^[36].

考虑到电离-解离过程中体系能量守恒(公式(4)), 只需精确测定 CF_3^+ 碎片的平动能和内能分布即可直接得到碎片离子出现势 $AP(\text{CF}_3^+/\text{CF}_4)$, 避免拟合 Breakdown 曲线的近似过程. 应用最新的阈值光电子-光离子符合成像技术, 在 CF_4^+ 离子电子基态 X^2T_1 的 Franck-Condon 区内直接电离-解离 CF_4 分子(15.98 eV), 观察到的阈值光电子符合的 CF_3^+ 碎片离子时间切片图像及平其动能分布如图 8 所示^[13]. 由 CF_3^+ 的最大平动能处(对应振动基态, 图 8(b)红色箭头标记处), 可以直接测量得到 $AP(\text{CF}_3^+/\text{CF}_4) = 14.71 \pm 0.02$ eV, 这与最新的高精度理论计算结果^[37]几乎完全一致. 此外, 符合图像的各向异性分布也证实了 CF_4^+ 离子在 Franck-Condon 区的快速解离特性, 而碎片的内态能量和平动能分布与“反冲模型”(impulsive model)的偏差也暗示了 X^2T_1 基电子态解离势能曲面上存在 $[\text{CF}_3^+ \dots \text{F}]$ 的稳定复合物.

3.3 量子态选择的分子离子解离动力学

由图 7 的热力学循环中不难发现, 若要精确测量出现势和解离能, 必须实现量子态选择的分子离子解离动力学探测. 在以往的光电子-光离子符合实验中, 由于离子的测量普遍采用线性或反射式的飞行时间质谱, 不能直接获取离子平动能信息, 必须通过

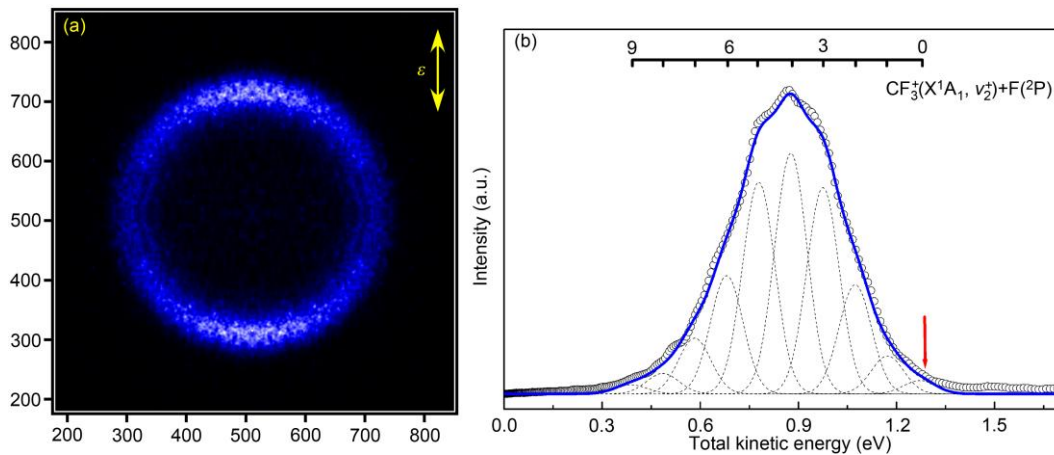


图 8 $\text{CF}_4^+(X^2T_1)$ 离子解离生成 CF_3^+ 碎片的符合时间切片图像和碎片总平动能分布^[13]

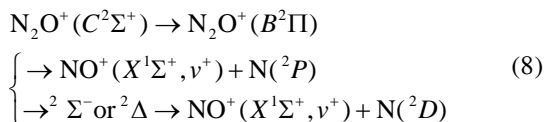
拟合离子的质谱峰形来近似得到. 一般, 这种拟合质谱峰形的方法所获得的平动能分辨率较低; 更为重要的是, 碎片离子的空间角向分布等信息几乎无法准确得到. 这也是早期 TPEPICO 技术未能在离子解离动力学研究方面得到广泛应用的重要原因之一. 相对而言, 新型的符合成像谱仪采用双速度成像技术, 在阈值光电子-光离子符合测量的基础上, 可同时对离子进行速度聚焦. 通过离子的符合速度聚焦图像, 可直接得到离子的平动能分布和角向分布, 无需拟合质谱峰形. 得益于这种双速度聚焦成像技术的高能量分辨能力, 可得到离子解离过程中更多的细节.

3.3.1 解离过程对离子振动态的依赖关系

分子的光解离过程中常伴随多解离通道的性质, 其通道分支比是动力学研究的重点内容之一. 大量实验研究表明, 解离通道分支比与分子的不同振动态激发有着直接或间接的联系^[38, 39], 甚至在极端情形下(如局域模(local mode))分子化学键的断裂显著依赖于光激发的振动模式. 然而, 这种依赖关系的研究在离子解离动力学中尚不多见.

以典型的线性三原子分子离子 N_2O^+ 为例, 在 19.9~20.7 eV 能量范围内的阈值光电子谱清晰地显示出 $\text{C}^2\Sigma^+$ 电子态的若干振动带, 3 个主要的振动谱峰分别对应 (0,0,0)、(1,0,0) 和 (0,0,1) 带, 其中 (v_1, v_2, v_3) 表示对称伸缩振动(v_1)、弯曲振动(v_2)和反对称伸缩振动(v_3)的量子数. 固定激发光子能量分别激发 (0,0,0)、(1,0,0) 和 (0,0,1) 振动能级, $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ 离子解离生成 NO^+ 碎片离子的 TPEPICO 符合时间切片图像(图 9).

尽管此能量范围内的离子存在多种热力学允许的解离通道, 但图 9 中仅存在两个主要的圆环, 说明其主要存在两种解离机理. 结合理论预测的电子激发态势能面信息, $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ 离子解离产生 NO^+ 碎片离子的过程可推断如下:



此外, 根据 NO^+ 碎片离子的振动频率($\omega = 2376.42 \text{ cm}^{-1}$)及非谐性常数($\omega_e x_e = 16.262 \text{ cm}^{-1}$), 可确定观测到的 NO^+ 碎片离子的各振动内态布居. 更为重要的是, 对比不同振动态激发的 $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ 离子解离过程,

可清楚看到, v_3 模式的激发显著利于低解离通道 $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{D})$, 其通道分支比明显增大. 这与该振动模式与解离运动模式耦合密切相关^[9].

这种振动模式的依赖关系并非 N_2O^+ 特有, 在更为简单的双原子分子离子 O_2^+ 中尤为突出^[10, 12]. O_2 分子吸收 20.1~21.1 eV 范围内真空紫外光子后, 电离主要生成 $\text{O}_2^+(\text{B}^2\Sigma_g^-, v^+ = 0\sim 6)$ 电子激发态离子. 由于跃迁选律的不同, 电离过程中还可伴随部分处于 $^2\Sigma_u^-$ 光学暗态($v^+ = 0\sim 7$)的 O_2^+ 离子生成. 这两个激发态一旦生成, 则迅速沿 $\text{O}^+(\text{S}) + \text{O}(\text{P})$ 或 $\text{O}^+(\text{S}) + \text{O}(\text{D})$ 通道预解离. 由 $\text{B}^2\Sigma_g^-$ 电子激发态不同振动能级激发解离的 O^+ 碎片的符合速度聚焦图像如图 10 所示, 其中内环对应能量较高的解离通道 $\text{O}^+(\text{S}) + \text{O}(\text{D})$. 有意思的是, $\text{B}^2\Sigma_g^-$ 态的 $v^+ = 4$ 激发时, $\text{O}(\text{D})$ 通道已经开启, 而 $v^+ = 5$ 激发时, 尽管能量更高, 该通道却未出现, 直到 $v^+ = 6$ 激发时才重新打开. 此现象类似于“开关效应”(channel switch)^[31]. 然而, 高精度的理论计算却无法给出合理的解释. 普遍认为, O_2^+ 分子离子的 $\text{B}^2\Sigma_g^-$ 与 $^1\Sigma_g^+$ 电子态间耦合是引起 $\text{B}^2\Sigma_g^-$ 电子态预解离生成 $\text{O}^+(\text{S}) + \text{O}(\text{P})$ 解离产物的主要原因; 而 $\text{B}^2\Sigma_g^-$ 和 $^2\Pi_g$ 电子态之间的耦合则导致位置 $\text{O}(\text{D})$ 解离通道的发生, 然而理论预测的耦合能级在 $\text{B}^2\Sigma_g^-$ ($v^+ = 6$) 附近, 远高于实验观测的 $\text{B}^2\Sigma_g^-$ ($v^+ = 4$) 能量位置.

事实上, 阈值光电子谱证实, $\text{B}^2\Sigma_g^-$ ($v^+ = 4$) 与暗态 $^2\Sigma_u^-$ ($v^+ = 5$) 振动能级的能量位置近乎简并, 而 $^2\Sigma_u^-$ ($v^+ = 5$) 暗态也可通过与 $^4\Pi_u$ 电子态的耦合解离, 并且绝热相关于 $\text{O}^+(\text{S}) + \text{O}(\text{D})$ 解离通道. 最重要的是, $^2\Sigma_u^-$ 与 $^4\Pi_u$ 电子态间相交位置的能量低于 $\text{B}^2\Sigma_g^-$ ($v^+ = 4$) 的能级, 因此, $\text{O}_2^+(\text{B}^2\Sigma_g^-, v^+ = 5)$ 分子离子一旦生成, 则可通过 $^4\Pi_u$ 态迅速预解离. 当光子能量提高至 $\text{B}^2\Sigma_g^-$ ($v^+ = 5$) 能级时, 由于与暗态振动能级的偶然简并消失, 分子离子的能量不足以达到其与 $^2\Pi_g$ 电子态的耦合, 不能观察到 $\text{O}^+(\text{S}) + \text{O}(\text{D})$ 通道的解离产物^[10, 12]. 因此, 应用阈值光电子-光离子符合成像技术, 不仅可以清楚地研究解离通道分支比对振动态模式的依赖关系, 而且可以研究传统电离后光激发方法无法观测到的离子暗态解离动力学.

3.3.2 电子态耦合在解离过程中的重要影响

当分子被激发至不同的电子态时, 其解离行为主要依赖于该电子态的势能面形状, 这也是物理化学家用来了解和描绘分子势能面的常用方法. 离子

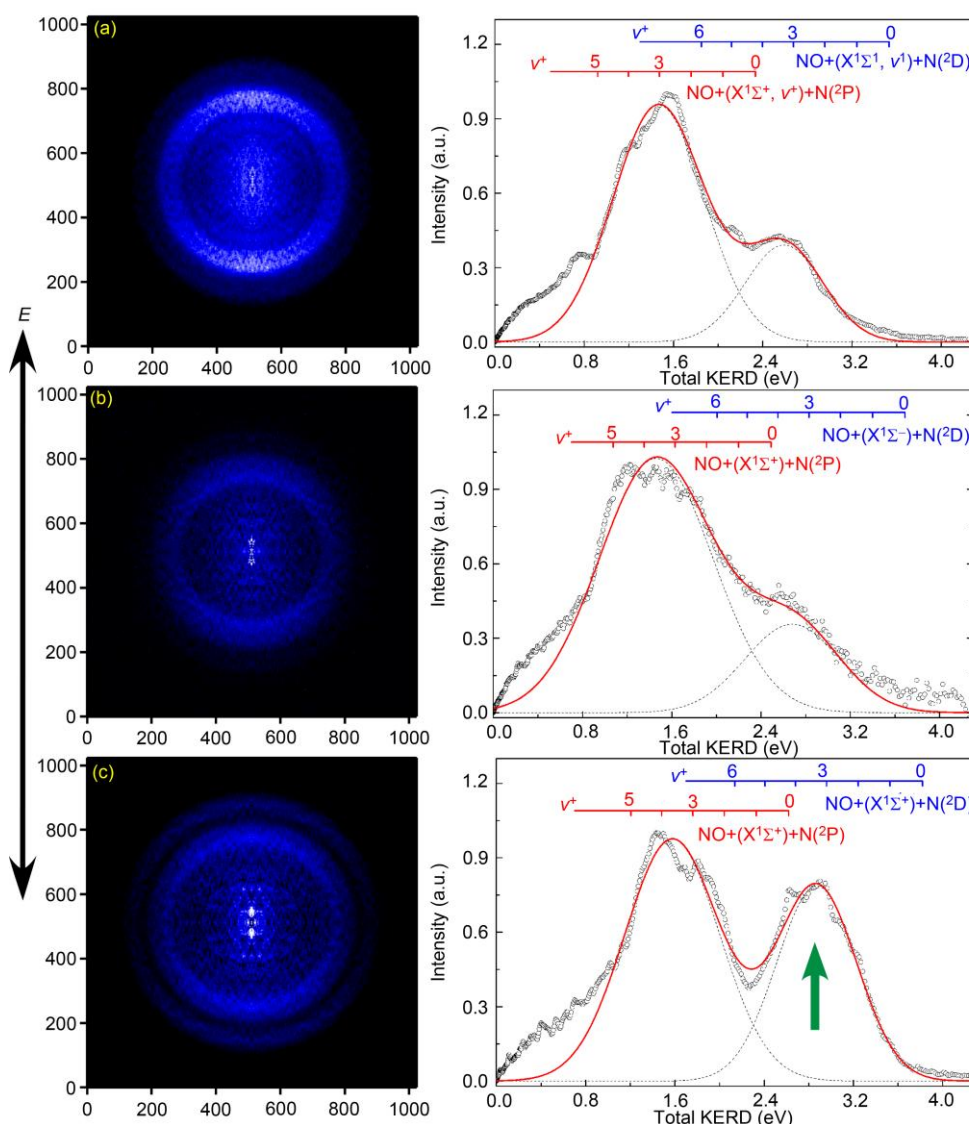


图 9 $\text{N}_2\text{O}^+(\text{C}^2\Sigma^+)$ 离子解离生成 NO^+ 碎片离子的 TPEPICO 符合时间切片图像、平动能和内能分布^[9]. (a, b, c) 分别对应于 $\text{C}^2\Sigma^+$ 电子态的(000), (100)和(001)振动激发

也是如此, 对比研究不同电子态的解离行为可以帮助深入理解电子态之间的相互作用、电子-振动耦合作用等重要的物理化学现象.

近 20 年来, 高对称性的多原子分子激发态光解离动力学的研究引起广泛关注, 特别是断键过程中分子对称性的退变导致产物能态布居和通道分支比的多样性, 成为研究微观相互作用(尤其是 Jahn-Teller 效应、spin-orbit coupling 等)影响分子光解离动力学的典型对象. 以卤代甲烷系分子 CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 为例, 基态属 C_{3v} 点群, 一旦其共振吸收紫外光至电子激发态($^1\text{Q}_1(\text{E})$, $^3\text{Q}_0(\text{A}_1)$ 和 $^3\text{Q}_1(\text{E})$ 态附近, 图 11)

则可迅速沿 C-X 键断裂, 生成 $\text{X}(^2\text{P}_{3/2})$ 或 $\text{X}^*(^2\text{P}_{1/2})$ 原子碎片. 若解离的卤素原子 X 保持在 CH_3 基团的 C_{3v} 轴或偏离该轴(C_s 对称性), 各激发态间的锥形贯穿(conical intersection)或避免交叉(avoided crossing)作用将会显著影响产生 $\text{X}(^2\text{P}_{3/2})$ 或 $\text{X}^*(^2\text{P}_{1/2})$ 原子的通道分支比. 此外, CH_3 碎片的内态布居, 尤其是转动布居, 也强烈依赖于分子解离速率及 C-X 键断裂时刻分子的对称性. 因此, 通过实验精确测量通道分支比及产物能态布居, 并结合高精度的量子化学理论计算, 可以深入了解这些相互作用对高对称性分子解离动力学的影响.

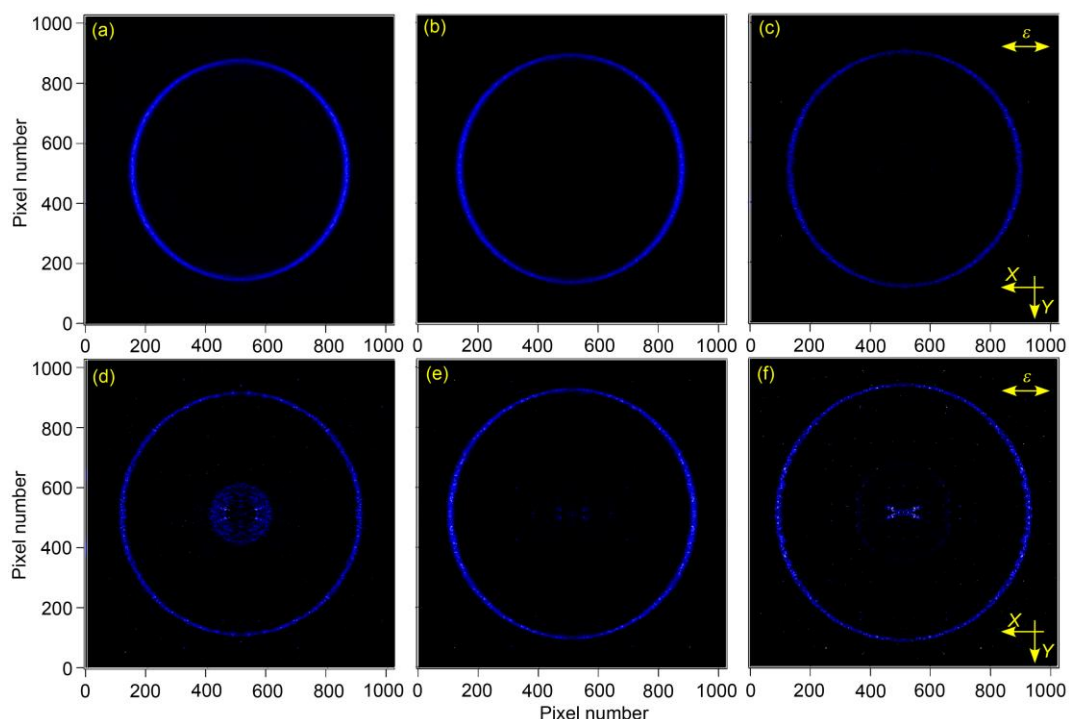


图 10 $O_2^+(B^2\Sigma_g^-)$ 离子解离产生 O^+ 碎片离子的符合时间切片图像^[10]. (a~f) 的光子能量分别位于 $v^+ = 1\sim 6$ 能级

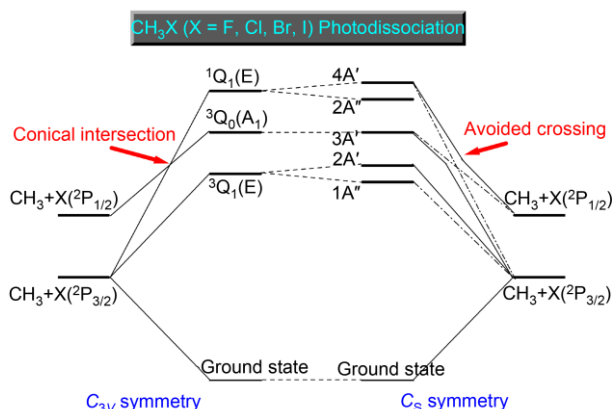


图 11 CH_3X 分子电子激发态能级相关图

以 CH_3Cl 分子(C_{3v} 点群)为例, 吸收真空紫外光子后电离-解离, 在 11.0~18.5 eV 能量范围内分别产生 X^2E 电子基态、 A^2A_1 和 B^2E 电子激发态的 CH_3Cl^+ 离子. 其中, X^2E 态不发生解离过程, 而由 A^2A_1 和 B^2E 电子激发态的 CH_3Cl^+ 离子解离生成 CH_3^+ 碎片离子, 其符合时间切片图像和总平动能分布如图 12 所示. 尽管 B^2E 态的激发能量远高于 A^2A_1 态, 但 CH_3^+ 碎片的最可几平动能反而减小, 空间的各向分布也各不相同^[11].

理论计算^[40]预测, A^2A_1 电子态在 Franck-Condon 区域是典型的排斥态, 并且随 C-Cl 键的逐渐断裂, CH_3 基团也逐渐由三角锥结构转变为平面构型, 这种变化与 CH_3^+ 碎片离子的 v_2 (伞形) 振动模式十分相似, 因此沿 A^2A_1 电子态势能面快速解离时产生的 CH_3^+ 碎片离子主要处于 v_2 振动激发状态. 如图 12(a) 所示, 实验测量的符合图像包含 5 个清晰圆环, 且各环能量间距与 CH_3^+ 离子 v_2 振动频率 ($\omega_2 = 1359 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$) 相同, 与理论预测结果一致. 此外, CH_3^+ 碎片离子的 v_2 振动布居反转和各向异性参数 (β) 随 v_2 量子数的变化进一步证实, A^2A_1 电子态绝热解离势能面上存在理论预测的浅势阱特征, 并且碎片的平均平动能占可资用能之比与“反冲模型”预测值的偏差暗示, 浅势阱对解离速率具有重要的影响.

与 A^2A_1 电子态的解离产物能态布居完全不同, 由 $CH_3Cl^+(B^2E)$ 解离得到的 CH_3^+ 碎片的符合时间切片图像中没有明显的振动结构, 其总平动能分布曲线具有近似 Boltzmann 的线型(图 12(b) 中红色实线). 因此, B^2E 电子态的解离速率较慢, 且解离过程中能量的释放和产物能量布居主要遵循统计解离方式. 这与理论^[40]预测的 B^2E 态束缚势能面特性一致, 其解离过程主要通过与下能级 (X^2E 电子态) 的高振动能

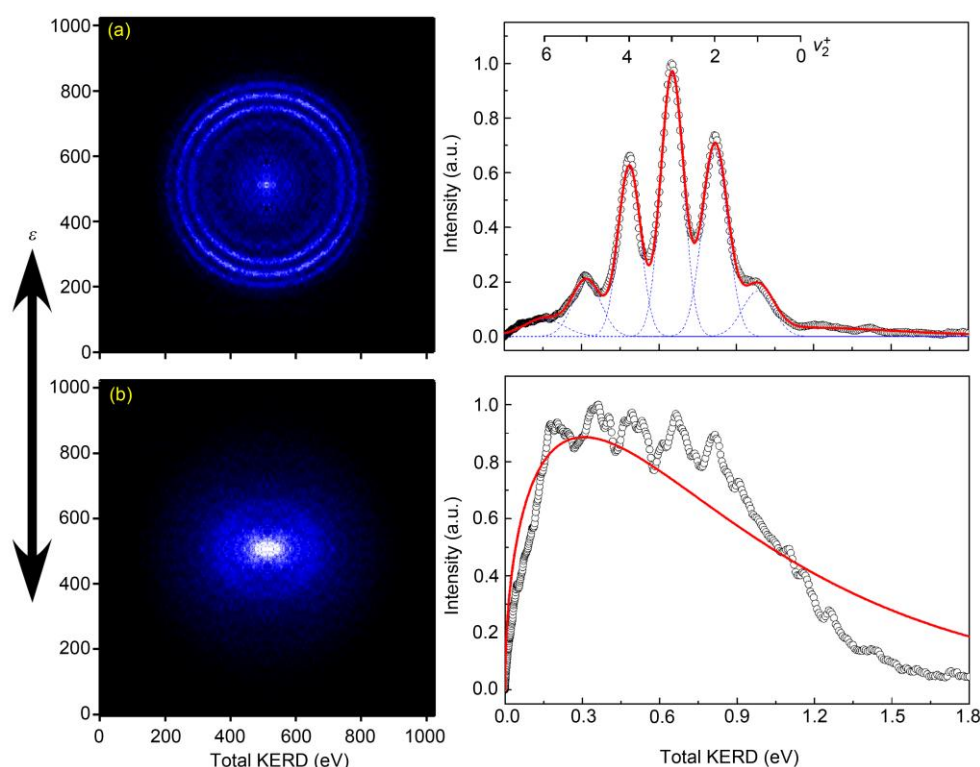


图 12 CH_3Cl^+ 离子解离生成 CH_3^+ 碎片离子的符合时间切片图像及平动能分布^[11]. (a) A^2A_1 电子态解离; (b) B^2E 电子态解离(级)发生耦合、振动预解离^[11].

4 结论与展望

作为新近发展起来的实验方法, 阈值光电子-光离子符合成像技术继承和发展了传统的阈值光电子-光离子符合技术特点, 并且通过对光电子和光离子同时实现双速度聚焦控制, 大幅提高了电子和离子的收集效率及能量分辨率. 在结合同步辐射真空紫外单光子电离的基础上, 这种阈值光电子-光离子符合速度成像技术可以高效同步地开展多种目标的实验研究, 如分子体系的阈值光电子谱测量、阈值光电子-光离子符合质谱、符合光谱及符合成像等实验测量, 从而精确获知分子的基本化学参数, 如电离能、碎片离子绝热出现势和离子键能等, 成为目前开展具有量子态或内能选择的分子离子解离动力学研究的有效方法之一.

近年来, 本研究组利用这种实验技术先后开展了若干代表性分子离子体系的实验研究, 测量的碎片出现势 $AP(\text{CF}_3^+/\text{CF}_4)$ 不仅达到了“化学精度”的要求, 而且与最新的量子化学理论计算一致, 再次体现了

理论计算与实验测量的完美吻合; 通过对具有量子态(或者内能)选择的 N_2O^+ , O_2^+ 和 CH_3Cl^+ 等解离动力学研究, 描绘了相关势能面存在浅势阱等重要动力学特征, 讨论了不同振动态和电子态激发对解离机理和产物通道的重要影响. 此外, 具有质量选择的 TP-EPICO 光谱的测量适合于如自由基、团簇和燃烧产物等混合物体系的光电离实验研究, 可以在区分各种分子贡献的同时, 高效、精确地测量各组分的电离能及其离子能态结构等信息.

然而, 技术的进步没有终点. 由于当前符合测量中所采用的“单触发-多终止”(single-start/multi-stop)记录模式效率较低, 因此, 在一个记录循环中分子的电离-解离事件不宜过多, 否则会有较强的误符合背景^[41]. 最近, Bare 等^[27]提出了改进方法, 即采用“多触发-多终止”记录模式配合延迟线探测器, 不仅降低了误符合测量的几率, 而且极大提高了符合测量的效率. 最近, 借鉴本研究组的双速度聚焦技术, 法国 Soleil 同步辐射实验室^[15]和瑞士光源^[14]分别发展了自己的 TPEPICO 双速度成像方法, 利用“多触发-多终止”(multi-start/multi-stop)记录模式取得了较高的成效. 然而, 由于电场设计的缺陷, 这两种成像谱仪的离子平

动能分辨率依然较低, 不能达到“化学精度”测量的要求, 同时在各向异性测量方面也存在较大误差. 但这种更高符合效率的测量方法显然是未来电子-离子符合测量的重要发展方向. 若将其与高分辨 TPEPICO 速度成像技术有机结合, 则会为分子离子解离动力学研

究及电离能、碎片出现势等物理化学参数的精确测量带来可期待的进步. 另一方面, 目前国内外重点发展的自由电子激光等先进光源, 也将可能提供更高分辨的真空紫外光激发源, 开展高能量分辨(特别是转动态选择)的分子离子解离动力学研究将成为可能.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21073173, 21027005, 21373194)、国家重点基础研究发展规划项目(973 项目, 2013CB834602, 2010CB923300)和中国博士后科学基金(2012M511422)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Yang XM, Minton TK, Zhang DH. Rethinking chemical reactions at hyperthermal energies. *Science*, 2012, 336: 1650–1651
- 2 Manion JA. Evaluated enthalpies of formation of the stable closed shell C1 and C2 chlorinated hydrocarbons. *J Phys Chem Ref Data*, 2002, 31: 123–172
- 3 Xu HF, Guo Y, Li QF, Shi Y, Liu SL, Ma XX. Channel switching effect in photo dissociating N_2O^+ ion at 312.5 nm. *J Chem Phys*, 2004, 121: 3069–3073
- 4 Wang H, Zhou XG, Liu SL, Jiang B, Dai DX, Yang XM. Predissociation dynamics of N_2O^+ at the $A^2\Sigma^+$ state: Three pathways to form $NO^+(^1\Sigma^+)$ revealed from ion velocity imaging. *J Chem Phys*, 2010, 132: 244309
- 5 Zhang CM, Li JL, Zhang Q, Chen Y, Huang CS, Yang XM. Mode specific photodissociation of CS_2^+ via the $A^2\Pi_u$ state: A time-sliced velocity map imaging study. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 2468–2474
- 6 Ng CY. Vacuum ultraviolet spectroscopy and chemistry by photoionization and photoelectron methods. *Ann Rev Phys Chem*, 2002, 53: 101–142
- 7 Baer T, Sztáray B, Kercher JP, Lago AF, Bödi A, Skull C, Palathinkal D. Threshold photoelectron photoion coincidence studies of parallel and sequential dissociation reactions. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 1507–1513
- 8 Tang X F, Zhou XG, Liu ML, Liu SL, Sun JD, Shan XB, Liu FY, Sheng LS. A threshold photoelectron-photoion coincidence spectrometer with double velocity imaging using synchrotron radiation. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80: 113101
- 9 Tang XF, Niu ML, Zhou XG, Liu SL, Liu FY, Shan XB, Sheng LS. NO^+ formation pathways in dissociation of N_2O^+ ions at the $C^2\Sigma^+$ state revealed from threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging. *J Chem Phys*, 2011, 134: 054312
- 10 Tang XF, Zhou XG, Niu ML, Liu SL, Sheng LS. Dissociation of vibrational state-selected O_2^+ ions in the $B^2\Sigma_g^-$ state using threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 6339–6346
- 11 Tang XF, Zhou XG, Wu MM, Liu SL, Liu FY, Shan X B, Sheng LS. Dissociative photoionization of methyl chloride studied with threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging. *J Chem Phys*, 2012, 136: 034304
- 12 Tang XF, Zhou XG, Wu MM, Cai Y, Liu S L, Sheng LS. Direct experimental evidence for dissociative photoionization of oxygen molecule via $^2\Sigma_u^-$ ionic “optical dark” state. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 9459–9465
- 13 Tang XF, Zhou XG, Wu MM, Gao Z, Liu SL, Liu FY, Shan XB, Sheng LS. Dissociation limit and dissociation dynamic of CF_4^+ : Application of threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging. *J Chem Phys*, 2013, 138: 094306
- 14 Bodi A, Hemberger P, Gerber T, Sztarary B. A new double imaging velocity focusing coincidence experiment: i^2 PEPICO. *Rev Sci Instrum*, 2012, 83: 083105
- 15 Garcia GA, Miranda BKCD, Tia M, Daly S, Nahon L. Delicious III: A multipurpose double imaging particle coincidencespectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies. *Rev Sci Instrum*, 2013, 84: 053112
- 16 Baer T, Li Y. Threshold photoelectron spectroscopy with velocity focusing: An ideal match for coincidence studies. *Int J Mass Spectrom*, 2002, 219: 381–389
- 17 Brehm B, Puttkamer EV. Koinzidenzmessung von photoionen und photoelektronen bei methan. *Naturforsch Z*, 1967, 22A: 8–10
- 18 Eland JHD. Photoelectron-photoion coincidence spectroscopy: I. Basic principles and theory. *Int J Mass Spectrom Ion Phys*, 1972, 8: 143–151
- 19 Werner AS, Baer T. Absolute unimolecular decay rates of energy selected $C_4H_6^+$ metastable ions. *J Chem Phys*, 1975, 62: 2900–2910
- 20 Baer T, Peatman WB, Schlag EW. Photoionization resonance studies with a steradiancy analyzer. II. The photoionization of CH_3I . *Chem Phys Lett*, 1969, 4: 243–247

- 21 高辉, 张允武, 盛六四, 齐飞, 刘益敏. 阈值光电子-光离子符合技术及其在分子的同步辐射光电离研究中的应用. *科学通报*, 1996, 41: 1173–1177
- 22 Hall RL, Mcconkey A, Ellis K, Dawber G, Avaldi L, Macdonald MA, King GC. A penetrating field electron-ion coincidence spectrometer for use in photoionization studies. *Meas Sci Technol*, 1992, 3: 316–324
- 23 Hatherly PA, Stankiewicz M, Codling K, Creasey JC, Jones HM, Tuckett RP. A threshold electron analyzer for use in coincidence experiments. *Meas Sci Technol*, 1992, 3: 891–896
- 24 Jarvis GK, Weitzel KM, Malow M, Baer T, Song Y, Ng CY. High-resolution pulsed field ionization photoelectron-photoion coincidence spectroscopy using synchrotron radiation. *Rev Sci Instrum*, 1999, 70: 3892–3906
- 25 Sztaray B, Baer T. Suppression of hot electrons in threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy using velocity focusing optics. *Rev Sci Instrum*, 2003, 74: 3763–3768
- 26 Garcia GA, 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. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80: 023102
- 27 Bödi A, Johnson M, Gerber T, Gengeliczki Z, Sztáray B, Baer T. Imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy with velocity focusing electron optics. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80: 034101
- 28 Vasudev R, Zare RN, Dixon RN. State-selected photodissociation dynamics: Complete characterization of the OH fragment ejected by the HONO A state. *J Chem Phys*, 1984, 80: 4863–4878
- 29 Secombe DP, Chim RYL, Jarvis GK, Tuckett RP. The use of threshold photoelectron-photoion coincidence spectroscopy to probe the spectroscopic and dynamic properties of the valence states of CCl_3F^+ , CCl_3H^+ and CCl_3Br^+ . *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 769–780
- 30 Weitzel KM, Mähnert J. The binding energies of small Ar, CO and N_2 cluster ions. *Int J Mass Spectrom*, 2002, 214: 175–212
- 31 Dossmann H, Garcia GA, Nahon L, Miranda BKCD, Alcaraz C. Comprehensive vacuum ultraviolet photoionization study of the CF_3 trifluoromethyl radical using synchrotron radiation. *J Chem Phys*, 2012, 136: 204304
- 32 唐小锋, 牛铭理, 周晓国, 刘世林. 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. *物理学报*, 2010, 59: 6940–6947
- 33 Luo YR. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. New Jersey: CRC Press, 2007
- 34 Ng CY. Molecular beam photo ionization studies of molecules and clusters. *Adv Chem Phys*, 1983, 52: 263–304
- 35 Baer T. *Gas Phase Ion Chemistry*. New York: Academic Press, 1979
- 36 Chim RYL, Kennedy RA, Tuckett RP, Zhou WD, Jarvis GK, Mayhew CA, Collins DJ, Hatherly PA. Determination of the first dissociative ionization energy of polyatomic molecules by threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO) spectroscopy: Application to CF_4 , SF_6 , SeF_6 , TeF_6 and SF_5CF_3 . *Surf Rev Lett*, 2002, 9: 129–135
- 37 Bodi A, Kvaran A, Sztáray B. Thermochemistry of halomethanes $\text{CF}_n\text{Br}_{4-n}$ ($n = 0-3$) based on iPEPICO experiments and quantum chemical computations. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 13443–13451
- 38 Crim FF. Chemical dynamics of vibrationally excited molecules: Controlling reactions in gases and on surfaces. *P Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 12654–12661
- 39 Crim FF. Vibrational state control of bimolecular reactions: Discovering and directing the chemistry. *Acc Chem Res*, 1999, 32: 877–884
- 40 Xi HW, Huang MB, Chen BZ, Li WZ. Cl-loss and H-loss dissociations in low-lying electronic states of the CH_3Cl^+ ion studied using multiconfiguration second-order perturbation theory. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 4381–4387
- 41 Bodi A, Sztaray B, Baer T, Johnson M, Gerber T. Data acquisition schemes for continuous two-particle time-of-flight coincidence experiments. *Rev Sci Instrum*, 2007, 78: 084102

Photodissociation dynamics of state-selected molecular ions: Application of threshold photoelectron-photoion coincidence velocity imaging

ZHOU XiaoGuo¹, TANG XiaoFeng^{1,2}, LIU ShiLin^{1*}, SHENG LiuSi²

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

*Corresponding author (email: slliu@ustc.edu.cn)

Abstract: In a recently developed threshold photoelectron-photoion coincidence (TPEPICO) velocity imaging mass spectrometer, electron and ions are collected with a special double velocity mapping electronic field, which significantly improves the collection efficiency and kinetic energy resolution of ions. Thus the TPEPICO velocity imaging becomes a very powerful tool to investigate photoionization and dissociative photoionization of molecules in gas phase. Using this technique, some important parameters, e.g. ionization energy and appearance energy, can be directly measured with high precision. Several investigations on dissociation dynamics of state-selected or energy-selected molecular ions are performed subsequently, and a shallow well is mapped on potential energy surface along dissociation coordinate. Dependence of various vibrational and electronic states on dissociation mechanism and fragmentation channels of ions is discussed as well.

Keywords: coincidence, ion velocity imaging, threshold photoelectron, photoionization, photodissociation