科学通报
第41卷 第13期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年7月

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

高 辉 张允武 盛六四 齐 飞 刘益敏
(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230026)

关键词 阈值光电子(TPE) 阈值光电子-光离子符合(TPEPICO) 同步辐射(SR)

光电离方法是研究原子、分子和团簇的能态、结构及动力学性质的重要工具和手段之一[1]. 光电离实验是研究实验中出现的3种粒子即吸收的光子、产生的离子和出射的电子的相互关系. 研究入射的光子和出射离子关系的技术主要有:四极质谱、飞行时间(TOF)质谱、扇型磁场及电场和磁场相结合的Wien-filter方法等,测定特定质量的离子计数强度随入射的光子能量变化的关系,获得光电离效率曲线(PIES). 分析入射的光子能量和出射电子的动能的关系,可分为两种主要技术:一种是固定入射的光子能量,分析出射电子的动能,即目前广泛应用的光电子能谱技术(PES)[2,3];另一种方法是改变入射光的波长,研究当入射光子能量等于分子电离阈值或某一个态的阈值能量时产生的零动能的光电子,由此获得阈值光电子谱——TPES[4~6]. 阈值光电子和同一事件的光离子符合获得阈值光电子-光离子符合谱(TPEPICO)[1,6,7]. 符合技术实际上是研究同一电离事件3种粒子的关系,广泛用于离子-分子反应和解离动力学.

TPEPICO方法相对PES技术使谱分辨提高了1~2数量级,达到了真正的态选择[1,6]. 一般说来使用连续同步光源能获得小于20 meV的能量分辨(使用脉冲同步光源,谱分辨通常小于10 meV),可清晰分辨出分子的振动结构. 由于TPEPICO技术可使用连续光源,对于像合肥国家同步辐射实验室这样的准连续同步光源来说是重要的.

1 实验装置

1.1 TPES装置

图1是我们实验中阈值电子分析器设计采取的方案,电离区位于两块平行金属板中间,一个弱电场(0.2~10 V/cm)使得电子和离子运行在不同的方向. 离子引出电极金属板中间有一个直径20 mm的金属网孔(透过率90%). 电子分析器金属板中间是一个有一定纵横比(通常5:1~40:1)的圆柱形小孔. 电子分析器的第一

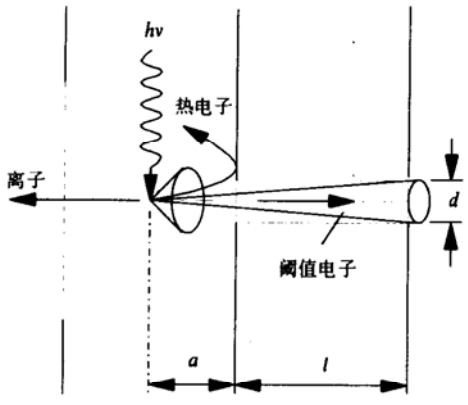


图1 阈值光电子分析器工作原理图

1995-11-10收稿,1995-12-28收修改稿

个小孔反射大部分能量超过 100 meV 的电子，第二个小孔进一步改变能量分辨. 这种立体角分析器仅接收运动方向与引出电场平行并在小孔轴线上的电子，少量初始速度在轴线上的高能电子也可以通过. 电离区与第一个小孔之间为电子加速区，第一个小孔和第二个小孔之间为电子自由飞行区，它们的长度比为 1:2，满足空间聚焦条件[8]. 显然较小的加速电压和较大的纵横比($l:d$)有助于提高能量分辨. 阈值电子分析器对零动能电子有极高的收集效率，其原理在文献[4～6]中有详细描述.

1.2 TPEPICO 装置

在符合实验中，我们采用大家熟知的离子 TOF 技术进行离子测量(如图 2(a)所示). 有关质谱分析的飞行管设计可参阅文献[8].

为了获取阈值电子需要一个弱电场，而获取离子和防止离子在电离区的积聚需要一个强电场. 在实际的符合实验中，我们用弱电场(0.2 V/cm)获取零动能电子，一旦记录到电子信号后立刻开启高压脉冲引出离子，在探测器记录到相关的离子前所有连续到达电子探测器的电子信号通过电子学方法抹掉，当离子探测器记录到离子信号后弱电场再恢复. 这里的脉冲电源是关键，引出脉冲的上升沿直接影响谱分辨. 实验中的脉冲电场为 100 V/cm，上升时间小于 30 ns(自制电源). 实验发现电源开关时约几十 A 的电流使得信号电缆记录到严重的高频(hf)噪声. 但电源的开关是在电子被探测后进行的，且脉冲的宽度(由能否全部抽出电离区的离子而定)通常较最快的离子到达探测器的时间短，因此可以用电子学方法将记录的噪声抹掉. 图 2 是用于 TPEPICO 的电子学设置和脉冲时序分布简图. 具体操作如下：在光经过电离区后产生需要符合的电子、离子对，电子在一个短时间(通常几十 ns)后到达探测器，信号经甄别(CFD)后触发一个时间幅度转换器(TAC). TAC 在开始 TOF 记时(start)后，产生一个高电平使得在记录到一个离子信号前(stop)不理会继续到达的电子信号，同时这个高电平的前沿触发两个门信号发生器(GDG). 两个门信号发生器中的一个去触发控制脉冲电源，另一个门用于消除信号电缆上记录的 hf 噪声和使得提前到达的非同一事件离子信号无效，防止过早地停止 TAC，同时限制脉冲电源的开关频率. 在获得一个离子信号(stop)后系统重新启动. 由 TAC 获得的符合信号可分别送入多道分析器(MCA)和单道分析器(SCA)，其中由 MCA 可获得 TOF 阈值光电子符合质谱，由 SCA 可选择特定的离子进行分析获得 TPEPICO 效率谱. 另外，实验中我们也采用一台精密脉冲发生器发出的脉冲，模拟电子信号. 脉冲频率以离子计数不再增大为限. 由 MCA 可获得离子 TOF 质谱，而由 SCA 选择特定的离子获得 PIES. 所有经过甄别后的电子、离子信号也分别送入计数器计数获得 TPES 和总包离子 PIES. 数据采集工作由 AST 4/50 型微机和自己编制的窗口软件 PCDAQ 实时控制.

2 结果和讨论

图 2(a)是 NSRL 光化学实验站用于 TPEPICO 实验装置示意图. 小孔式阈值电子分析器(参见图 1) $a = 5$ mm, $l = 10$ mm, $d = 2$ mm. 小孔轴线、SR 光束和超声分子束相互垂直.

图 3 是我们在 0.2V/cm 加速电场下获得的 Kr 的阈值光电子谱，可以分辨出一些由 Kr 原子的电子态$4s^2 4p^5 ns$和nd激发的自电离峰，两个系列的自电离都收敛于离子的电子态$^2P_{1/2}$. 由于自电离峰较靠近$^2P_{2/3}$阈值峰，因此$^2P_{2/3}$峰的记数有些可能源于自电离的影响，其最高峰位

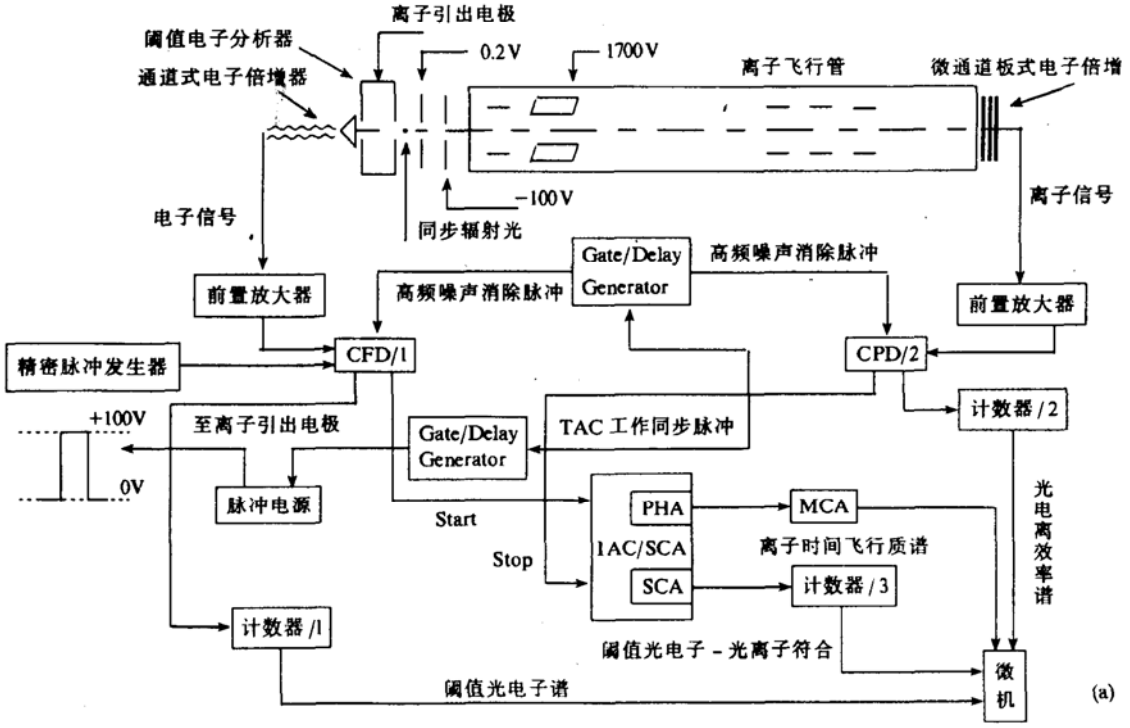


图 2(a)　TPEPICO 的电子学设置及实验装置示意图

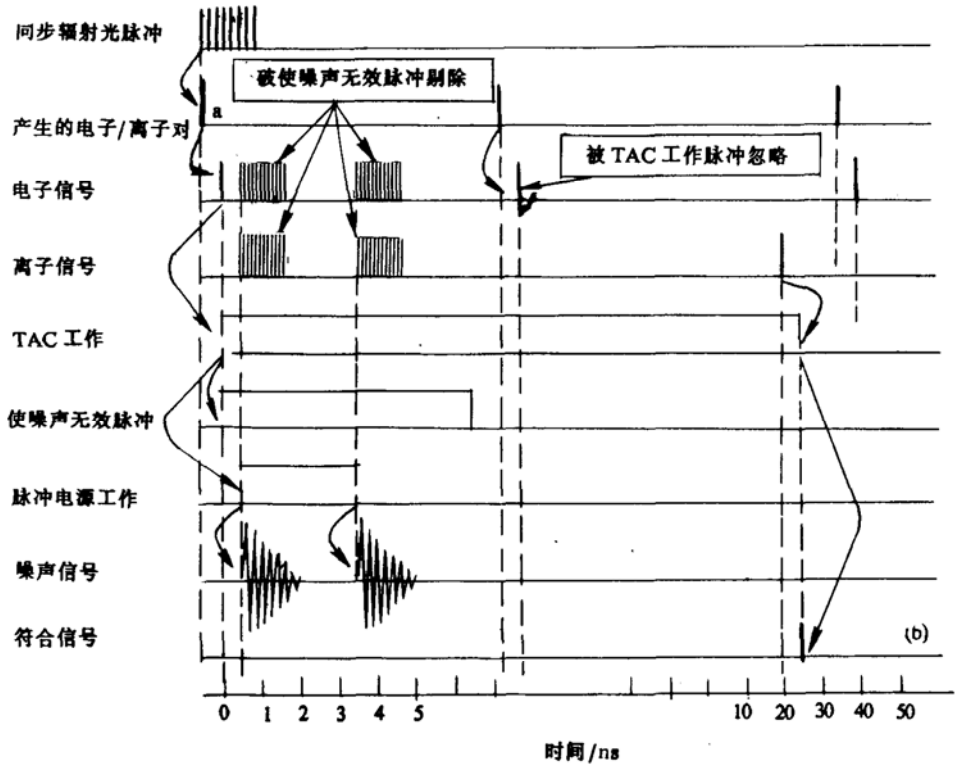


图 2(b)　脉冲时序分布简图

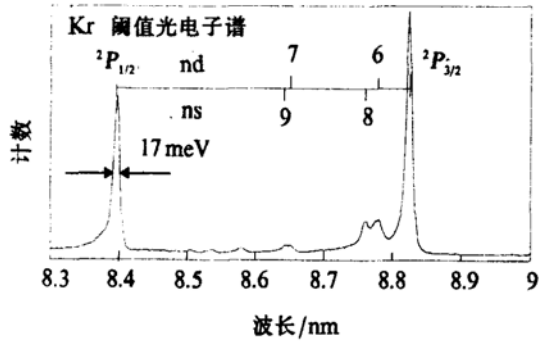


图3 Kr的阈值光电子谱

置不足以决定第一电离能. 考虑到Kr的$^2P_{1/2}$峰没有受到自电离的干扰, 我们将其半高宽(FWHM)作为仪器的能量分辨. 容易算得FWHM约17 meV. 由文献[4～6]计算的仪器能量分辨约5 meV, 测量值较大是由于受到单色仪波长分辨的影响.

图4是该系统获得的N_2分子在波长范围63～81 nm内的PIES, TPES和TPEPICO. 大量的Rydberg态自电离峰[9,10]存在于(a)、(b)、(c)中, 从(c)中仅能较清晰分辨出X(15.58 eV)和B(18.78

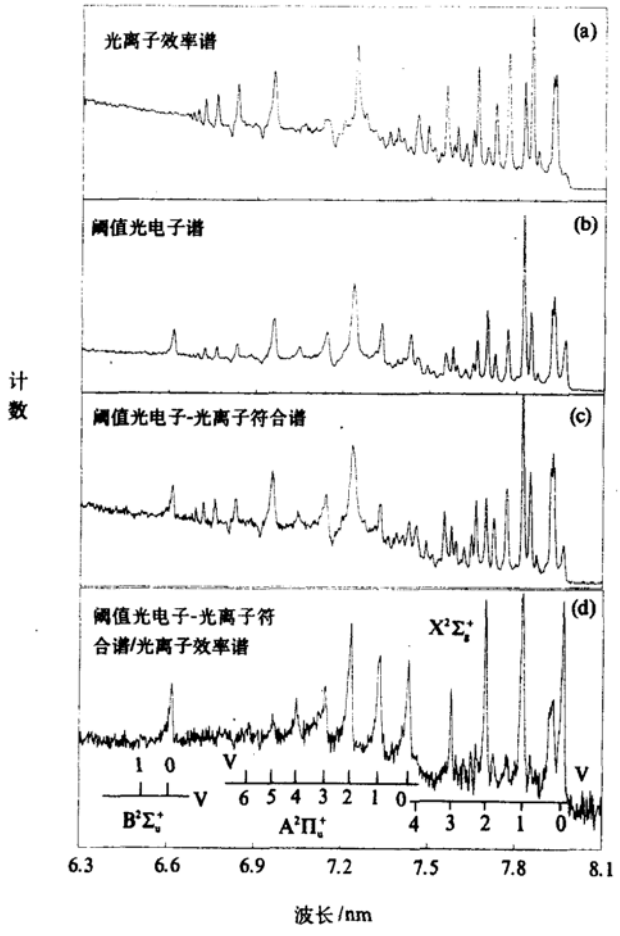


图4

(a)光电离效率谱PIES, (b)N_2的阈值光电子谱TPES, (c)用零动能光电子符合得到的效率谱TPEPICO, (d)消除(c)中自电离共振后的TPEPICO

eV)电子态的电离阈值,难以确定其振动结构. 图 4(d)是用 PIES 去除 TPEPICO 得到的经过处理的符合谱,从中能容易分辨出 X, A, B 电子态的振动结构,这也说明 TPEPICO/PIES 能有效地消除符合谱中的自电离影响[4,7,11].

从上面的讨论和实验来看,整套系统的能量分辨(17 meV)和质量分辨(大于 100)是较好的,但仍然有很多需改进的地方. 该系统待今年验收后将向国内外用户开放.

致谢　系统的调试得到了德国弗莱堡大学 Kamke 教授的帮助,在此表示感谢.

参　考　文　献

1 Ng C Y. Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodiss Ciation of Molecules and Clusters. New Jersey: World Scientific, 1991. 101～109

2 Eland J H D. Photoelectron Spectroscopy. London: Butterworths, 1974

3 Berkowitz J. Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy. New York: Academic Press, 1979

4 Spohr S, Guyon P M, Chupka W A. Threshold photoelectron detector for use in the vacuum ultraviolet. Rev Sci Insturm, 1971, 42:1 872～1 879.

5 Baer T, Peatman W B, Schlag E W. Photoionization resonance studies with a steradiancy analyzer. Chem Phys Lett, 1969, 4:243～250

6 Baer T. State selection by photoion-photoelectron coincidence. In: Bower M T ed. Gas Phase Ion Chemistry, Vol. 1. New York: Academic Press, 1979. 153～196

7 Morioka Y, Aoyama S, Kageyama Y *et al*. Dissociative photoionisation of N_2 from threshold to 29eV. J Phys B: At Mol Phys, 1984, 17:2 795～2 804

8 Wiley W C, Horowitz M L. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. Rev Sci Instrum, 1955, 26:1 150～1 157

9 Berg L E, Erman P, Kallne E *et al*. Studies of photoionization and photodissociation of N_2 in the 15～30 eV region using intense synchrotron radiation. Physica Scripta, 1991, 44:131～138

10 Shaw D A, Holland D M P, McDonald M A *et al*. A study of the absolute photoabsorption cross section and the photoionization quantum efficiency of nitrogen from the ionization threshold to 485Å. Chem Phys, 1992, 166:187～379

11 Morioka Y, Akahori T, Hayaishi T *et al*. Coincidence spectra of threshold photoelectrons and ions near the $C^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+. J Phys B: At Mol Phys, 1986, 19:1 075～1 080