

# 由飞行时间质谱峰形获取光解碎片平动能分布<sup>\*</sup>

石 勇 李奇峰 汪 华 戴静华 刘世林<sup>†</sup> 马兴孝

(中国科学院选键化学开放研究实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

(2003 年 12 月 29 日收到 2004 年 8 月 30 日收到修改稿)

由于在魔角条件下测量的飞行时间(TOF)质谱峰形与光解碎片的角分布无关,因而便于用含待定参数的平动能分布函数去拟合质谱峰形来获取光解碎片的平动能分布.与通常的拟合法不同,提出一种峰形参量法,只需通过测量 TOF 峰形的半高宽( $t_{1/2}$ )、四分之一高宽( $t_{1/4}$ )和四分之三高宽( $t_{3/4}$ ),便可借助文中提供的曲线图或解析式得出碎片平均平动能、平动能分布特征宽度以及描述实验装置本身的特征峰宽等.处理过程中,平动能分布及实验装置峰形均采用相应的高斯分布函数描述.

关键词:魔角, TOF 质谱, 平动能分布

PACC: 8250F, 3520X, 3450L, 3380G

## 1. 引 言

在分子或离子的光解动力学研究中,光解产物的平动能和角分布是了解光解机理的重要数据.已有很多成熟的实验技术成功用于此项测量,如离子速度成像<sup>[1]</sup>、碎片平动能谱<sup>[2]</sup>、Doppler 加宽测量<sup>[3]</sup>等等.其中以 TOF 质谱峰形测量最为简便.碎片物种测量的依据是它的质荷比,而平动能测量则源于光解时碎片所得反冲速度对 TOF 峰形的影响,这是因为离子的飞行时间与其初始速度有关.为了从 TOF 峰形获取光解碎片的平动能和角分布,需要从 TOF 峰形与碎片动量分布(即平动能分布和角分布)之间的联系出发,结合实际情况,提出运用这种联系的处理方法,这便是本工作的宗旨.

在魔角条件下,即光场偏振面与 TOF 飞行轴夹角为  $54.7^\circ$  时,TOF 峰形只依赖于碎片速率分布(或平动能分布)而与其动量的角分布无关,若不考虑描述装置本身峰形的仪器函数,则碎片平动能分布可由测得的峰形函数的微商获取<sup>[4]</sup>,或者由事先假定的含待定参数的分布函数去拟合 TOF 峰形求得<sup>[5]</sup>.

与上述方法不同,本文将介绍另外一种处理方法——峰形参量法,简言之,就是直接从 TOF 峰中读取几个峰形参量(如半高宽等),然后由这些峰形

参量来获取产物的平动能分布.显然这种方法要比微商法和拟合法简单.

## 2. 基本表达式

### 2.1. 光解碎片速度沿飞行轴方向投影的分布

光解碎片在  $v_x \rightarrow v_x + dv_x$ ,  $v_y \rightarrow v_y + dv_y$ ,  $v_z \rightarrow v_z + dv_z$  速度范围内,相对于跃迁偶极矩  $\mu$  的分布概率可一般地写为

$$F(\mu, \nu) dv_x dv_y dv_z, \quad (1)$$

其中  $\nu$  为碎片速度矢量,  $F$  为速度分布密度函数.在大多数情况下,速度方向只依赖于  $\mu$  和  $\nu$  间的夹角<sup>[6]</sup>,因而分布概率成为

$$F(e_\nu \cdot e_\mu, \nu) v^2 dv d\Omega_\nu, \quad (2)$$

式中  $e_\mu$  和  $e_\nu$  分别为  $\mu$  和  $\nu$  方向的单位矢量,  $d\Omega_\nu$  为  $e_\nu$  方向上的立体角元.

又若光解光的偏振方向单位矢量为  $e_E$ ,则光场电矢量  $E$  在  $\mu$  方向投影比例于  $e_E \cdot e_\mu$ ,因而辐射跃迁概率  $\propto (e_E \cdot e_\mu)^2$ .在气相中,  $\mu$  相对于光场电矢量的取向是各向同性的,即,在任意方向取向的概率等于  $d\Omega_\mu/4\pi$ ,故最终碎片速度分布概率应为

$$\frac{3}{4\pi} (e_E \cdot e_\mu)^2 F(e_E \cdot e_\mu, \nu) v^2 dv d\Omega_\nu d\Omega_\mu. \quad (3)$$

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G1999075304)和国家自然科学基金(批准号:20273063)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: slliu@ustc.edu.cn

将上式对  $d\Omega_\mu$  积分之后得<sup>[6]</sup>

$$(4\pi)^{-1}[1 + \beta P_2(\mathbf{e}_E \cdot \mathbf{e}_v)](v)^2 v d\Omega_\mu, \quad (4)$$

式中

$$P_2(x) = (3x^2 - 1)/2, \quad (5)$$

$$\beta = \frac{2P_2(\mathbf{e}_\mu \cdot \mathbf{e}_v)}{\Omega_\mu} = \frac{\oint 2P_2(\mathbf{e}_\mu \cdot \mathbf{e}_v) F(\mathbf{e}_\mu \cdot \mathbf{e}_v, v) d\Omega_\mu}{\oint f(v)}, \quad (6)$$

$$f(v) = \oint F(\mathbf{e}_\mu \cdot \mathbf{e}_v, v) d\Omega_\mu, \quad (7)$$

$\beta$  称为各向异性参数(anisotropy parameter)<sup>[6]</sup>.

实验中观测得到的飞行时间质谱峰是碎片在飞行轴线方向上的一维分布,因此要将(4)式的速度分布投影到飞行轴方向线上.经过运算之后,碎片速度在飞行轴线  $y$  上的投影  $v_y$  的分布概率为

$$g(v_y) dv_y \propto \left[ \int_{|v_y|}^{\infty} (2 - \beta^+ + 3\beta^+ (v_y/v)^2) f(v) v dv \right] dv_y, \quad (8)$$

或

$$g(v_y) dv_y \propto \left[ \int_{\frac{1}{2}mv_y^2}^{\infty} (2 - \beta^+ + 3\beta^+ mv_y^2/2\varepsilon) P(\varepsilon) d\varepsilon \right] dv_y, \quad (9)$$

其中

$$\beta^+ = \beta P_2(\mathbf{e}_E \cdot \mathbf{e}_y) = \frac{\beta}{2} (\chi \mathbf{e}_E \cdot \mathbf{e}_y)^2 - 1, \quad (10)$$

平动能  $\varepsilon = \frac{1}{2} mv^2$ ,  $P(\varepsilon)$  为碎片平动能分布.

## 2.2. 魔角条件

在(10)式中,若取  $\chi (\mathbf{e}_E \cdot \mathbf{e}_\mu)^2 - 1 = 0$ , 即  $E$  与  $y$  轴的夹角为  $54.7^\circ$ , 则不论  $\beta$  为何值均有  $\beta^+ = 0$ , 故  $54.7^\circ$  常被称之为魔角<sup>[7]</sup>. 则(9)式简化为

$$g(v_y) dv_y \propto \left[ \int_{\frac{1}{2}mv_y^2}^{\infty} P(\varepsilon) d\varepsilon \right] dv_y. \quad (11)$$

显然,将对应于实验测量所得之  $g(v_y)$  对  $v_y$  求导,便可得到碎片平动能分布函数  $P(\varepsilon)$ . 不过,这只有在实验装置本身造成的峰宽远窄于  $g(v_y)$  特征宽度时才是适当的. 否则实验测得的 TOF 峰将不是  $g(v_y)$  而是  $g(v_y)$  同仪器函数的卷积. 因此,一般而言,应该考虑到仪器函数的影响.

## 2.3. 仪器函数的处理

当碎片平动能远小于 TOF 装置引出场提供的

离子势能时,离子初速  $v_y$  同飞行时间的联系为

$$v_y = -kt, \quad (12)$$

$$k = qE_1/m, \quad (13)$$

式中  $E_1$  为引出场的电场强度,  $q$  为离子所带的电荷,  $m$  为离子的质量. 在(12)式中已设 TOF 中心 ( $v_y = 0$ ) 所对应的时刻为零.  $k$  具有加速度量纲且对既定实验而言为一常量. 应用(12)式(11)式转化为

$$g(v_y) dv_y \rightarrow g(-kt) \chi(-kt) \propto \tilde{g}(t) dt, \quad (14)$$

$$\tilde{g}(t) = \int_{\frac{1}{2}mk^2 t^2}^{\infty} P(\varepsilon) d\varepsilon.$$

设描述 TOF 装置本身的仪器函数为  $h(t)$ , 则实测峰形为

$$\begin{aligned} \alpha(t) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} h(t-t') \tilde{g}(t') dt' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} h(t-t') \left[ \int_{\frac{1}{2}mk^2 t'^2}^{\infty} P(\varepsilon) d\varepsilon \right] dt'. \end{aligned} \quad (15)$$

可以看出,考虑到仪器函数的影响,不可能用对  $t$  求导的方法得到被积函数  $P(\varepsilon)$ , 除非  $h(t) = \delta(t)$ .

## 2.4. 高斯型分布函数的应用

为了对(15)式进行运算,需要赋予  $h$  和  $P$  以确定的函数形式. 首先,如通常所做的那样,仪器函数可设为高斯型

$$h(t-t') \propto e^{-\left(\frac{t-t'}{\tau}\right)^2}, \quad (16)$$

其次,对于单一通道的光解而言,解离碎片平动能也可采用高斯型分布描述<sup>[8]</sup>, 即

$$P(\varepsilon) \propto e^{-\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{w}\right)^2}. \quad (17)$$

以上两式中,  $\tau$  和  $w$  分别对应于仪器函数分布宽度和碎片平动能分布宽度. (17)式中  $\bar{\varepsilon}$  为平均平动能,同时也是最可几平动能. 将(16)(17)两式代入(15)

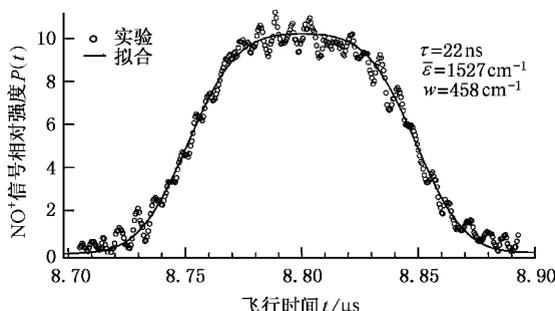


图1 魔角条件下,光解波长为  $323.41 \text{ nm}$  时  $\text{N}_2\text{O}^+$  光解碎片  $\text{NO}^+$  的 TOF 质谱峰及其拟合(其中  $\circ$  为实验结果,实线为拟合结果.拟合所得结果在右上角标出)

式得

$$\alpha(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{t-t'}{\tau}\right)^2} \left( \int_{\frac{1}{2}mk^2 t'^2}^{\infty} e^{-\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{w}\right)^2} d\varepsilon \right) dt' \quad (18)$$

利用(18)式通过拟合实验峰形来确定式中的待定参量  $\bar{\varepsilon}$ ,  $w$  和  $\tau$ , 从而达到确定碎片平动能分布和仪器函数的目的. 图 1 为一个典型的 TOF 测量峰形及其拟合情况<sup>[9]</sup>. 必要的说明和数据均可在图注和图中见到.

### 3. 峰形参量法

如上所述, 在魔角条件和高斯型分布的前提下, 可借助(18)式的积分运算, 通过拟合每个 TOF 峰形来获取表征平动能分布和仪器函数的参量  $\bar{\varepsilon}$ ,  $w$  和  $\tau$ . 不过注意到一个事实: 我们的目的是得到三个参量( $\bar{\varepsilon}$ ,  $w$  和  $\tau$ ), 但为此却必须对每一个质谱峰计算大量的  $\alpha(t)$  值, 且这样的计算还需反复进行多次以求得计算峰形同实验峰形间的最佳符合. 而实际上, 为了得到三个参量, 或许只需 TOF 的三个特征量的值就够了. 以下就来讨论这件事. 为叙述方便起见, 先假定  $\tau$  为已知量.

#### 3.1. 峰形参量和各量的无量纲化

定义 TOF 特征峰宽  $t_\alpha$ , 它满足

$$\alpha(t_\alpha) / \alpha(0) = \alpha, \quad (\alpha < 1), \quad (19)$$

$\alpha(0)$  对应于质谱峰的中心极大值.  $\alpha = 1/4, 1/2$  和  $3/4$  分别对应于特征峰宽  $t_{1/4}, t_{1/2}$  和  $t_{3/4}$ . 我们以这三个量作为峰形参量. 又, 为了使将要给出的结果具有普遍性而不受具体实验条件的限制, 下面引入以下无量纲变量.

$$\text{无量纲时间: } \tilde{t} = t/\tau, \quad (20a)$$

$$\text{无量纲平动能: } \tilde{\varepsilon} = \varepsilon / \frac{1}{2}mk^2\tau^2, \quad (20b)$$

$$\text{无量纲能量分布特征宽度: } \tilde{w} = w / \frac{1}{2}mk^2\tau^2, \quad (20c)$$

$$\text{相对能宽: } c = w/\bar{\varepsilon} = \tilde{w}/\tilde{\varepsilon}. \quad (20d)$$

进行上述代换并经整理后(18)式转换为

$$\alpha(t) \lambda dt \rightarrow P(\tilde{t}) d\tilde{t},$$

式中

$$P(\tilde{t}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\tilde{t}+b)^2} db \int_{\frac{b^2-\tilde{\varepsilon}}{\tilde{w}}}^{\infty} e^{-\psi^2} d\psi, \quad (21)$$

而无量纲峰宽

$$P(\tilde{t}_\alpha) / P(0) = \alpha, \quad \alpha = 1/4, 1/2, 3/4. \quad (22)$$

由于  $P = P(\tilde{t}, \tilde{\varepsilon}, c)$ , 故条件(22)确定了  $\tilde{t}_\alpha$  对  $\tilde{\varepsilon}, c$  的依赖关系. 给定一组  $(\tilde{\varepsilon}, c)$ , 便可通过(21)和(22)式计算出相应的一组  $\tilde{t}_\alpha$ , 从而建立  $\tilde{t}_\alpha$  同  $(\tilde{\varepsilon}, c)$  之间的函数关系

$$\tilde{t}_\alpha = f_\alpha(\tilde{\varepsilon}, c), \quad \alpha = 1/4, 1/2, 3/4. \quad (23)$$

反过来, 由(23)式, 原则上可将  $\bar{\varepsilon}$  和  $c$  表为  $\tilde{t}_\alpha$  的函数,

$$\tilde{\varepsilon} = \varphi(\tilde{t}_{1/4}, \tilde{t}_{1/2}, \tilde{t}_{3/4}), \quad (24)$$

$$c = \psi(\tilde{t}_{1/4}, \tilde{t}_{1/2}, \tilde{t}_{3/4}). \quad (25)$$

于是由已知的  $\tau$ , 从峰形参量  $t_\alpha$  得出相应的  $\tilde{t}_\alpha$ , 进而由(24)和(25)式求出  $\tilde{\varepsilon}$  和  $c$ , 便得到了描述碎片平动能分布的参量  $\bar{\varepsilon}$  和  $w$ . 又, 由(23)式的方程组可知, 三个峰形参量并不独立(三个  $\tilde{t}_\alpha$  的方程只含两个变量  $\bar{\varepsilon}$  和  $c$ ), 因此必有一个联系三个  $\tilde{t}_\alpha$  的方程存在

$$\chi(\tilde{t}_{1/4}, \tilde{t}_{1/2}, \tilde{t}_{3/4}) = 0, \quad (26)$$

故当  $\tau$  为未知时,  $\tau$  同  $t_\alpha$  间的联系由(26)式提供. 以下的工作便是: (1)由设定的  $(\tilde{\varepsilon}, c)$  算出  $\tilde{t}_\alpha$ ; (2)由计算出的  $\tilde{t}_\alpha$  反演  $\tilde{\varepsilon}$  和  $c$  对  $\tilde{t}_\alpha$  的依赖规律.

#### 3.2. 计算和归纳

在  $\tilde{\varepsilon} = 0-20$ ,  $c = 0.1-0.7$  范围内, 选择足够小的步长, 用(21)和(22)式计算了所有与  $(\tilde{\varepsilon}, c)$  对应的  $(\tilde{t}_{1/4}, \tilde{t}_{1/2}, \tilde{t}_{3/4})$ . 选择  $\tilde{\varepsilon} < 20$  是因为当  $\tilde{\varepsilon} > \tilde{w} \gg 1$  时, 由(21)和(22)式可导出  $\tilde{\varepsilon}$  的渐近表达式(数学推导见附录)

$$\tilde{\varepsilon} \sim \tilde{t}_{1/2}^2 \sim (\tilde{t}_{1/4}^2 + \tilde{t}_{3/4}^2) / 2, \quad (27)$$

因而毋需进行数值计算. 另一方面,  $c$  的选择是考虑到发生解离事件时只能  $\varepsilon > 0$ , 应该有  $P(\varepsilon) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} 0$ , 这要求分布函数中的指数因子  $e^{-\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{w}\right)^2} \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} e^{-\left(\frac{\bar{\varepsilon}}{w}\right)^2} = e^{-\frac{1}{c^2}} \ll 1$ . 若  $c \leq 1/\sqrt{2} (\approx 0.71)$ , 则  $e^{-1/c^2} \leq e^{-2} (\approx 0.14)$ . 故以后只考虑  $c \leq 0.7$  的情形. 通过数值计算, 用列表方式建立了  $(\tilde{\varepsilon}, c)$  同  $(\tilde{t}_{1/4}, \tilde{t}_{1/2}, \tilde{t}_{3/4})$  的联系. 下面介绍对数据的归纳.

##### 3.2.1. 关于 $\tilde{\varepsilon}$

受(27)式的提示, 在建立  $\tilde{\varepsilon}$  同  $\tilde{t}_\alpha$  联系时, 应优

先观察  $\tilde{\epsilon}$  对  $\tilde{t}_{1/2}^2$  (或者  $(\tilde{t}_{1/4}^2 + \tilde{t}_{3/4}^2)/2$ ) 的依赖关系. 果然, 当利用计算数据作  $\tilde{\epsilon} - \tilde{t}_{1/2}^2$  曲线时(图 2), 看到了特别简单的联系. 图 2 中  $\tilde{\epsilon}$  随  $\tilde{t}_{1/2}^2$  单调上升, 且几乎同  $c$  无关. 同时, 正如(27)式所表明的, 当  $\tilde{\epsilon}$  较大时, 曲线斜率趋于 1. 图 2 中的曲线可用一简单的解析式来表达, 即

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{t}_{1/2}^2 - \gamma \ln 2, \quad \gamma = e^{-1.3 \tilde{t}_{1/2}^2 - \ln 2}, \quad (28)$$

式中  $\ln 2$  的出现是因为当  $\tilde{\epsilon} \rightarrow 0$ , 因而  $\tilde{w} \rightarrow 0$  时, TOF 峰形实际上由仪器函数表达, 即  $P(\tilde{t}) \propto e^{-\tilde{t}_a^2}$ , 导致  $\tilde{t}_a^2 = -\ln \alpha$ . 故  $-\ln \alpha$  为  $\tilde{t}_a^2$  的下限. 式中  $\gamma$  必须具有的性质是, 当  $\tilde{t}_{1/2}^2 \gg 1$  时,  $\gamma \ll 1$ , 因而  $\tilde{\epsilon} \approx \tilde{t}_{1/2}^2$ ; 当  $\tilde{t}_{1/2}^2 \rightarrow \ln 2$  时,  $\gamma \rightarrow 1$ , 因而  $\tilde{\epsilon} \rightarrow 0$ . 而  $\gamma$  的具体形式则是按既要与计算结果符合, 又要尽可能简单的原则凭经验选定的. (28) 式对应于图 2 的实线, 而图中  $\circ$  和  $+$  分别对应于  $c = 0.1$  和  $0.7$  时结果. 可见(28)式同数值结果是高度一致的.

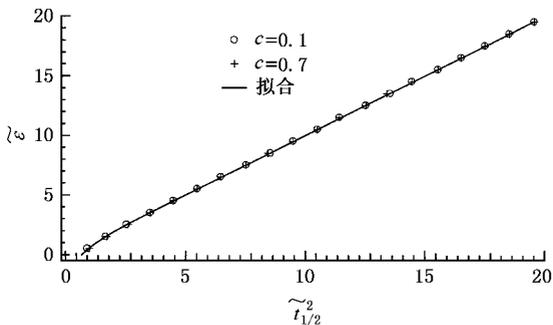


图 2  $\tilde{\epsilon}$  对  $\tilde{t}_{1/2}^2$  的变化关系(实线为(28)式对应的曲线)

### 3.2.2. 关于 $\tilde{w}$

仿照(27)式, 也可得出一个当  $\tilde{\epsilon} > \tilde{w} \gg 1$  时,  $\tilde{w}$  的渐近表达式

$$\tilde{w} \sim 1.0483(\tilde{t}_{1/4}^2 - \tilde{t}_{3/4}^2). \quad (29)$$

遗憾的是, 此式仅当  $\tilde{w}$  很大时才适用, 以致并无实际意义. 而对于(27)式而言只要  $\tilde{\epsilon} \geq 2$  便可适用了. 经过反复尝试, 最后给出一个以  $c$  为参数的  $\tilde{\epsilon} - (\tilde{t}_{1/4}^2 - \tilde{t}_{3/4}^2)$  曲线簇(示于图 3), 用它来求得  $\tilde{w}$  的值. 具体做法是, 先由图 2 或解析表达式(28)对确定的  $\tilde{t}_{1/2}^2$  求出相应的  $\tilde{\epsilon}$ , 然后用所得  $\tilde{\epsilon}$  联合  $(\tilde{t}_{1/4}^2 - \tilde{t}_{3/4}^2)$  在图 3 的平面中确定一个点, 其对应的  $c$  值当在两条相邻曲线的  $c$  值之间. 最后由该点至相邻曲

线的距离用内插法求出下一位有效值. 最后,  $\tilde{w} = c \tilde{\epsilon}$  便告确定.

### 3.2.3. 关于 $\tau$

以上讨论均设  $\tau$  为已知. 实际上, 通过峰形参量可以确定出  $\tau$  的大小. 现在来处理这一问题. 令

$$T = \frac{t_{1/4}^2 + t_{3/4}^2}{2t_{1/2}^2} = \frac{\tilde{t}_{1/4}^2 + \tilde{t}_{3/4}^2}{2\tilde{t}_{1/2}^2}, \quad (30)$$

按(27)式, 当  $\tilde{\epsilon} > \tilde{w} \gg 1$  时, 应有  $T \rightarrow 1$ . 另一方面, 当  $\tilde{\epsilon} \rightarrow 0$  时,  $\tilde{t}_a^2 = -\ln \alpha$ , 因而  $T \rightarrow T_0 = \frac{\ln 4 + \ln 4/3}{2 \ln 2}$ . 有鉴于此, 可尝试性地给出一个解析表达式,  $T = 1 + (T_0 - 1)\xi$ . 对于函数  $\xi$  的要求是, 当  $\tilde{\epsilon} \rightarrow 0$  时,  $\xi \rightarrow 1$ , 因而  $T \rightarrow T_0$ ; 当  $\tilde{\epsilon} > \tilde{w} \gg 1$  时,  $\xi \rightarrow 0$ , 因而  $T \rightarrow 1$ . 最后确定的结果是

$$T = 1 + (T_0 - 1)e^{-0.8\left(\frac{t_{1/2} - \sqrt{\ln 2}}{\tau}\right)}. \quad (31)$$

照此公式, 从峰形参量  $t_a$  得出  $T$ , 进而可确定出  $\tau$ . 图 4 给出了  $T$  同  $\tilde{t}_{1/2}$  的依赖关系. 图中实线表示(31)式的结果, 符号“ $\circ$ ”和“ $+$ ”表示数值计算结果. 看上去, 两者的符合程度不是很理想. 这是因为当  $\tilde{\epsilon} > \tilde{w} \gg 1$  时,  $\tau$  的大小对测量结果并无明显影响, 既然如此, 也就不宜从测量结果反推出  $\tau$  的准确数值. 事实上, 在此情况下, 考虑仪器函数本属多余. 注意到, 当  $\tilde{t}_{1/2} \geq 1.5$  时, 表达  $\tilde{\epsilon}$  的(28)式右端第二项的值  $< 0.1$ , 而第一项的数值  $\geq 2.25$ . 因此在 4% 的相对误差范围内(28)式简化为

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{t}_{1/2}^2, \quad \text{即 } \bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m k^2 t_{1/2}^2,$$

$\tau$  的准确与否并不影响平均平动能  $\bar{\epsilon}$  的大小. 另一方面, 对于  $\tilde{t}_{1/2} = 1$ , 仪器函数的影响需要考虑. 这时按图 3 中实线所得  $\tau$  的相对误差约为 10%. 同类似的分析, 它对  $\epsilon$  引起的最终误差  $\leq 20\%$ . 对于图 3 所示的  $\tilde{\epsilon}(\tilde{t}_{1/4}^2 - \tilde{t}_{3/4}^2, c)$  情况类似, 不在赘述.

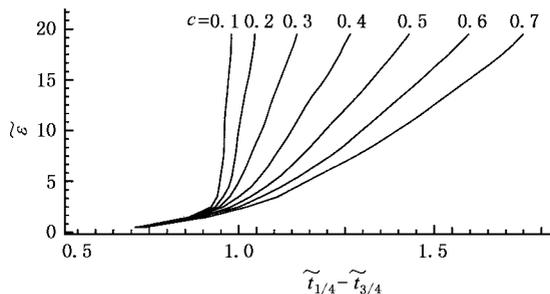


图 3  $\tilde{\epsilon}$  随  $\tilde{t}_{1/4}^2 - \tilde{t}_{3/4}^2$  的变化图(不同的曲线对应的  $c$  的值不同)

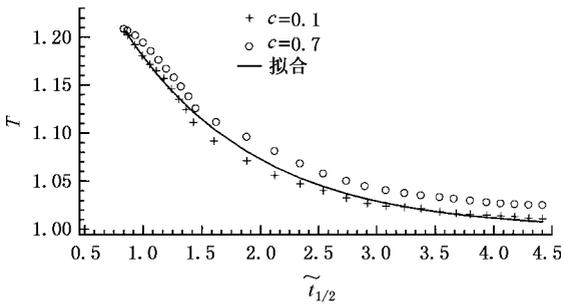


图4  $T$  对  $t_{1/2}$  的依赖关系(实线为(31)式对应的曲线)

最后,将峰形参量法的应用概括如下:

1. 对于一个实测 TOF 质谱峰,测出其特征峰宽  $t_\alpha$  ( $\alpha = 1/4, 1/2, 3/4$ ).
2. 将  $t_\alpha$  代入(31)式求出相应的  $\tau$ , 得出特征峰宽  $\tilde{t}_\alpha$ .
3. 由  $\tilde{t}_\alpha$  通过图 2 或(28)式求得  $\tilde{\varepsilon}$ .
4. 由  $\tilde{\varepsilon}$  和  $\tilde{t}_\alpha$  通过图 3 确定  $c$ , 因而得到  $\tilde{w}$ .
5. 按  $\tilde{\varepsilon}$  和  $\tilde{w}$  定义, 分别乘以  $\frac{1}{2} mk^2 \tau^2$ , 得出  $\bar{\varepsilon}$  和  $w$ .
6. 对于较大的  $\tilde{\varepsilon}$  和  $\tilde{w}$ , 最后结果  $\bar{\varepsilon}$  和  $w$  将不受  $\tau$  的精度影响. 对于较小的  $\tilde{\varepsilon}$  和  $\tilde{w}$ ,  $\bar{\varepsilon}$  和  $w$  的相对误差稍大, 约 20%.

7. 峰形参量法适用的条件: 单一光解离通道, 魔角测量, 高斯型分布函数.

## 附 录 $\tilde{\varepsilon} > \tilde{w} \gg 1$ 条件下, $\bar{\varepsilon}$ , $w$ 的渐近表达式

条件  $\tilde{\varepsilon} > \tilde{w} \gg 1$  意味着仪器函数的特征宽度远小于平动能分布的特征宽度, 这时仪器函数的作用同  $\delta(t - t')$  类似, 于是文中(18)式过渡为

$$\alpha(t) \propto \int_{\frac{1}{2}mk^2 t^2}^{\infty} e^{-\left(\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{w}\right)^2} d\varepsilon, \quad (\text{A1})$$

相应地, 无量纲化之后, 文中(21)式转化为

$$F(\tilde{t}) \propto \int_{\frac{t^2 - \tilde{\varepsilon}}{\tilde{w}}}^{\infty} e^{-\psi^2} d\psi,$$

或

$$F(\tilde{t}_\alpha) \propto \int_{A_\alpha}^{\infty} e^{-\psi^2} d\psi, \quad A_\alpha = \frac{\tilde{t}_\alpha^2 - \tilde{\varepsilon}}{\tilde{w}}. \quad (\text{A2})$$

注意到,

$$\begin{aligned} F(0) &\propto \int_{-\tilde{\varepsilon}/\tilde{w}}^{\infty} e^{-\psi^2} d\psi = \left( \int_{-\infty}^{\infty} - \int_{\tilde{\varepsilon}/\tilde{w}}^{\infty} \right) e^{-\psi^2} d\psi \\ &= \sqrt{\pi} - 0 \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{w}{\varepsilon}} e^{-\left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{w}\right)^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

当  $\frac{w}{\varepsilon} = \frac{\tilde{w}}{\tilde{\varepsilon}} \leq \frac{1}{\sqrt{2}}$  时, 余项不超过 0.04, 同  $\sqrt{\pi}$  相比, 余项引起的相对误差  $< 2.3\%$ . 略去余项误差之后,

$$\begin{aligned} \frac{F(\tilde{t}_\alpha)}{F(0)} + \frac{F(\tilde{t}_{1-\alpha})}{F(0)} &= 1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \int_{A_\alpha}^{\infty} + \int_{A_{1-\alpha}}^{\infty} \right) e^{-\psi^2} d\psi \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \int_{-\infty}^{\infty} - \int_{-A_{1-\alpha}}^{A_\alpha} \right) e^{-\psi^2} d\psi \\ &= 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-A_{1-\alpha}}^{A_\alpha} e^{-\psi^2} d\psi. \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

欲上式成立, 除非

$$A_\alpha + A_{1-\alpha} = 0, \quad (\text{A5})$$

由此得

$$\tilde{\varepsilon} = (\tilde{t}_\alpha^2 + \tilde{t}_{1-\alpha}^2)/2. \quad (\text{A6})$$

令  $\alpha$  分别等于 1/2 和 1/4, 便得到文中(27)式的结果.

又类似于(A4)式的做法, 取

$$\begin{aligned} \frac{F(\tilde{t}_{1-\alpha})}{F(0)} - \frac{F(\tilde{t}_\alpha)}{F(0)} &= 1 - 2\alpha \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \int_{A_{1-\alpha}}^{\infty} - \int_{A_\alpha}^{\infty} \right) e^{-\psi^2} d\psi \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{A_{1-\alpha}}^{A_\alpha} e^{-\psi^2} d\psi \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-A_\alpha}^{A_\alpha} e^{-\psi^2} d\psi \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{A_\alpha} e^{-\psi^2} d\psi, \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

令  $\alpha = 1/4$ , 求解该方程, 得  $A_{1/4} = 0.477$ , 按定义  $A_{1/4} = (\tilde{t}_{1/4}^2 - \tilde{\varepsilon})/\tilde{w}$ , 结合(A6)式得

$$\tilde{w} = 1.05(\tilde{t}_{1/4}^2 - \tilde{t}_{3/4}^2). \quad (\text{A8})$$

[1] Chardler D W and Houston P L 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1445  
 [2] Ashfold M N R Baggott J E 1987 *Molecular Photodissociation Dynamics* (The Royal Society of Chemistry)  
 [3] Kim H L Wichramaaratchi M A Zhang X and Hall G E 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 2033  
 [4] Cheng P Zhong Y D and Zewail A H 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 6216

[5] Vasude R Zare R N and Dixon R N 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4863  
 [6] Zare R N and Herschbach D R 1963 *Proc. IEEE*, **51** 173;  
 Zare R N 1972 *Mol. Photochem.* **4** 1  
 [7] Kinsey J L 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 2560  
 [8] Xu H F Guo Y Liu S L Ma X X and Dai D X Sha G H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 5722  
 [9] Xu H F et al 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 1759 (in Chinese) [徐海峰等 2004 物理学报 **53** 1759]

# An approach to obtain the photofragment translational energy distribution from time-of-flight profile<sup>\*</sup>

Shi Yong Li Qi-Feng Wang Hua Dai Jing-Hua Liu Shi-Lin<sup>†</sup> Ma Xing-Xiao

( *Open Laboratory of Bond Selective Chemistry ,Department of Chemical Physics ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 , China* )

( Received 29 December 2003 ; revised manuscript received 30 August 2004 )

## Abstract

At the magic angle , the time-of-flight mass-spectrometer ( TOF-MS ) profile depends only on the translational energy distribution of photofragment , and is independent of the angle distribution of recoil momentum , therefore , the translational energy distribution is usually determined by fitting the measured TOF-MS profile. Different from the above procedure , we take another approach in the present work. According to this method , by measuring three widths at half maximum (  $t_{1/2}$  ) , one-fourth maximum (  $t_{1/4}$  ) and three-fourth maximum (  $t_{3/4}$  ) of the TOF-MS profile , the averaged translational energy , the width of translational energy distribution , as well as the width of instrumental function can be determined from numeric tables or mathematical expressions. In this method , both the translational energy distribution and the instrumental function are described by Gaussian functions .

**Keywords** : magic angle , TOF-MS profile , translational energy distribution

**PACC** : 8250F , 3520X , 3450L , 3380G

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. G1999075304 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 20273063 ).

<sup>†</sup> E-mail : slliu@ustc.edu.cn