

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^{*}

唐小锋 牛铭理 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)

(2009 年 12 月 16 日收到; 2010 年 2 月 21 日收到修改稿)

对电子和离子同时采用速度聚焦电场收集的阈值光电子-光离子符合成像谱仪能够有效提高电子的收集效率和能量分辨率. 利用该符合成像谱仪, 开展了 Xe/Ar/Ne 惰性混合气体及 NO 分子的阈值光电子谱、阈值光电子-光离子符合质谱和质量选择的符合光谱等实验研究, 精确测量了 NO 分子的电离势, 并且获得了 NO⁺ 离子振动态分辨的 $X^1\Sigma^+$, $c^3\Pi$ 和 $B^1\Pi$ 态光谱. 还进一步研究了 NO⁺ 离子 $c^3\Pi$ 态的解离动力学, 通过拟合碎片 N⁺ 离子的符合飞行时间质谱峰形, 得到了解离过程中释放的总平动能为 0.717 eV.

关键词: 符合光谱, 阈值光电子, 同步辐射, 解离动力学

PACC: 2970F, 3280F, 3365C, 0781

1. 引 言

分子吸收真空紫外(vacuum ultra-violet, 简记为 VUV)光子后经常发生光解离和光电离等现象, 这些现象广泛存在于星际空间、大气化学和生物科学等领域. 通过研究这些现象, 可以获知分子的电离势、键能和解离速率等信息, 从而在分子层次上加深对物理化学现象的认识和理解. 由于大多数的原子和分子电离势在 10 eV 左右, 位于真空紫外光波段, 而商业化激光器一般仅能提供紫外和可见波长的光, 因此实验室中普遍采用共振增强多光子电离技术(resonance-enhanced multi-photon ionization, 简记为 REMPI)^[1-4] 开展分子的电离研究. 相对而言, 单光子电离技术^[5-7] 中, 分子仅吸收一个 VUV 光子就能够电离, 其过程更加简单清晰, 特别是具有波长范围宽且连续可调等特点的同步辐射光源的逐渐使用, 使得单光子电离技术获得了广泛应用.

通常, 一次光电离事件会产生一个电子和与之相应的离子. 检测电子信号可以获得分子的光电子

谱(photoelectron spectroscopy, 简记为 PES), 检测离子信号强度随光子能量的变化关系则能够获得分子的光电离效率曲线(photo-ionization efficiency curves, 简记为 PIE). 光电子-光离子符合(photoelectron-photoion coincidence, 简记为 PEPICO)技术可以同时探测电离过程中产生的电子和离子^[8-12], 从而能够更加清楚地反映出电离(或解离)过程中的动力学信息. 在符合实验技术中, 光电子和光离子在电场作用下分别沿相反方向飞行, 由于电子的质量轻, 到达探测器的时间(10—100 ns)相对于离子的飞行时间(约 10 μ s)可忽略不计, 因此以电子到达探测器的时刻为离子飞行时间的计时起点, 经过某一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.

根据实验采用的光源和检测电子能量方法的不同, 光电子-光离子符合技术可以分为两类^[12]. 当光子能量固定, 通过能量分析器来检测和分析不同能量的电子, 相应的符合测量方法称为 PEPICO, 如 Eland^[9] 采用气体放电灯电离分子, 运用半球能量分析器来收集分析各种电子. 当采用光子能量可调的光源, 仅仅检测具有零动能的电子(即阈值光电子,

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 21027005, 10979042)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB815204)和教育部创新计划同步辐射研究生创新基金(批准号: 20080141S)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xzhou@ustc.edu.cn

threshold photoelectron), 这种实验方法一般称为阈值光电子-光离子符合 (TPEPICO). 相比较而言, 阈值光电子具有较高的收集效率和能量分辨率^[6].

速度成像技术^[13]可以使电离区内产生于不同位置但具有相同速度矢量的带电粒子聚焦于探测器上的同一点, 不仅实现了粒子 4π 立体角的收集, 而且能够有效提高粒子的能量分辨率. Baer 等^[14-16]和 Nahon 等^[17]在 TPEPICO 实验中采用速度成像技术来收集和区分具有不同平动能的电子, 获得了较高的电子收集效率和能量分辨率, 但是他们在收集检测离子时采用的是飞行时间质谱仪, 其电场所采用的栅网会降低离子的收集效率. 最近, 我们成功研制了一台基于同步辐射真空紫外光源的阈值光电子-光离子符合成像谱仪 (以下简称符合成像谱仪), 通过应用聚焦电场对电子和离子同时进行速度成像, 检测阈值光电子—光离子符合事件, 不仅大幅度提高了阈值光电子的收集效率和能量分辨率, 而且可以获得准确的离子平动能分布和角向分布等解离动力学信息^[18]. 其中, 我们在符合成像谱仪的电子检测端巧妙地运用排斥型聚焦电场, 减少了热电子的影响, 从而进一步降低了误符合事件发生的概率.

由于符合光谱本身具有质量选择性的优点, 使得其特别适用于团簇和混合物分子等体系的研究, 如精确测量各组成分子的电离能以及开展具有态选择的离子解离动力学等研究. 这里, 利用该符合成像谱仪, 我们开展了惰性混合气体和 NO 气体的阈值光电子谱 (threshold photoelectron spectroscopy, 简记为 TPES), TPEPICO 质谱和 TPEPICO 光谱等实验方面的研究, 不仅验证了实验装置的可靠性, 而且更重要的是获得了 NO^+ 离子振动态分辨的 $X^1\Sigma^+$, $c^3\Pi$ 和 $B^1\Pi$ 态光谱, 以及 NO^+ 分子离子 $c^3\Pi$ 态光解离碎片离子的平动能分布.

2. 实验装置及实验方法

符合成像谱仪及其工作的同步辐射光束线站在文献^[18,19]中已作了详细的报道, 这里仅做简单的描述. 合肥国家同步辐射实验室 U14A 光束线波荡器发出水平方向偏振的同步辐射光, 经一台 6 m 长的真空紫外单色仪进行分光. 单色仪共配备了三块光栅, 本文仅采用 370 l/mm 光栅, 其输出的光子能量可涵盖 7.5—22.5 eV 范围, 能量分辨本领

约为 2000^[19]. 实验中, 我们根据惰性气体等已知的电离势校准波长. 单色仪与符合成像谱仪之间安装有气体滤波器, 用以滤去波荡器产生的高次谐波.

符合成像谱仪的腔体由束源室和电离室两部分组成, 两室间由一个直径为 0.5 mm 的 Skimmer 连通, 构成差分真空系统. 一个直径为 30 μm 的喷嘴产生水平方向的连续超声分子束, Skimmer 位于喷嘴下游的 25 mm 处. 同步辐射光与分子束气体在谱仪电离区中心的水平面内垂直相交, 电离产生的电子和离子在同一个直流电场作用下沿相反方向竖直飞行, 其中电子飞行 250 mm 后被电子端微通道板 (micro-channel plate, MCP) 接收, 离子飞行 380 mm 后被离子端 MCP 接收, 电子和离子信号经放大后由多通道计数器 P7888 卡记录. 谱仪中所有的电极均为圆形开孔电极, 没有粘贴任何栅网. 整个腔体、电极片、电子和离子飞行管等均采用无磁不锈钢加工, 并进行热处理去磁, 且整个谱仪置于 μ 合金筒的屏蔽中, 以减少杂散电磁场和地磁场对电子测量的影响.

为同时提高电子和离子的收集效率和能量分辨率, 在符合成像谱仪的电子侧和离子侧均采用了速度聚焦电场设计, 电离区内产生于不同位置但具有相同速度矢量的电子或离子将会被聚焦于各自探测器的同一点. 与传统加速形式的速度聚焦电场不同, 在电子侧额外增加了两块电极构成排斥电场, 从而在保证所有阈值电子均能通过电子飞行管末端小孔的前提下, 增大了热电子的发散程度, 减少了热电子进入小孔引起误符合事件的发生概率. 一般而言, 减小引出电场的强度能够提高阈值电子的能量分辨率, 但过小的电场强度对于获得足够的离子收集效率来说是不利的. 在一定强度的电场条件下, 为确保符合成像谱仪能够同时探测具有较大平动能的离子, 我们通过适当增加了离子侧聚焦电场的电极数目, 实现了具有较大平动能离子的速度聚焦^[18]. 在兼顾电子能量分辨和离子收集效率的前提下, 一般选取适当强度的引出电场 (14 V/cm).

实验中, 收集阈值光电子信号随光波长的变化情况, 可以获得分子的阈值光电子谱, 从而能够得到分子的电离势和离子结构等信息. 固定电离光的波长至阈值光电子谱中某共振能级位置, 以阈值光电子到达探测器的时间作为离子飞行的计时时间起点, 符合离子将在某固定时间到达探测器, 形成符合事件测量; 而其他离子到达探测器的时间随机

分布,即为误符合事件. 这样,累积记录多个事件周期后,符合事件信号在质谱上将逐渐增强,而误符合事件构成背景. 当选择符合质谱中某特定质量的离子,其信号强度随光子能量的变化即为 TPEPICO 光谱,进而可精确测量不同离子的出现势等信息. 由于符合光谱具有质量选择的特性,该实验方法可以用来甄别混合气体的成分以及各组分分子离子的能级结构,开展分子团簇、自由基和燃烧化学等领域内的研究.

3. 实验结果与讨论

3.1. Xe 和 Ar 混合气体电离

将 Xe 和 Ar 混合稀释在 Ne 气中(体积百分比分别是 5%)作为混合气体样品来开展电离实验研

究. 图 1(a)为实验获得的 Xe/Ar/Ne 混合气体的阈值光电子谱,其中位于 12.130 和 13.436 eV 能量处出现了两共振峰,分别对应 $\text{Xe}^+ {}^2P_{3/2}$ 和 ${}^2P_{1/2}$ 态的电离势;而位于 15.760 eV 和 15.935 eV 处的两个阈值光电子峰则分别对应 $\text{Ar}^+ {}^2P_{3/2}$ 和 ${}^2P_{1/2}$ 电离态. 由于在 Xe^+ 和 Ar^+ 的 ${}^2P_{3/2}$ 和 ${}^2P_{1/2}$ 电子态之间存在着很多的 Rydberg 态^[18],这些 Rydberg 态能够通过自电离过程产生各种不同能量的热电子. 如图 1(a)显示,混合气体的阈值光电子谱中除了上述的 4 个共振峰外,没有自电离峰存在,这说明当前的符合成像谱仪具有很好的抑制热电子能力. 图 1(a)中 Xe^+ 和 Ar^+ 的 ${}^2P_{3/2}$ 峰的半高全宽(FWHM)均为 7 meV,与光栅的能量分辨基本一致(在 Ar^+ 的 ${}^2P_{3/2}$ 峰附近光栅的能量分辨为 6 meV)^[19],因此当前的光电子谱能量分辨主要取决于光栅的分辨本领.

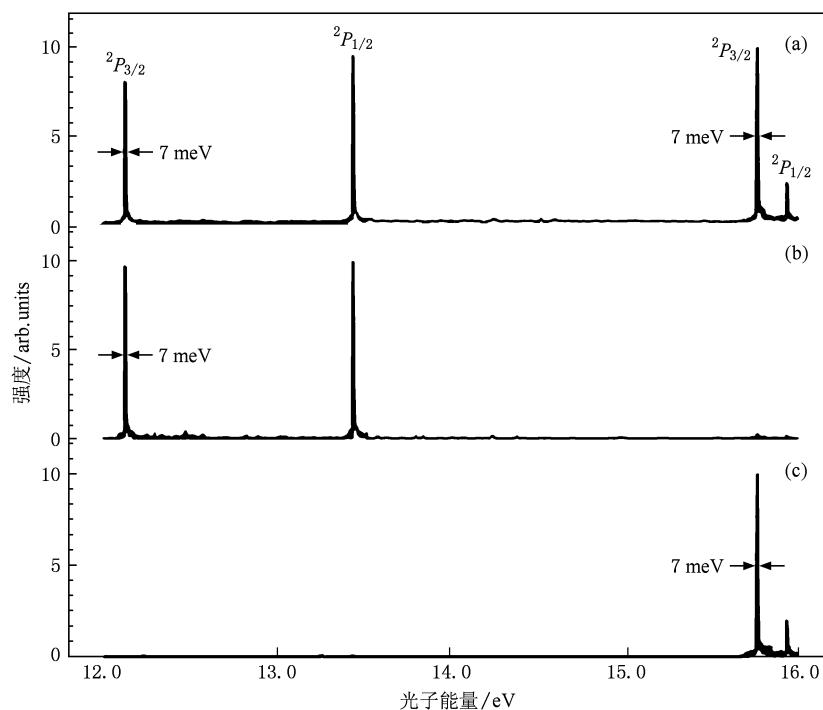


图 1 Xe/Ar/Ne 混合气体的 TPES 和 TPEPICO 光谱 (a) TPES, (b) $m/z = 129 \text{ Xe}^+$ 的 TPEPICO 光谱, (c) $m/z = 40 \text{ Ar}^+$ 的 TPEPICO 光谱

固定电离光的能量于 Xe^+ 的 ${}^2P_{3/2}$ 共振态位置, $h\nu = 12.130 \text{ eV}$, 测量得到的阈值光电子-光离子符合质谱如图 2(a) 所示(光的能量位于 ${}^2P_{1/2}$ 态时得到的符合质谱相同), 质谱中可以清楚地分辨出 Xe 的 9 个同位素峰^[18];光的能量于 Ar^+ 的 ${}^2P_{3/2}$ 共振态时,

$h\nu = 15.760 \text{ eV}$, 获得的符合质谱如图 2(b) 所示, 图中仅存在 Ar^+ 的质谱峰, 没有出现 Xe^+ 信号(尽管此时 Xe 已经被电离, 但电离产生的电子为富含动能的热电子), 即混合气体的阈值光电子谱中对应于 Ar^+ 的 ${}^2P_{3/2}$ 位置处的峰全是由 Ar 电离贡献.

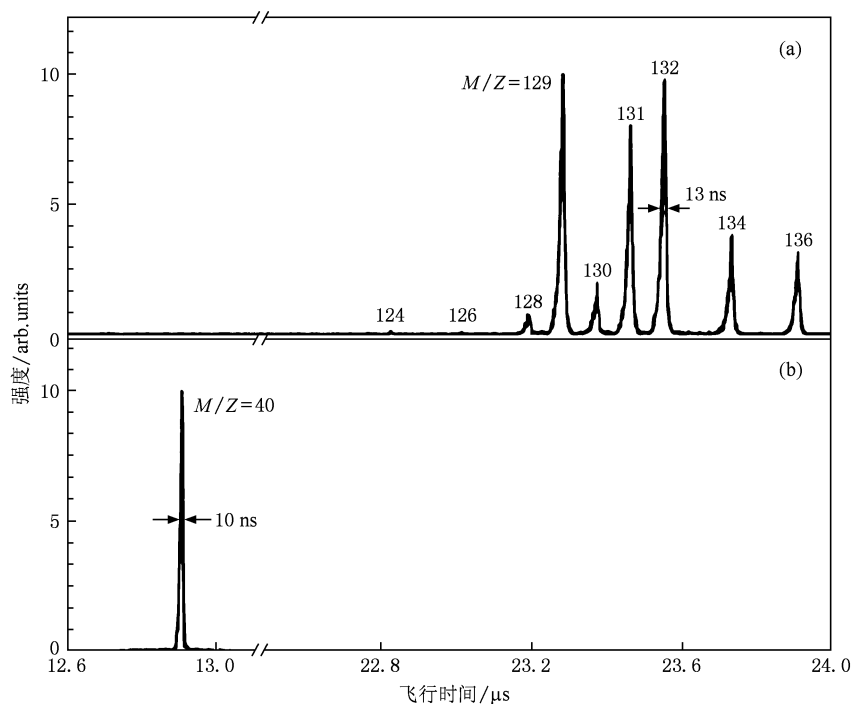


图2 Xe/Ar/Ne 混合气体的 TPEPICO 质谱 (a) $h\nu = 12.130$ eV, 即 $\text{Xe}^+ (^2P_{3/2})$ 态能级位置;
(b) $h\nu = 15.760$ eV, 即 $\text{Ar}^+ (^2P_{3/2})$ 态能级位置

分别监测具有 $m/z = 129$ 和 40 质量的离子信号强度随电离光的能量变化情况,可以得到 Xe^+ 和 Ar^+ 的 TPEPICO 光谱,如图 1(b) 和 1(c) 所示. 显然,两个符合光谱分别与纯净的 Xe 气和 Ar 气电离得到的阈值光电子谱^[18] 相同,与混合气体在相应能量范围内的阈值光电子谱也完全相同(见图 1(a)). 符合光谱中 Xe^+ 和 Ar^+ 的 $^2P_{3/2}$ 峰的半高全宽也均为 7 meV,与混合气体的阈值光电子谱中 $^2P_{3/2}$ 峰宽度相同. 通过质量选择的 TPEPICO 光谱测量,混合气体中各组成部分的符合光谱几乎与其纯净样品的阈值光电子谱完全相同(在样品不发生解离的前提下),各组分光谱之间彼此互不干扰,因此质量选择的 TPEPICO 光谱是开展混合物分子体系电离和解离研究的有效且可靠的实验工具.

3.2. NO 气体的电离和电离-解离研究

因为 TPEPICO 是研究分子电离和态选择的离子光解离极其有效的实验方法,我们以此开展了 NO 分子的相关实验研究. NO 作为典型的双原子分子已有非常详细的研究^[20-25],其分子基态 $X^2\Pi$ 的电子构型为

$$(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(4\sigma^*)^2(1\pi)^2(5\sigma)^2(2\pi^*)^1.$$

NO 分子发生电离时,通过激发不同的价电子可以形成不同能态的离子,如移去最外面的反键轨道电子 $2\pi^*$ 可生成基态离子 $\text{NO}^+ (X^1\Sigma^+)$,移去 4σ 电子后形成 $c^3\Pi$ 和 $B^1\Pi$ 态离子. 图 3 为实验获得的 NO 分子的部分阈值光电子谱,图中低能量部分 (9.2—10.5 eV) 对应于基态离子 $\text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, v^+ = 0-4)$ 的振动序列,高能量部分 (21.4—22.3 eV) 则为生成 $c^3\Pi$ 和 $B^1\Pi$ 态 NO^+ 离子的 TPES^[20, 23]. 实验测得基态离子 $\text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, v^+ = 0)$ 的能量为 9.264 eV,即 NO 分子的绝热电离势测量值为 9.264 eV,与文献报道值^[24] 一致. 其他各振动谱峰的位置和相对强度也均与前人结果^[20, 24] 一致.

NO^+ 离子基态 $X^1\Sigma^+$ 是典型的束缚态. 当电离光的能量置于 9.554 eV 时,阈值电子对应生成 $\text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, v^+ = 1)$ 离子,实验测得的 TPEPICO 质谱如图 4(a) 所示, TPEPICO 质谱中仅存在 NO^+ 离子峰,其对应的飞行时间为 11.37 μs . 图 4(a) 中的 NO^+ 质谱峰有两重结构,在一个很窄的质谱峰 (半高全宽为 10 ns) 下面还叠加了一个较宽的质谱峰 (半高全宽为 147 ns),并且两个峰均具有高斯线形. 前者来源于射流冷却的分子束平动导致,

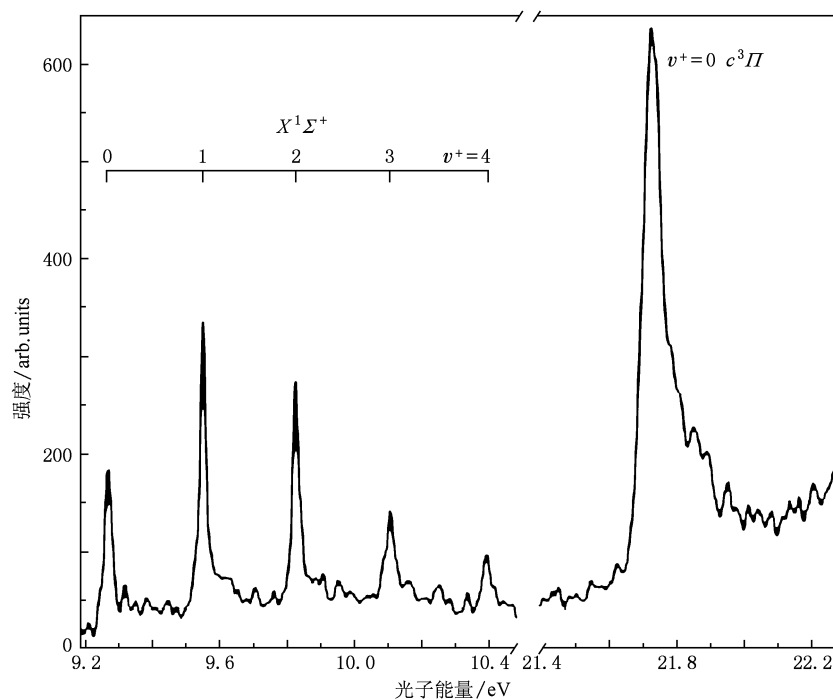


图3 NO 分子的 TPES

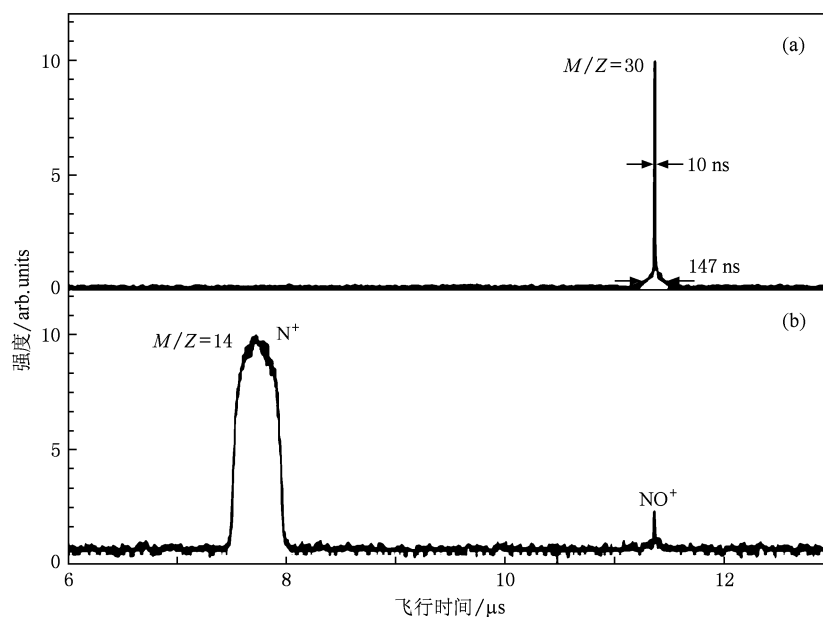


图4 NO 分子的 TPEPICO 质谱 (a) $h\nu = 9.554$ eV, 即 $\text{NO}^+(X^1\Sigma^+, v^+ = 1)$ 能级位置; (b) $h\nu = 21.722$ eV, 即 $\text{NO}^+(c^3\Pi, v^+ = 0)$ 能级位置

而较宽的质谱峰是由于分子束中部分母体分子的热扩散运动造成的(实验气体为纯度 99.9% 的 NO, 没有进行稀释, 其背景气压为 3 atm), 相应的平均平动能与质谱峰宽之间的关系可近似表示为^[26]

$$KE_p = \frac{N_0}{3.69} (eE_s)^2 \left(\frac{W_{1/2}^2}{M_p} \right), \quad (1)$$

其中, KE_p 为母体离子的平均平动能, N_0 为 Avogadro 常数, e 为母体离子所带电荷电量, E_s 为电离区的引出电场强度, $W_{1/2}$ 为母体离子质谱峰的 FWHM, M_p

为母体离子的质量. 由(1)式可得热扩散的母体离子的平均平动能大小为 37 meV.

NO^+ 离子的 $c^3\Pi$ 和 $B^1\Pi$ 态是完全解离态. 尽管 $c^3\Pi$ 和 $B^1\Pi$ 态的能量已超过 NO^+ 的两个解离通道的解离限: $\text{O}^+(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S})$ (解离限为 20.115 eV) 和 $\text{N}^+(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ (解离限为 21.031 eV), 但是实验中仅观测到解离碎片 N^+ , 与前人结果^[21-23]一致. 当电离光的能量位于 21.722 eV, 即对应于 NO^+ 的 $c^3\Pi(v^+ = 0)$ 态时, 实验测得的 TPEPICO 质谱如图 4(b) 所示, 在飞行时间 7.70 μs 处出现了一个明显加宽的质谱峰, 其信噪比明显好于前人的实验结果^[21,23]. 该峰对应于解离碎片 N^+ 离子, 其峰宽远大于母体 NO^+ 的质谱峰宽, 其峰宽加宽主要是由于光解离过程中释放的平动能所导致的. 根据能量守恒, 光解离后释放的能量将在解离碎片的内能和平动能之间进行分布. 在飞行时间质谱仪中, 飞行方向相同但速度大小不同的离子到达探测器的时间不同, 速度大小相同但方向不同的离子到达探测器的时间一般也不相同. 由于初始速度方向沿着探测器的离子相对于那些具有背离探测器方向初始速度的离子而言, 将更早到达探测器, 从而导致质谱峰的加宽. 解离过程中释放的平动能越大, 其碎片离子的符合质谱峰将越宽. 通过拟合符合质谱峰形^[26-31], 可以获知解离产物离子的平动能分布, 从而可以进一步得到解离过程中释放的总平动能和内能分布. NO^+ 的 $c^3\Pi(v^+ = 0)$ 态中仅存在一个解离产物通道, $\text{N}^+(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$, 且解离碎片没有内能分布. 如图 4(b) 所示, N^+ 碎片离子的质谱峰具有对称形状, 因此可以认为其解离过程较快^[31], 同时为简便起见, 假设碎片离子是各向同性分布的, 此时质谱峰形可近似为矩形, 而解离过程中释放的总平动能与飞行时间质谱峰宽具有如下近似关系^[26,27]:

$$KER = \frac{1}{8} N_0 (qE_s)^2 \left(\frac{M_P W_0^2}{M_N M_D} \right) - \frac{M_D KE_P}{M_N}, \quad (2)$$

其中, KER 为总的平动能, q 为碎片离子所带电荷电量, W_0 为碎片离子质谱峰的全宽, M_D 为碎片离子的质量, M_N 为中性碎片的质量, KE_P 为前述热扩散的母体离子具有的平均平动能 (即 37 meV). 实验测得碎片离子 N^+ 的质谱峰全宽为 490 ns, 由(2)式可以得到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^[21-23] 十分接近. 两者之间的差异主要来源于碎片离子可能存在有一定的非均匀空

间分布 (各向异性) 和仪器参数等影响.

此外, 在图 4(b) 中飞行时间 11.37 μs 处还存在有一个较小的离子信号, 其对应于母体离子 NO^+ . 如前所述, NO^+ 的 $c^3\Pi$ 态为完全解离态, 其符合质谱中不应该还存在母体离子. 如图 3 所示, NO^+ 的 $c^3\Pi$ 态处的阈值光电子谱的基线并不为零, 即在测量 TPES 时存在有少量的热电子干扰, 当累积时间记录 TPEPICO 质谱时, 这些热电子也将触发 P7888 记录卡, 从而引起符合测量时的误符合事件. 图 4(b) 中残余的母体 NO^+ 质谱峰即是由这类的误符合事件引起, 其离子强度 (谱峰面积) 仅为 N^+ 离子的 1.3%, 这与谱仪的热电子抑制比例^[18]是一致的. 实验中, 我们还可以固定电离光的能量在阈值光电子谱中非共振能量位置 (即基线所处的能量位置), 累积相同时间记录该位置处的符合质谱, 并与图 4(b) 的 TPEPICO 质谱相减, 从而可以扣除误符合事件的影响.

推广而言, 一些多原子分子的电离解离过程可能存在有多个解离产物通道^[30-32], 我们可以用类似的实验方法去测量各个解离过程中的平动能和内能分布信息, 结合符合光谱能够进一步得到解离产物通道分支比、解离寿命等动力学信息, 从而开展更普遍的具有态选择的分子离子解离动力学研究.

4. 结 论

基于 TPEPICO 成像谱仪, 并结合同步辐射真空紫外光电离, 我们开展了 TPEPICO 光谱技术在分子离子光谱和解离动力学等方面的初步实验研究. 在该符合成像谱仪中, 电子和离子的探测均由速度聚焦电场控制, 特别是在电子端采用排斥型速度聚焦电场, 不仅减少了热电子的贡献, 降低了误符合事件发生的概率, 而且提高了阈值电子的收集效率和能量分辨.

通过对 Xe/Ar/Ne 惰性混合气体的 TPES、质量选择的 TPEPICO 质谱和 TPEPICO 光谱的实验测量, 证实各组成分子的符合光谱与其纯净样品的 TPES 相同 (在样品不发生解离的前提下), 各组分光谱之间彼此互不干扰. 因此, 质量选择的 TPEPICO 光谱是开展混合物分子体系电离和解离研究的有效且可靠的实验工具, 可以进一步应用于团簇分子、自由基和燃烧化学中间体等电离和解离过程的研究.

我们还获得了信噪比较好的 NO 分子的 TPES 和质量选择的 TPEPICO 质谱,精确测量了 NO 分子的绝热电离势为 9.264 eV. 此外,在 9.2—10.5 eV 和 21.4—22.3 eV 能量范围内分别观测得到了 NO⁺ 基态 $X^1\Sigma^+(v^+=0-4)$, $c^3\Pi$ 和 $B^1\Pi$ 态的 TPES,各振动谱峰的位置和相对强度均与前人实验结果一致. 通过拟合 N⁺ 碎片离子的符合飞行时间质谱峰

形,得到了 NO⁺ 离子 $c^3\Pi$ 态解离过程中释放的总平动能为 0.717 eV,并对其解离动力学和误符合现象进行了讨论.

感谢合肥国家同步辐射实验室原子与分子物理实验站盛六四研究员、刘付轶和单晓斌给予的帮助,以及孙金大在部分实验数据采集过程中的协助.

-
- [1] Johnson P M, Otis C E 1981 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32** 139
- [2] Ashfold M N R, Howe J D 1994 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45** 57
- [3] Xu H F, Guo Y, Li Q F, Shi Y, Liu S L, Ma X X 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 3069
- [4] Wang H, Liu S L, Liu J, Wang F Y, Jang B, Yang X M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 796 (in Chinese) [汪 华、刘世林、刘杰、王凤燕、姜 波、杨学明 2008 物理学报 **57** 796]
- [5] Baer T 2000 *Int. J. Mass Spectrom.* **200** 443
- [6] Ng C Y 2002 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **53** 101
- [7] Huang C Q, Yang B, Yang R, Wang J, Wei L X, Shan X B, Sheng L S, Zhang Y W, Qi F 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 126108
- [8] Brehm B, Puttkamer E V 1967 *Z. Naturforsch.* **22** A 8
- [9] Eland J H D 1973 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **12** 389
- [10] Werner A S, Baer T 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 2900
- [11] Stockbauer R 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 3800
- [12] Baer T 1979 *Gas Phase Ion Chemistry* (Vol. 1) (New York: Academic) p153
- [13] Eppink A T J B, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [14] Baer T, Li Y 2002 *Int. J. Mass Spectrom.* **219** 381
- [15] Sztaray B, Baer T 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 3763
- [16] Bodi A, Johnson M, Gerber T, Gengeliczki Z, Sztaray B, Baer T 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 034101
- [17] Garcia G A, Soldi-Lose H, Nahon L 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 023102
- [18] Tang X F, Zhou X G, Niu M L, Liu S L, Sun J D, Shan X B, Liu F Y, Sheng L S 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 113101
- [19] Wang S S, Kong R H, Shan X B, Zhang Y W, Sheng L S, Wang Z Y, Hao L Q, Zhou S K 2006 *J. Synchrotron. Radiat.* **13** 415
- [20] Edqvist O, Asbrink L, Lindholm E 1971 *Z. Naturforsch.* **26** A 1407
- [21] Eland J H D 1978 *J. Chem. Phys.* **70** 2926
- [22] Lu Y, Stolte W C, Samson J A R 1997 *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **87** 109
- [23] Eland J H D, Duerr E J 1997 *Chem. Phys.* **229** 1
- [24] Jarvis G K, Evans M, Ng C Y, Mitsuke K 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 3058
- [25] Wang S S, Kong R H, Tian Z Y, Shan X B, Zhang Y W, Sheng L S, Wang Z Y, Hao L Q, Zhou S K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3433 (in Chinese) [王思胜、孔蕊弘、田振玉、单晓斌、张允武、盛六四、王振亚、郝立庆、周士康 2006 物理学报 **55** 3433]
- [26] Franklin J L, Hierl P M, Whan D A 2004 *J. Chem. Phys.* **47** 3148
- [27] Weitzel K M, Mahnert J 2002 *Int. J. Mass Spectrom.* **214** 175
- [28] Xu H F, Li Q F, Zhou X G, Dai J H, Liu S L, Ma X X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1759 (in Chinese) [徐海峰、李奇峰、周晓国、戴静华、刘世林、马兴孝 2004 物理学报 **53** 1759]
- [29] Shi Y, Li Q F, Wang H, Dai J H, Liu S L, Ma X X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2418 (in Chinese) [石 勇、李奇峰、汪 华、戴静华、刘世林、马兴孝 2005 物理学报 **54** 2418]
- [30] Seccombe D P, Chim R Y L, Jarvis G K, Tuckett R P 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 769
- [31] Guthe F, Malow M, Weitzel K M, Baumgartel H 1998 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **172** 47
- [32] Zhang L M, Wang F, Wang Z, Yu S Q, Liu S L, Ma X X 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 1342

Spectroscopic studies of molecular ions and their dissociation dynamics by the threshold photoelectron-photoion coincidence^{*}

Tang Xiao-Feng Niu Ming-Li Zhou Xiao-Guo[†] Liu Shi-Lin

(*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, Department of Chemical Physics,*

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 16 December 2009; revised manuscript received 21 February 2010)

Abstract

In a recently built threshold photoelectron-photoion coincidence spectrometer, the photoelectrons and photoions were velocity-focused simultaneously to effectively improve the collection efficiency and the energy resolution. With this spectrometer we measured the threshold photoelectron spectra (TPES) and the mass-selected threshold photoelectron-photoion coincidence mass spectra (TPEPICO-MS) of NO molecules, as well as Xe/Ar/Ne rare gas mixtures. The ionization potential of NO was accurately determined, and the vibrationally resolved TPES spectra of the $X^1\Sigma^+$, $c^3\Pi$ and $B^1\Pi$ states of NO^+ were obtained. Subsequently, the dissociation dynamics of the $c^3\Pi$ state of NO^+ were studied by measuring the TPEPICO-MS and fitting the time-of-flight profile of the N^+ fragment. The overall kinetic energy released from dissociation was determined to be 0.717 eV.

Keywords: coincidence spectroscopy, threshold photoelectron, synchrotron radiation, dissociation dynamics

PACC: 2970F, 3280F, 3365C, 0781

^{*} Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21027005, 10979042) and the National Key Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB815204) and the Synchrotron Radiation Fund of Innovation Project of Ministry of Education, China (Grant No. 20080141S).

[†] Corresponding author. E-mail: xzhou@ustc.edu.cn