

# Ar·NO 团簇的同步辐射光电离研究\*

王思胜<sup>1)</sup> 孔蕊弘<sup>1)</sup> 田振玉<sup>1)</sup> 单晓斌<sup>1)</sup> 张允武<sup>1)</sup> 盛六四<sup>1)†</sup> 王振亚<sup>2)</sup> 郝立庆<sup>2)</sup> 周士康<sup>2)</sup>

1) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) 中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放研究实验室, 合肥 230031)

(2005 年 12 月 5 日收到, 2006 年 1 月 21 日收到修改稿)

利用国家同步辐射实验室合肥光源的真空紫外同步辐射, 使 NO 分子和 Ar 原子混合物的超声分子束发生光电离, 测量了 Ar·NO 和异类团簇 Ar·NO 的光电离效率谱. 在谱中, 在与 Ar 原子的共振线对应的能量区域 (11.5—12.0 eV) 观察到一个强的类共振结构. 这个结果表明, 在异类团簇 Ar·NO 的内部, 稀有气体 Ar 原子的激发能转移到与它接触的分子 NO 上, 使分子 NO 发生电离.

关键词: Ar·NO 团簇, 同步辐射, 光电离, 能量转移

PACC: 3640, 3640C, 7920R

## 1. 引 言

团簇是由几个甚至上千个原子或分子组成的相对稳定的聚集体<sup>[1,2]</sup>, 由相同物种组成的团簇为同类团簇, 由不同物种组成的团簇为异类团簇. 作为连接孤立原子分子和凝聚态物质之间的桥梁, 团簇的微观结构、奇特性质、光谱学和动力学研究引起了人们的广泛关注<sup>[3,4]</sup>.

异类团簇 Ar·NO 是由一个闭壳层的 Ar 原子和一个开壳层的双原子分子 NO 组成的开壳层团簇, 是范德瓦尔斯团簇<sup>[5]</sup>. 在它的内部, Ar 和 NO 之间的相互作用非常弱, 它们基本上保持各自的特性. 通过选择性地激发团簇的某一部分, 可以得到它们的中性激发态或离子激发态, 研究存在于团簇内部的能量转移或者电荷转移, 得到团簇光谱学和动力学方面的信息.

随着仪器和实验技术的发展, 在过去的 30 年中, 人们利用射频光谱技术、微波光谱技术、红外光谱技术<sup>[6]</sup>和 IR-UV 双共振技术<sup>[7]</sup>, 研究团簇 Ar·NO 的基态  $X^2\Pi$ , 分析它的振动结构、转动结构和超精细结构, 探讨团簇内部的分子间的相互作用, 得到了一些团簇的电子组态和几何结构方面的信息. 利用激光诱导荧光技术<sup>[8,9]</sup>、共振增强的多光子电离和飞

行时间质谱方法<sup>[5,10]</sup>、多光子电离阈值光电子光谱技术<sup>[11]</sup>、零动能脉冲场电离技术<sup>[12]</sup>和质量分析的阈值电离光谱技术<sup>[13]</sup>等, 研究中性团簇 Ar·NO 的基态和激发态. 利用实验确定了 Ar·NO 离子基态的电离能和离解能, 又利用激发-探测技术和离子成像技术等, 研究了 Ar·NO 团簇的离解动力学<sup>[14]</sup>.

在对 Ar·NO 进行实验研究的同时, 人们还对它进行了量子化学计算研究: 如研究 Ar·NO 转动能级, 分析了它的转动光谱<sup>[15]</sup>, 利用 *ab initio* 计算研究 Ar·NO<sup>+</sup> 的基态的平衡结构、振动频率和组分之间的相互作用<sup>[16-21]</sup>, 以及各个电子态的离解能等<sup>[22-26]</sup>. 这些理论研究结果与射频光谱、微波光谱和红外光谱等研究手段的实验结果一致. 根据这些结果, 人们指认了 A—X 跃迁的激光诱导荧光光谱和 C—X 跃迁的共振增强的多光子电离光谱, 增加了人们对中性的 Ar·NO 的 A—X, C—X, 和 D—X 的激发光谱的了解.

迄今为止, 在可见和紫外波段, 中性 Ar·NO 团簇的实验研究大多通过激发 NO 分子来实现; 在电离阈值附近的 Ar·NO 团簇离子的实验研究大多通过单色或者双色共振增强的多光子电离来实现; 而在 Ar·NO 的电离阈值之上, 关于 Ar·NO 离子的 VUV 单光子激发研究、中性的 Ar 激发和 Ar 的电离过程对 Ar·NO 离子谱的影响、以及团簇内部的能量或电

\* 国家自然科学基金(批准号: 30374084)资助的课题.

† E-mail: lssheng@ustc.edu.cn

荷转移研究等,至今尚未见报道.本文以同步辐射为激发光源,利用分子束光电离质谱和光电离效率谱实验方法对 Ar·NO 团簇进行单光子电离研究.通过它的光电离效率谱,研究在 Ar·NO 团簇内部,中性 Ar 的激发态和它的光电离对 Ar·NO 团簇光电离效率谱的影响,探索存在于 Ar·NO 团簇内部的 Ar 和 NO 之间的相互作用、能量或电荷转移.

## 2. 实 验

本研究是在国家同步辐射实验室原子分子物理实验站进行的.该实验站由光束线、分子束质谱系统、数据采集和数据处理系统组成.光束线由周期为 9.2cm 的波荡器、前置光学系统、掠入射球面光栅单色器(SGM)后置聚焦系统和真空系统组成.来自于波荡器的同步辐射经前置光学系统入射到单色器上,再由单色器分光后经后置聚焦系统聚焦到实验样品处.单色器装有 3 块光栅,它们的能量覆盖范围为 7.5—124 eV.本研究选用 370 l/mm 的光栅,能量覆盖范围为 7.5—22.5 eV.该光栅利用 Ar, Kr 和 Xe 等气体的电离阈值进行标定,光谱分辨本领  $E/\Delta E > 5000$  (前后狭缝宽度均为  $80\mu\text{m}$ ),能量误差小于  $\pm 1\text{meV}$ ,光子通量在  $10^{12}$  phs/s 0.02% BW 以上.

超声分子束-质谱装置由分子束产生装置、束源室、差分室、电离室、反射式飞行时间质谱仪和真空系统组成.束源室和电离室的真空系统采用机械泵、罗兹泵和分子泵组合抽真空.束源室真空系统的抽气速率分别为 15L/s, 70L/s, 1500L/s, 电离室真空系统的抽气速率分别为 15L/s, 150L/s, 1500L/s. 电离室和束源室之间为差分室,它的真空系统中的机械泵与电离室共用,它的罗兹泵和分子泵的抽气速率分别为 30L/s, 450L/s. 在束源室中分子束装置上安装有一个直径为  $70\mu\text{m}$  的超声喷嘴,形成的分子束经过两个直径分别为 2mm 和 3mm 的漏勺进行准直.超声喷嘴、漏勺 1、漏勺 2 和电离区之间的距离分别为 0.8cm, 6cm 和 5cm. 样品气体经过超声喷嘴和两个漏勺之后形成的冷分子束进入电离室.在电离室中,同步辐射的光束轴线、分子束的轴线以及反射式飞行时间质谱仪的离子探测轴线相互垂直交叉,它们的交叉点位于飞行时间质谱仪的电离区.

本实验采用的自制反射式飞行时间质谱仪,主要由离子源区、漂移区、离子反射器和探测器四个部分组成,离子飞行的长度为 1400mm,分辨本领大于

1000. 由同步辐射电离产生的离子,经脉冲信号发生器(pulse generator, DG535, SRS)触发的脉冲引出电场把它们从电离区引出到加速区.不同质量的离子在加速区中由相同的电压进行加速,进入漂移区后自由飞行至离子反射器.离子在反射器中获得能量补偿后再自由飞行到达离子探测器-微通道板(microchannel plate, MCP)处被探测.离子探测器收集到的离子信号经过前置放大器(pre-amplifier, VT120C EG&G, ORTEC)放大后,由一个超快数据采集卡 P7888(multiscaler P7888, Fast ComTek, Germany)进行数据采集.利用本实验装置,固定光子能量,可以得到飞行时间质谱,固定分子或者自由基的质量,扫描光子能量,可以得到不同物质组分的 PIES.在实验过程中,用一只硅光电二极管(SXUV-100, International Radiation Detectors, Inc.)监测光强变化,并通过一台数字皮安计(Keithley 6485 Picoammeter US)记录下来用于对 PIES 进行归一化处理.

实验样品 NO 和 Ar 纯度均为 99.9%,由南京上元工业气体厂提供.实验前没有对它们进一步提纯.在未通入样品气前,束源室和反应室的真空度分别为  $3 \times 10^{-5}$  Pa 和  $2 \times 10^{-5}$  Pa 左右;在通样品气后,当停滞气压为  $10^5$  Pa 时,束源室和反应室的真空度分别为  $2 \times 10^{-2}$  Pa 和  $1 \times 10^{-4}$  Pa 左右.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. Ar 和 NO 混合物的质谱

在我们的实验研究过程中,首先按照 1:10 的比例配制 NO 与 Ar 的混合物,调节混合气体的停滞气压,使飞行时间质谱中仅仅含有 Ar, NO, Ar<sub>2</sub>, (NO)<sub>2</sub> 和 Ar·NO 的成分,以便保证在 Ar·NO 团簇中排除由于 Ar<sub>2</sub>·NO, Ar·(NO)<sub>2</sub> 或者它们的更大的团簇的离解产生的 Ar·NO 成分.图 1 给出了光子能量在 17eV 时,利用 Ar 和 NO 混合物在超声分子束条件下测得的质谱.在质谱中可以看到主要有  $m/z = 30, 40, 60, 70, 80$  离子,分别是单体 NO<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, 二聚体(NO)<sub>2</sub><sup>+</sup>, ArNO<sup>+</sup> 和 (Ar)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

### 3.2. Ar·NO 光电离效率谱

固定质荷比为 70,按照 20 meV/step 的速度扫描同步辐射波长,可以得到 Ar·NO 的光电离效率谱(图 2 和图 3).并分别测量了纯净的 Ar 和 NO 分子

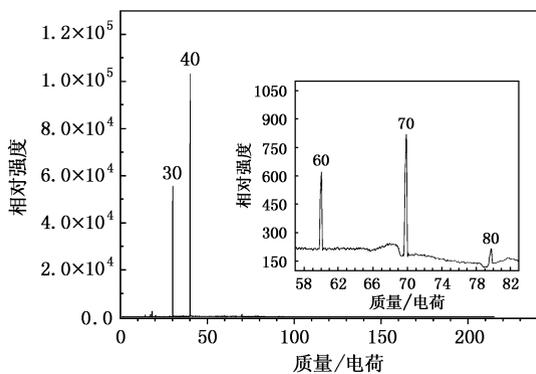
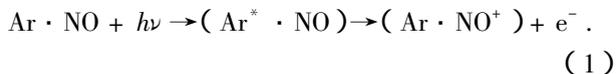


图1 Ar和NO混合物的质谱

的光电离效率谱,以便与 Ar·NO 光电离效率谱进行比较.

### 3.2.1. 光子能量 11.5—12.5 eV 范围内的 PIES

Ar·NO 团簇在 11.5—12.5 eV 范围内的光电离效率谱示于图 2 中,图中下方同时给出了 Ar 激发态的共振跃迁的两条光谱线作为比较.与 NO 分子的光电离效率谱对比,在 11.5—12.5 eV 能量范围内 Ar·NO 的光电离效率谱中出现一个类共振的光谱结构.分析发现它与 Ar 原子的跃迁谱线相对应.从理论上讲,在 Ar 原子中,共振跃迁  $3p^6(^1S) \rightarrow 4s(1/2, 3/2)$  可以产生两条光谱线,其中一条光谱线的波长  $\lambda_{1/2} = 104.82\text{nm}$  (对应于 11.83eV),另外一条光谱线的波长  $\lambda_{3/2} = 106.66\text{nm}$  (对应于 11.62eV).当团簇 Ar·NO 中的 NO 受到同步辐射光子激发,并且该光子能量大于 NO 的电离阈值时,可以产生 Ar·NO 团簇离子.当扫描同步辐射光子能量,使之等于 Ar 的上述共振跃迁能量时,团簇 Ar·NO 中的 Ar 原子就受到共振激发.于是,在团簇 Ar·NO 内部的原子 Ar 和分子 NO 之间会发生能量转移,使能量转移给团簇中的 NO 分子,而该能量大于 NO 部分的电离阈值,则可使团簇 Ar·NO 发生电离,产生离子 Ar·NO<sup>+</sup>,这就在 Ar·NO 的光电离效率谱上形成类共振结构.可以用下面的表达式来描述上述类共振结构的形成过程:



由于上述电离过程发生在团簇内部,人们把它们命名为分子内部的潘宁电离 (Intramolecular Penning Ionization)<sup>27</sup>).

实验测得的类共振结构的波长  $\lambda_{1/2} = 104.19\text{nm}$  (对应于 11.90eV),以及  $\lambda_{3/2} = 105.97\text{nm}$  (对应于

11.70 eV).与 Ar 的两条共振跃迁谱线相比,发生的光谱蓝移分别为 0.634nm (对应于 0.07 eV)和 0.693nm (对应于 0.08 eV).

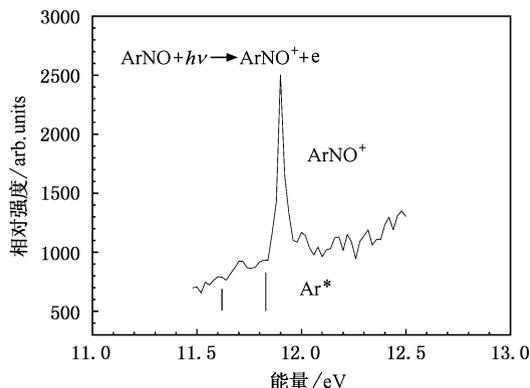


图2 11.5—12.5eV 范围内团簇 Ar·NO 的光电离效率谱

### 3.2.2. 光子能量 13—17eV 范围的 PIES

13—17eV 能量范围内的团簇 Ar·NO 的光电离效率谱示于图 3,图中同时给出了各个单体的部分光电离效率谱进行比较.

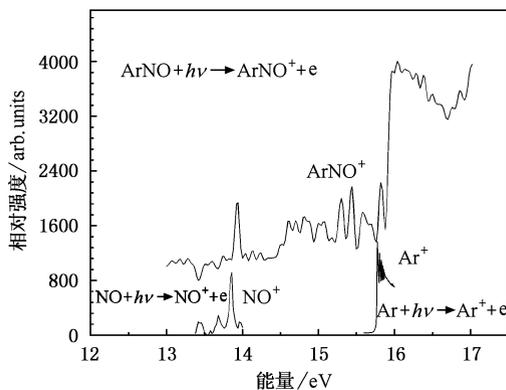


图3 13.0—17.0eV 范围内团簇 Ar·NO 的光电离效率谱

当同步辐射的光子能量在 13—15.88eV 能量范围内扫描时,由于这些光子能量大于 NO 的电离势,团簇 Ar·NO 中的 NO 电离,产生 Ar·NO 团簇离子.此时 Ar·NO 团簇离子的光谱特性主要表现为 NO 离子的光谱特性,例如当光子能量 13.94 eV 时,团簇 Ar·NO 的光电离效率谱中出现比较强的离子峰,这对应于 NO 分子光电离效率谱中 13.86eV 处出现的非常强的离子峰.除了 13.94eV 处产生的很强的离子峰外,在 14.5eV 和 15.5eV 之间,也有一些相对较强的峰,我们认为这些结构来源于 NO 离子的光谱结构.为了识别它们,应该深入开展 Ar·NO 的理论和光谱实验研究.

当光子能量大于 Ar·NO 团簇的电离阈值时,产生 Ar·NO 团簇离子的来源主要有 3 个,即 Ar·NO 团簇中的 NO 部分的直接光电离;团簇 Ar·NO 中的 Ar 部分的光激发,直接产生 Ar·NO 团簇离子;团簇 Ar·NO 的内部部分受激发的 Ar 原子可能把能量转移给 NO 分子,间接产生 Ar·NO 团簇离子.当光子能量大于 15.88eV 时,在团簇 Ar·NO 的 PIES 中出现陡峭的突升,随后是加宽的光谱结构,这是团簇中 Ar 和 NO 同时起作用的结果.

在对由单体组成的团簇光电离研究中,<sup>[28]</sup>Ng 曾提出一个合理的假定<sup>[28]</sup>,即一个二聚体团簇的光电离截面是其单体的两倍.与此类比,我们认为 Ar·NO 团簇中 Ar 与 NO 之间只存在一个弱的微扰,它们的性质不会发生很大的变化,即 Ar·NO 团簇的光电离截面为 Ar 与 NO 光电离截面的总和.由图 3 可以看出,Ar·NO 光电离以 Ar 原子起作用的能量为界限,可以分为两个不同的区间.在小于这个能量时,团簇的光电离主要来自于 NO 单体的贡献,所以在光电离效率曲线中低于这个能量相对强度较低,在大于这个能量时,团簇内 Ar 开始被电离,这时 Ar 原子和 NO 分子同时起作用,相应的光电离效率曲线强度较高,它在一定程度上验证了上述假设的合理性.

尽管团簇中 NO 的电离能与单体 NO 的相当,但团簇 Rg·NO 的电离能比 NO 的电离能降低了.有意

思的是,Ar·NO 团簇在 Ar 电离能处即 15.76 eV 时,并没有发生很大的突变,而是蓝移了 0.12eV 到 15.88eV 时,才看到了这种突变.说明团簇中 Ar 的电离能升高了,这是团簇中的原子-分子间的相互作用使得它更稳定.我们理论计算表明,这种现象与团簇的极化率有关,极化诱导偶极起了主导作用.

## 4. 结 论

本实验利用同步辐射、超声分子束装置和反射式飞行时间质谱仪对 Ar·NO 团簇进行了研究,得到了异类团簇 Ar·NO 的光电离效率谱.在 Ar·NO 的 PIES 中,在光子能量 11.5—12.0 eV 范围内发现很强的类共振结构;在光子能量 13—15.88eV 范围内 Ar·NO 团簇光谱结构主要来自于其中 NO<sup>+</sup> 振动激发态结构,在 13.94eV 处观测到了 NO<sup>+</sup> 的很强的共振结构峰;在光子能量大于 15.88 eV 的区域发现比较强的加宽的光谱结构,可以解释为团簇内部两个单体共同起作用的原因.本文的研究结果表明,在团簇 Ar·NO 内部,在激发态的 Ar 和 NO 之间存在能量转移;Ar·NO 团簇的光电离效率谱来源于 NO 离子的激发、Ar 离子的激发以及 Ar 的激发态和 NO 之间的能量转移以及它们的共同作用.

- [ 1 ] Jortner J, Scharf D, Landman U 1988 *Molecular clusters, Elemental and Molecular Clusters*. Proceedings of the 13th International School (Berlin, West Germany: Springer-Verlag) p148
- [ 2 ] Yuan Z, He C L, Wang H T, Li J M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 628 (in Chinese)[袁、何春龙、王晓路、刘海涛、李家明 2005 物理学报 **54** 628]
- [ 3 ] Bernstein E R 1990 *Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Atomic and Molecular Clusters*(Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier) p68
- [ 4 ] He C L, Wang F, Li J M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1911 (in Chinese)[何春龙、王峰、李家明 2003 物理学报 **52** 1911]
- [ 5 ] Kim Y, Meyer H 2001 *Int. Rev. Phys. Chem.* **20** 219
- [ 6 ] Paul D A M, Colin M W, Brain J H 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 4961
- [ 7 ] Kim Y, Patton K, Fleniken J, Meyer H 2000 *Chem. Phys. Lett.* **318** 522
- [ 8 ] Langridge Smith P R R, Edwin Carrasquillo M, Levy D H 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 6513
- [ 9 ] Shafizadeh N, Brechignac P, Dyndaard M, Fillion J H, Gquyacq D, Levy B, Miller J C, Pino T, Raoult M 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 9313
- [ 10 ] Kenji S, Yohji A, Katsumi K 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 57
- [ 11 ] Monti O L A, Cruse H A, Softley T P 2001 *Chem. Phys. Lett.* **333** 146
- [ 12 ] Andrew M B, John M D, Paul M, David M S 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 406
- [ 13 ] Masahiko T 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 2594
- [ 14 ] Parsons B F, Chandler D W, Skulte E C, Li S L, Wade E A 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 9742
- [ 15 ] Paul D A M, Western C M, Howard B J 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 3313
- [ 16 ] Robbe J M, Bencheikh M, Flament J P 1993 *Chem. Phys. Lett.* **210** 170
- [ 17 ] Wright T G, Spiko V, Hobaza P 1994 *J. Chem. Phys.* **108** 5403
- [ 18 ] Fourre I, Raout M 1995 *Chem. Phys.* **199** 215
- [ 19 ] Wright T G 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 7579
- [ 20 ] Bush A M, Wright T G, Spirko V, Jurek M 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4531

- [ 21 ] Lee E P F , Soldan P , Wright T G 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 6858
- [ 22 ] Meyer H 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 7721
- [ 23 ] Meyer H 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 7732
- [ 24 ] Alexander M H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7426
- [ 25 ] Alexander M H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7435
- [ 26 ] Kim Y , Fleniken J , Meyer H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 73
- [ 27 ] Ruhl E , Bisling P , Brutschy K B , Leisen O , Morgner H 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 512
- [ 28 ] Ng C Y , Trevor D J , Mahan B H , Lee Y T 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 446

## Research on photoionization of Ar·NO cluster using synchrotron radiation \*

Wang Si-Sheng<sup>1)</sup> Kong Rui-Hong<sup>1)</sup> Tian Zhen-Yu<sup>1)</sup> Shan Xiao-Bin<sup>1)</sup> Zhang Yun-Wu<sup>1)</sup>  
Sheng Liu-Si<sup>1)†</sup> Wang Zhen-Ya<sup>2)</sup> Hao Li-Qing<sup>2)</sup> Zhou Shi-Kang<sup>2)</sup>

1) *National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China*

2) *Laser Spectroscopy Laboratory , Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China*

( Received 5 December 2005 ; revised manuscript received 21 January 2006 )

### Abstract

A supersonic beam of NO molecules mixed with Ar atoms was ionized by VUV synchrotron radiation from Hefei Light Source (HLS) at National Synchrotron Radiation Laboratory (NSRL). Photoionization efficiency spectroscopy (PIES) measurement was made for NO, Ar and heterogeneous clusters Ar·NO. In PIES spectrum of Ar·NO, a strong resonance peak at the position of atomic rare gas resonance lines (11.5—12.0 eV) was observed, and it is shown that the excitation energy of the rare gas atom is transferred to the attached NO molecule within a heterogeneous cluster, leading to ionization of the molecule NO.

**Keywords :** Ar·NO cluster , synchrotron radiation , photoionization , energy transfer

**PACC :** 3640 , 3640C , 7920R

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10374084 ).

† Corresponding author. E-mail : lssheng@ustc.edu.cn