

利用静电场中光电离效率谱精确确定1, 3-二乙氧基苯分子的电离能

段春泱 李娜 赵岩 李昌勇

Accurate determination of ionization energy of 1, 3-diethoxybenzene via photoionization efficiency spectrum in electrostatic field

Duan Chun-Yang Li Na Zhao Yan Li Chang-Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 053301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201273

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201273>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

对甲氧基苯甲腈的单色共振双光子电离光谱

One color resonance two-photon ionization spectra of p-methoxybenzonitrile

物理学报. 2017, 66(9): 093301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.093301>

量子统计权重对原子场电离效率的影响

Influence of quantum statistical weight on efficiency of electric field ionization of atom

物理学报. 2017, 66(7): 073201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.073201>

质子在碳化硅中不同深度的非电离能量损失

Non-ionization energy loss of proton in different regions in SiC

物理学报. 2018, 67(18): 182401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181095>

点缺陷调控: 宽禁带II族氧化物半导体的机遇与挑战

Point defects: key issues for II-oxides wide-bandgap semiconductors development

物理学报. 2019, 68(16): 167802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191043>

光电离速率影响大气压空气正流注分支的机理研究

Influence of photoionization rates on positive streamer branching in atmospheric air

物理学报. 2019, 68(9): 095202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190060>

吸收谱线Doppler展宽对原子多步光电离的影响

Influences of Doppler broadening of absorption lines on a multi-step photoionization process of atoms

物理学报. 2017, 66(19): 193201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.193201>

利用静电场中光电离效率谱精确确定 1,3-二乙氧基苯分子的电离能*

段春泐¹⁾ 李娜¹⁾ 赵岩²⁾ 李昌勇^{1)3)†}

1) (山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

2) (晋中学院数理学院, 晋中 030619)

3) (山西大学, 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2020年8月5日收到; 2020年11月4日收到修改稿)

电离能是原子和分子的重要的特性参数, 在光物理和光化学过程中起着重要作用, 精确电离能对相关研究具有重要意义. 电离能是调试零动能光谱信号的重要参考数据, 在判断异构物数量和分子构型方面也起着关键作用. 1,3-二乙氧基苯是一种重要的苯的衍生物, 实验证实在超声分子束中包含两种旋转异构物 I(down-up) 和 III(down-down). 它们的精确电离能还未见文献报道. 本文采用直线式飞行时间质谱仪测量了静电场中 1,3-二乙氧基苯光电离效率曲线, 通过不同电场强度下测量的电离能 (Stark 效应) 对场强的平方根线性拟合给出了两种异构物 I 和 III 精确的电离能分别为 $(62419 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ 和 $(63378 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. 相对于通常的脉冲电场加速机制和零动能光谱测量的电离能, 精确度大约分别由 $(\pm 10) \text{ cm}^{-1}$ 和 $(\pm 5) \text{ cm}^{-1}$ 提高到 $(\pm 2) \text{ cm}^{-1}$. 分析和讨论了不同方法测量的物理机制和优缺点.

关键词: 电离能, 光电离效率, Stark 效应, 1, 3-二乙氧基苯

PACS: 33.15.Ry, 34.50.Gb, 34.80.Gs, 32.60.+i

DOI: 10.7498/aps.70.20201273

1 引言

光电离效率 (photoionization efficiency, PIE) 曲线通常能够较方便地给出所测样品的电离能, 许多分子的电离能就是首先通过这种技术直接测量的^[1-7]. 在光电离效率曲线上包含一个离子数量突然陡增的上升沿, 上升沿所在位置对应的激光光子能量通常就等于所要测量的电离能. 但上升沿从底部到顶部所占据的能量宽度比较大, 而且通常情况下对于不同分子测量的上升沿宽度并不相等的, 有的分子比较窄^[8-12], 大约有 20 cm^{-1} , 有的分子由

于电离阈值附近包含有取代基的转动或者由于分子自身的特性, 上升沿比较宽^[13-20], 甚至宽度可达 40 cm^{-1} 或更多^[21,22]. 通常经验性地选取上升沿 3/4 处对应的能量作为测量的电离能^[23], 这样使得测量误差可能在 $10-20 \text{ cm}^{-1}$, 甚至更大. 这种经验性的选取电离能的方法也缺少理论上的直接的支持, 因为从上升沿的底部开始就意味着分子已经开始电离了, 并不是只有在离子数上升到上升沿 3/4 处分子才电离. 为了获得更加精确的电离能, 本文首次测量了 1,3-二乙氧基苯异构物在不同直流电场中的光电离效率曲线, 选取不同电场中光电离效率谱的上升沿开始处作为外电场中分子的电离能,

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2017YFA0304203)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61835007)、国家自然科学基金 (批准号: 61575115)、长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT_17R70)、高等学校学科创新引智计划 (批准号: D18001) 和山西省“1331 工程”重点学科建设计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lichyong@sxu.edu.cn

根据 Stark 效应外推获得 1,3-二乙氧基苯两个异构物的零场的精确电离能. 测量结果与零动能光谱结果相一致.

2 实验方法

实验在自行设计的直线式飞行时间质谱仪上进行. 详细的实验细节可参考文献 [23–26], 这里简单介绍与本论文相关的实验条件. 实验原理如图 1 所示, 氦气作为载气夹带着样品分子通过脉冲阀绝热膨胀产生超声分子束, 经过 Skimmer 准直后, 水平方向飞行的分子束进入激光与分子相互作用区 I, 第一束激光 (激发激光) 共振激发分子 (某种异构分子) 到达第一电子激发态, 调谐第二束激光 (电离激光) 的光子频率, 当两束激光光子能量之和等于或大于电场中分子的电离能时, 激发态分子吸收第二束激光光子能量后被电离. 实验中电极 P_1 电压从 +600 V 开始每隔 300 V 增加一次电压测量 PIE 曲线, 电极 P_2 施加固定电压 +400 V, P_3 和 P_5 接地, P_4 为聚焦极, 实验中 P_4 上施加了 +50 V 恒定电压. P_1, P_2 电极间距为 14 mm, P_2, P_3, P_4, P_5 电极之间相邻间距为 7 mm. 分子电离后 P_1 和 P_2 之间直流高压使离子加速并与中性粒子分开, 离子飞行到达 P_2 和 P_3 电极间后进一步加速. 经过聚焦区域 III 后进入飞行距离约 48 cm 的无场区或称为自由飞行区, 这个区域使不同质量的离子进一步分离, 使质谱和光谱具有更好的分辨率. 采用两片微通道板 (MCP, 山西长城微光器材有限公司) 叠加探测离子信号, 信号经过光子计数器 SR430 (Stanford research system, SRS)

累加 300 次后再传输到电脑进行数据存储. 整个系统的工作频率为 10 Hz, 两束激光和分子束的时序通过延时脉冲发生器 DG645(SRS) 控制.

实验中 1,3-二乙氧基苯液体样品由上海贤鼎生物科技有限公司生产, 纯度为 97%, 没有进一步提纯. 为了获得足够蒸气压, 将样品加热到 90 °C, 氦气作为载气, 压强为 3 个大气压. YAG 激光器 (INDI-40-10, Spectra Physics) 的三倍频 355 nm 激光泵浦染料激光器 (CBR-D-24, Sirah) 产生可见光输出, 并用 BBO 晶体进一步二倍频获得紫外激光作为激发光; 另一台 YAG 激光器 (Q-smart 850, Quantel) 的二倍频 532 nm 激光泵浦另一台染料激光器 (Precision Scan-D, Sirah) 并进一步用 BBO 晶体二倍频后产生紫外激光作为电离光. 实验中两套染料激光器采用的染料为分别为 C540A 和 LDS751, 标称的输出线宽分别为 0.04 和 0.05 cm^{-1} . 染料激光输出波长采用 HighFinesse WS-7 波长计进行了校准.

3 实验结果

1,3-二乙氧基苯是苯的间位的两个氢原子分别被乙氧基取代后形成的苯的衍生物, 两个乙氧基的相对取向 (up 或 down) 不同将形成不同的异构物. 为了方便比较和讨论, 异构物命名参考文献 [27,28] 的方法. 理论上预言有 3 个稳定构型, 即 I (down-up), II (up-up) 和 III (down-down), 如图 2 所示. 但构型 II 具有较高的基态能量, 目前实验中无法观察到. 即在超声分子束中只发现两个稳定的异构物, 分别为构型 I 和 III. 关于确定各种构型的理论计算和实验方法 (包括共振多光子电离光谱、烧孔光谱和质量分辨阈值电离光谱等) 超出了本文题目讨论范畴, 我们将另文详细介绍. 实验测量的异构物 I 和 III 的第一激发能分别为 36091 cm^{-1} (277.08 nm) 和 36165 cm^{-1} (276.51 nm). 当选择激发激光的波长与异构物 I 的第一激发能共振, 即光子能量为 36091 cm^{-1} 时, 扫描电离激光波长或频率, 在电极 P_1 电压分别为 600, 900, 1200, 1500, 1800, 2100 和 2400 V, 电极 P_2 固定于 400 V 条件下 (对应的 I 区间电场强度分别为 142.86, 357.14, 571.43, 785.71, 1000.00, 1214.29 和 1428.57 V/cm), 测量获得的 PIE 曲线如图 3(a) 所示, 图中每条曲线上的箭头指向了电离开始的位置, 即静电场中

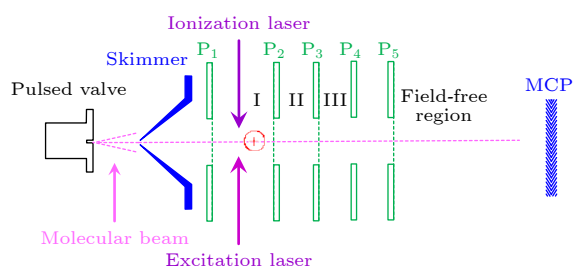


图 1 直线式飞行时间质谱仪原理图. P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 为离子透镜的片状电极; P_1 与 P_2 间区域 I 为激光和分子束相互作用区. MCP 为微通道板探测器

Fig. 1. Schematic diagram of a linear time-of-flight mass spectrometer. P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 are the electrodes of the electrostatic lens; the region I between P_1 and P_2 is the interaction area between lasers and molecular beam. MCP is a microchannel plate detector.

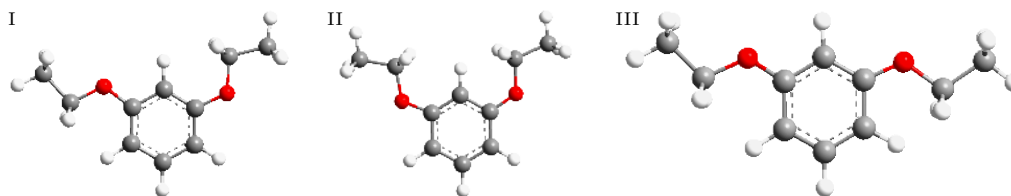


图 2 1,3-二乙氧基苯分子的三种构型, 根据取代基 OC_2H_5 的方向命名三种构型分别为 I, down-up; II, up-up; III, down-down

Fig. 2. Three configurations of 1,3-diethoxybenzene molecule. The three configurations are named according to the direction of the substituent OC_2H_5 as I, down-up; II, up-up; III, down-down.

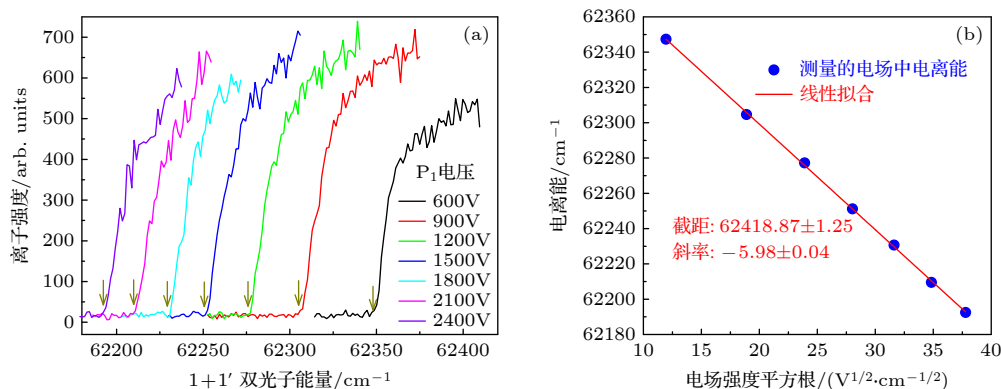


图 3 异构物 I 在不同电场中的光电离效率曲线 (a) 及其测量的电离能对电场强度平方根的线性拟合 (b). 图 (a) 中箭头指向了电场中电离阈值的取值点

Fig. 3. The photoionization efficiency curves of isomer I (down-up) in different electric fields (a), and the linear fitting of the measured ionization energy to the square root of the electric field intensity (b). The arrows in figure (a) point to the ionization thresholds in the electric fields.

分子异构物 I 的电离阈值. 在电场中由于电场与价电子的相互作用, 导致产生 Stark 效应^[29–34], 即分子的能级将产生移动和分裂, 电离能降低, 降低的多少随电场强度的大小而改变. 理论上静电场对分子电离能的改变满足公式 $\Delta E = -6.1\sqrt{F}$ ^[18,35], 其中 F 是以 V/cm 为单位的电场强度, ΔE 是以 cm^{-1} 为单位的电离能改变. 在上述电场中测量的 PIE 曲线给出的电离能 (图 3(a) 中箭头所指能量值) 分别为 62347.33, 62304.66, 62277.20, 62251.17, 62230.66, 62209.50 和 62192.45 cm^{-1} . 用测量的电离能和电场数据拟合公式 $E_f = \text{IE}_0 + \alpha\sqrt{F}$, 其中 E_f 代表外场中的电离能, IE_0 是零场的电离能, F 是电场强度, α 是斜率系数. 拟合结果如图 3(b) 所示, 确定零场时分子的电离能 IE_0 为 $(62418.87 \pm 1.25) \text{ cm}^{-1}$. 考虑到激光线宽、阈值取点等其它因素和误差的影响, 测量的 1, 3-二乙氧基苯异构物 I 的准确的电离能确定为 $(62419 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. 与零动能光谱测量的电离能 $(62420 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ 相一致. 拟合决定的系数 α 值为 -5.98 ± 0.04 , 与理论值 -6.1 符合得很好.

对异构物 III 也进行了类似于异构物 I 的 PIE

光谱测量. 固定激发光子的能量与第一电子激发态能量共振, 即固定于 36165 cm^{-1} (276.51 nm), I 区间的电场强度分别为 142.86, 357.14, 571.43, 785.71, 1000.00, 1214.29, 1428.57 V/cm 的条件下, 扫描电离激光的波长, 获得了图 4(a) 所示的 7 条光电离效率曲线, 每条曲线上用箭头表示了分子开始电离的双光子能量值, 即电离阈值. 用测量的电离阈值和相应电场强度拟合公式 $E_f = \text{IE}_0 + \alpha\sqrt{F}$, 结果如图 4(b) 所示, 确定了异构物 III 的零场的电离能 $\text{IE}_0 = (63377.59 \pm 1.09) \text{ cm}^{-1}$. 考虑到激光线宽等其他因素和误差的影响, 测量的 1,3-二乙氧基苯异构物 III 的电离能确定为 $(63378 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, 与零动能光谱测量的电离能 $(63380 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ 相一致. 拟合决定的系数 α 值为 -5.99 ± 0.04 , 也与理论值 -6.1 符合得很好.

4 讨 论

在零动能光谱 (zero kinetic energy, ZEKE) 实验中通常需要首先知道分子电离能的大致位置才便于精确调试 ZEKE 光谱信号. 通常的测量方法

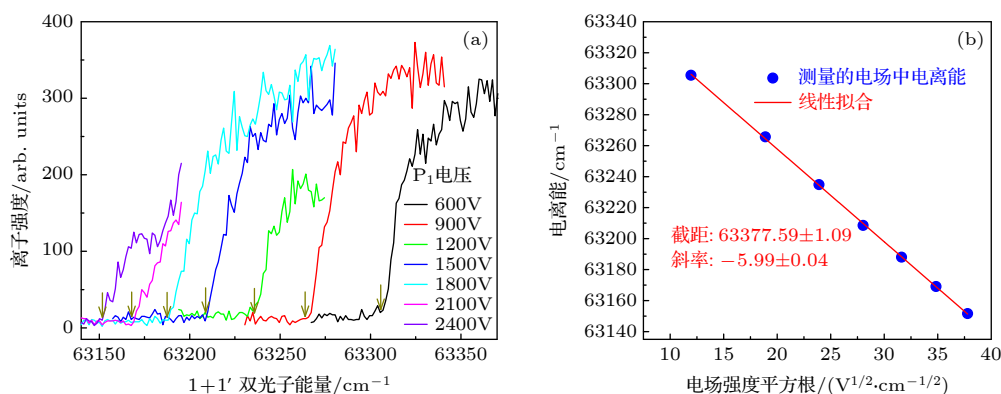


图 4 异构物 III 在不同电场中的光电离效率曲线 (a) 及其测量的电离能对电场强度平方根的线性拟合 (b). 图 (a) 中箭头指向了电场中电离阈值的采集点

Fig. 4. The photoionization efficiency curves of isomer III (down-down) in different electric fields (a), and the linear fitting of the measured ionization energy to the square root of the electric field intensity (b). The arrows in figure (a) point to the ionization thresholds in the electric fields.

是分子与光子相互作用后飞行到加速区, 这时施加脉冲高压使离子加速, 使其与中性分子分离, 离子经过离子透镜进一步聚焦和加速后被探测. 当吸收光子的能量大于等于电离能时分子被电离产生离子, 扫描电离光的波长或频率, 可以获得光电离效率曲线. 曲线中离子信号开始突然增加的位置对应的光子能量即为电离能. 由于 Stark 效应能够使分子和原子的电离能降低, 在脉冲电场施加时除了能够加速已经被光电离的离子外, 也能够将光与分子作用后产生的部分高里德伯态分子电离, 从而在测量中当光子的能量小于电离能但能够把分子激发到里德伯态时, 长寿命的里德伯态分子飞行到脉冲电场加速区也可能被电离, 从而使测量的电离能数据低于真实值. 这样测量的电离能降低的程度不仅与所施加的电场大小有关, 还与分子从激发区到脉冲电场加速区的飞行时间、分子里德伯态的寿命等参数有关. 不同分子的不同里德伯态的特性不同导致各态的寿命也不相同, 不同实验系统参数不同, 这些差异导致不同研究组形成各自的根据 PIE 曲线估测电离能的经验和方法, 譬如通常取 PIE 曲线上沿 3/4 处对应的光子能量为电离能 [23]. 这样的测量值不确定度较大, 通常误差在 10—20 cm^{-1} . 零动能光谱可以给出更加精确的电离能, 其不确定性通常为 $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. 在零动能光谱实验中, 通常也要施加一个几伏每厘米的电场驱赶直接电离的离子, 使其与 ZEKE 态分子在空间上分开. 由于 Stark 效应影响, 这个电场也会使电离能降低约 $\Delta E = -4\sqrt{F}$ [35]. 改变该场强也会使零动能光谱的峰值移动. 因此理论上零动能光谱技术结合

Stark 效应也可以测量精确的电离能. 但限于所施加的电场强度有限, 在小电场范围内改变时 ZEKE 谱峰的移动并不明显, 或电场增大后谱峰变宽, 峰值位置不清晰, 这从已报道研究结果中可以看出 [36,37]. 文献 [36] 虽然采用拟合方法获得了零场的电离能, 但从测量的数据点偏离拟合曲线较大可知拟合误差较大, 有些不同场强对应于相同的零动能谱峰位置, 而且测量的电离能的不确定性也没有比零动能光谱有明显改善, 误差也是 $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. 从图 3(b) 和图 4(b) 可以看出, 实验数据和拟合曲线偏差很小, 说明根据静电场中 Stark 效应和光电离效率曲线来确定精确的电离能误差较小, 精度较高, 是一种较好的测量精确电离能的方法. 另外, 从外场中的 PIE 曲线易于准确采集电离阈值数据, 物理意义明确、清晰.

5 总 结

采用直线式飞行时间质谱仪测量静电场中 1,3-二乙氧基苯分子的光电离效率曲线, 采集不同场强的电离阈值, 通过电离阈值对场强的平方根进行线性拟合, 确定了 1,3-二乙氧基苯分子两种异构物 I (down-up) 和 III (down-down) 的精确电离能分别为 $(62\,419 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ 和 $(63\,378 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. 与通常零动能光谱相关文献报道的结果相比, 采用静电场中光电离效率光谱技术测量的电离能更精确, 误差更小, 测量过程物理意义明确, 易于采集阈值数据. 这是首次报道 1,3-二乙氧基苯分子异构物的精确的电离能.

参考文献

- [1] Zhang L J, Yu D, Dong C W, Cheng M, Hu L L, Zhou Z M, Du Y K, Zhu Q H, Zhang C H 2013 *Spectrochim. Acta, Part A* **104** 235
- [2] Yang S C, Huang H W, Tzeng W B 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 11144
- [3] Qin C, Tzeng S Y, Zhang B, Tzeng W B 2019 *J. Mol. Spectrosc.* **355** 26
- [4] Xu Y Q, Tzeng S Y, Zhang B, Tzeng W B 2013 *Spectrochim. Acta, Part A* **102** 365
- [5] Lee Y R, Kim M H, Kim H L, Kwon C H 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 174302
- [6] Wu P Y, Tzeng W B 2015 *J. Mol. Spectrosc.* **316** 72
- [7] Tsai C Y, Tzeng W B 2013 *J. Photoch. Photobio. A* **270** 53
- [8] Dai W S, Zhang Z, Du Y K 2020 *Spectrochim. Acta, Part A* **224** 117398
- [9] Xiao D Q, Yu D, Xu X L, Yu Z J, Cheng M, Du Y K, Zheng W J, Zhu Q H 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 3532
- [10] Xu Y Q, Tzeng S Y, Shivatare V, Takahashi K, Zhang B, Tzeng W B 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 124314
- [11] Huang J H, Huang K L, Liu S Q, Luo Q, Tzeng W B 2007 *J. Photoch. Photobio. A* **188** 252
- [12] Li C Y, Lin J L, Tzeng W B 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 044311
- [13] Zhang L J, Dong C W, Cheng M, Hu L L, Du Y K, Zhu Q H, Zhang C H 2012 *Spectrochim. Acta, Part A* **96** 578
- [14] Li C Y, Pradhan M, Tzeng W B 2005 *Chem. Phys. Lett.* **411** 506
- [15] Lin J L, Li C Y, Tzeng W B 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10513
- [16] Qin C, Tzeng S Y, Zang B, Tzeng W B 2014 *Acta Phys. Chim. Sin.* **30** 1416
- [17] Wu P Y, Tzeng S Y, Hsu Y C, Tzeng W B 2017 *J. Mol. Spectrosc.* **332** 3
- [18] Lin J L, Tzeng W B 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 3759
- [19] Shivatare V, Tzeng W B 2014 *Bull. Korean Chem. Soc.* **35** 815
- [20] Lin J L, Li Y C, Tzeng W B 2007 *Chem. Phys.* **334** 189
- [21] Ketkov S Y, Tzeng S Y, Wu P Y, Markin G V, Tzeng W B 2017 *Chem. Eur. J.* **23** 1
- [22] Zhang L J, Li D Z, Cheng M, Du Y K, Zhu Q H 2017 *Spectrochim. Acta, Part A* **183** 177
- [23] Hao J Y, Duan C Y, Yang Y G, Li C Y, Jia S T 2020 *J. Mol. Spectrosc.* **369** 111258
- [24] Jin Y H, Zhao Y, Yang Y G, Wang L R, Li C Y, Jia S T 2018 *Chem. Phys. Lett.* **692** 395
- [25] Li X, Zhao Y, Jin Y H, Wang X R, Yu X Q, Wu M, Han Y Y, Yang Y G, Li C Y, Jia S T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 093301 (in Chinese) [李鑫, 赵岩, 靳颖辉, 王晓锐, 余谢秋, 武媚, 韩昱行, 杨勇刚, 李昌勇, 贾锁堂 2017 物理学报 **66** 093301]
- [26] Zhao Y, Jin Y H, Hao J Y, Yang Y G, Wang L R, Li C Y, Jia S T 2019 *Spectrochim. Acta, Part A* **207** 328
- [27] Ullrich S, Geppert W D, Dessent C E H, Muller-Dethlefs K 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 11864
- [28] Wilke M, Schneider M, Wilke J, Ruiz-Santoyo J A, Campos-Amador J J, Gonzalez-Medina M. E, Alvarez-Valtierra L, Schmitt M 2017 *J. Mol. Struct.* **1140** 59
- [29] Li C Y, Zhang L J, Zhao J M, Jia S T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 163202 (in Chinese) [李昌勇, 张临杰, 赵建明, 贾锁堂 2012 物理学报 **61** 163202]
- [30] Li C Y, Hao T, Zgang H, Zhu X B, TAO G Q, Zhang L J, Zhao J M, Jia S T 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 044302
- [31] Dong H, Wang T, Li C Y, Zhao J M, Zhang L J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 073201
- [32] Dong H, Hang K S, Li C Y, Zhao J M, Zhang L, Jia S T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 093202
- [33] Gong H J, Wang X Y, Li C Y, Jia S T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 093201 (in Chinese) [董慧杰, 王新宇, 李昌勇, 贾锁堂 2015 物理学报 **64** 093201]
- [34] Wang L M, Li C Y, Zhang H, Zhang L J, Yang Y G, Man Y, Zhao J M, Jia S T 2016 *Phys. Rev. A* **93** 033416
- [35] Chupka W A 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 4520
- [36] Zhang B, Li C Y, Su H W, Lin J L, Tzeng W B 2004 *Chem. Phys. Lett.* **390** 65
- [37] Choi K W, Choi S, Baek S J, Kim S K 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 034308

Accurate determination of ionization energy of 1, 3-diethoxybenzene via photoionization efficiency spectrum in electrostatic field*

Duan Chun-Yang¹⁾ Li Na¹⁾ Zhao Yan²⁾ Li Chang-Yong^{1)3)†}

1) (State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser

Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

2) (School of Mathematics and Physics, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China)

3) (Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(Received 5 August 2020; revised manuscript received 4 November 2020)

Abstract

Ionization energy (IE) is an important characteristic parameter of atoms or molecules. It plays an important role in the process of photophysics and photochemistry. The precise ionization energy is very important for relevant research. Especially, it is very useful for adjusting the signal of the zero-kinetic energy (ZEKE) spectrum, and it also plays a key role in judging the number of rotamers and molecular configuration. In linear time-of-flight mass spectrometers, pulsed electric fields are usually used to drive photo-ionized ions to the detector to produce the photoionization efficiency (PIE) spectrum. The ionization energy is directly obtained from the PIE curve. The uncertainty of the measured IE is usually greater than or equal to $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$. The ZEKE spectroscopy is based on the long-lived Rydberg state field ionization technology. In the ZEKE experiments, the laser excites molecules to the Rydberg state and then a pulsed field ionization (PFI) is used for measurement. A peak with high signal-to-noise ratio and narrow linewidth signal appears near the ionization threshold. Therefore, the more accurate ionization energy can be obtained, and the uncertainty of the measured value is about $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. The 1,3-diethoxybenzene is an important benzene derivative, and experiments have confirmed that there are two rotamers, i.e. I (down-up) and III (down-down) in the supersonic molecular beam. In this paper, a linear time-of-flight mass spectrometer is used to measure the photoionization efficiency curves of 1,3-diethoxybenzene in electrostatic fields. From the linear fitting of the ionization energy values measured under different electric fields (Stark effect) to the square root of the field strengths, the precise ionization energy values of rotamer I and rotamer III are determined to be $(62419 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ and $(63378 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, respectively. Compared with the accuracies of the values measured by the usual pulsed electric field acceleration mechanism and the ZEKE spectroscopy, the accuracy is improved from about ± 10 and ± 5 to $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, respectively. The physical mechanism, advantages and disadvantages of different methods are analyzed and discussed. The present research results show that the ionization energy measured in the electrostatic field is more accurate, the physical meaning of the measurement process is clear, and the threshold data are easy to collect. This is the first report on the precise ionization energy of 1,3-diethoxybenzene rotamers.

Keywords: ionization energy, photoionization efficiency, Stark effect, 1,3-diethoxybenzene

PACS: 33.15.Ry, 34.50.Gb, 34.80.Gs, 32.60.+i

DOI: 10.7498/aps.70.20201273

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2017YFA0304203), the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61835007), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61575115), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT_17R70), the 111 Project (Grant No. D18001), and the Project for Shanxi “1331 Project” Key Subjects Construction, China.

† Corresponding author. E-mail: lichyong@sxu.edu.cn