

同步辐射在分子科学中的若干应用¹⁾

张允武

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230026)

摘要 同步辐射具有波段广、强度高、方向性好、偏振度高和脉冲持续时间短等许多优点,已在许多学科中发挥了重要作用. 适合于分子研究的同步辐射的能量范围为 6eV—1keV, 现在人们最常用的是 6—100eV, 即真空紫外波段. 分子在这种高能量光子作用下,被激发到很高的电子态,或者产生电子、离子及中性碎片. 测量这些产物,可能获得有关被研究对象的能态、吸收截面、电离效率、能量转移、电离能、离解能、反应通道等重要信息.

关键词 同步辐射,分子科学,应用

1 引言

众所周知,人们关于分子运动和结构的知识,绝大部分是从分子的光谱获得的. 分子的转动、振动和电子运动跨越数个量级的能量范围,使用的光谱光源多种多样. 传统的光谱光源如炽热的硅碳棒、气体放电灯等至今仍然在发挥作用. 激光出现后,分子的高分辨光谱和时间分辨光谱获得了巨大的发展. 同步辐射的出现使分子光谱的测量范围扩大,特别是高端扩展到了软 X 射线波段.

同步辐射用于原子分子物理研究主要在真空紫外波段,这是迄今为止激光尚难达到的波段. 在这一波段,第二代同步辐射光源经过单色器和适当的光学系统后,引入到气体样品的光通量一般为每秒 10^{10} — 10^{12} 光子,分辨为 0.1 nm. 对于吸收截面为 10^{-18} cm² 或更大的气体样品,用这种光源进行分子的电子高激发态甚至超激发态研究、一价甚至多价电离的研究以及分子离子的基本特性研究是得心应手的. 然而,对于吸收截面小的分子,浓度更低的自由基、团簇等研究来说,第二代同步辐射光源的强度仍然不够大.

现在,人们有了第三代同步辐射光源. 这种光源经过单色器和适当的光学系统后,引入

到实验样品的光强可比第二代光源高二至四个量级,波长分辨提高一个量级,脉宽短到数十皮秒,稳定性进一步提高. 这些发展对于气相分子样品的研究尤为重要,除了上述用第二代同步辐射光源不能开展的工作现在可以进行外,化学反应动力学研究,分子的高分辨光谱研究等也成为可能. 同步辐射-同步辐射、或同步辐射-激光,即泵浦光-探测光实验,由于同步辐射强度提高,二者的匹配变得比较容易. 这种实验对于分子离子的离解,不发荧光的中性离解产物的检测,用单光子激发难以达到的状态等研究特别有用,并扩展了同步辐射的应用范围.

合肥同步辐射光源属于性能优良的第二代光源,同步光的应用以弯转磁铁输出的辐射为主. 它有三个长直线节可以安装插入元件. 正在建设的波荡器的辐射能量范围为 6—120eV,亮度提高 2 至 3 个量级,对于气相样品的研究工作有重要意义.

同步辐射用于分子研究时,主要是研究 6—100eV 能量范围(真空紫外波段)的同步辐射与气相分子相互作用的问题. 分子在这种高能量光子的作用下,被激发到很高的电子态,或者被电离产生电子、离子及中性碎片. 测量这些产物,可能获得被研究对象的某些信息,如能

1) 1995 年 6 月 25 日收到.

态、吸收截面、电离效率、能量转移、电离能、离解能、反应通道等。然而，迄今还没有一个装置能同时检测上述所有产物；每个设备的检测对象总是有所侧重。现在人们使用最多的方法是吸收光谱、光电离质谱、光电子能谱、荧光光谱以及符合测量技术。本文将对每一种方法作简要的描述，尽可能给出它们的最新进展和应用结果。本文内容与作者在文献[1]中作过的介绍相互补充，感兴趣者可参阅文献[1]。

2 吸收光谱

吸收光谱是测量原子、分子能态、吸收截面以及分子各种结构参数的简单而有效的方法。在真空紫外波段由于找不到合适的窗口材料，很难用吸收池来进行吸收光谱的研究。

真空紫外同步辐射吸收谱一般采用多级光电离室法。这种方法基于分子吸收真空紫外光子后的光电离效应。通过精确测量离子流大小和光电离室中的气体密度，从而测定分子的光吸收截面、光电离截面和光离解截面；通过扫描波长，可以获得光吸收谱、光电离谱和光离解

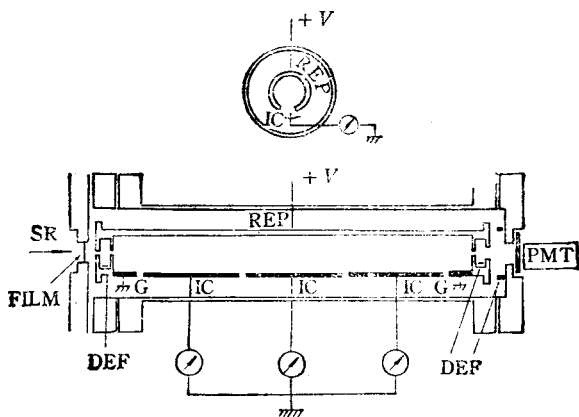


图1 多级光电离室

谱。Hatano 等人将这种方法用于同步辐射实验，首先采用的是平行平板光电离室。近年来他们对电离室结构作了改进，采用筒状电极，提高了离子收集效率^[2]。这种多级光电离室的结构如图1所示。单色化的同步光从金属薄窗进入电离室。金属薄窗的作用，一是用作滤波器，

抑制入射光束中所含的高级次辐射，二是避免光电离室中的气体扩散到上游的高真空室。样品气压一般控制在1—5Pa，用电容压力计测量。离子流用数字皮安计测量。

Koizumi^[3,4]等人利用多级光电离室，测量了许多有机分子的吸收截面和光电离量子产额，如 C₃H₆, C₄H₈ 异构体、丙烯、环丙烷、乙醇、环己烷等。图2给出了 SiH₄ 的测量结果^[2]。这些结果可用来研究 SiH₄ 的超激发态特征。图2中的 η 谱表明，即使是在电离阈(11.6eV)以上，其值也不收敛于1。在14.6eV，它有一极小值，而且正是 σ_T 和 σ_D 的峰值位置。这证明了超激发态的存在。这个超激发态是由 3a₁ 电子跃迁到反键电子 $\sigma^*(1_2)$ 轨道而形成的，它通过快速的中性离解而衰变；而16—18eV之间的收敛于第二电离势的超激发里德伯态则是通过自电离衰变的；在这个区域， σ_D 几乎为零。这里是两种不同特征的超激发态。Shaw 等人测定了 N₂O^[5], N₂^[6], O₂^[7] 的吸收截面和光电离量子的产额，观察到了十分丰富的谱结构。

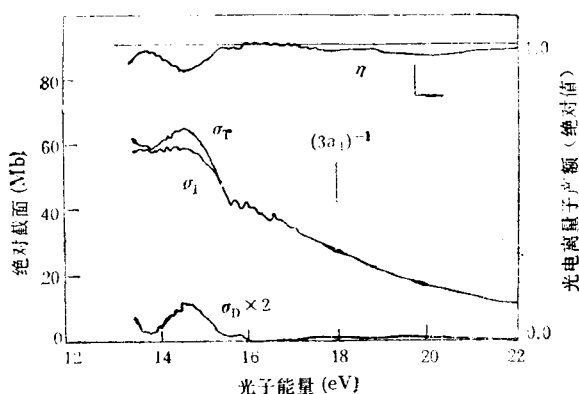


图2 硅烷在13.6—22eV能量范围的 $\sigma_T, \sigma_1, \sigma_D$ 和 η

3 光电离质谱

同步辐射在分子科学研究中应用时使用最多的是光电离质谱技术。对于质量分析范围不大的样品，可采用四极质谱计。要求质量分析范围比较大的样品，应采用飞行时间质谱计。直管飞行时间质谱计比反射式飞行时间质谱计的分辨率低，但质谱峰带有离子动能分布信息，后

者则没有。

图3是一个典型的分子束光电离质谱实验装置^[9]。使用这种装置能开展两种类型的光电离质谱实验：一是固定波长进行质谱扫描，测量分子的光电离和光解碎片的质量；也可以改变波长，观察光电离质谱谱峰的相对变化。这种质谱可用于分析分子的离解通道以及沉积到分子上的能量大小对离解通道的影响。二是测量指定光离子的产额随波长扫描的变化，称为光电离效率曲线。利用光电离效率曲线，可以求得分子的电离势、离解能，质子或电子亲和势，分子和分子离子的振动常数，里德伯态以及量子亏损，电荷转移等信息。

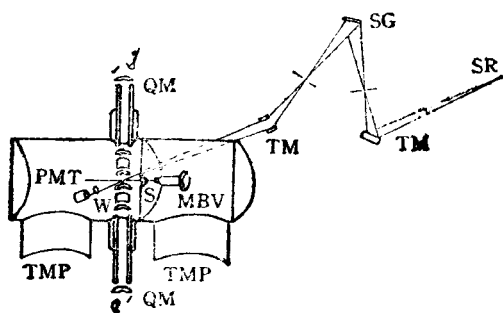


图3 NSRL的分子束同步辐射光电离质谱装置

利用分子束同步辐射光电离质谱研究单分子的光电离特性的例子很多。如Locht^[9]等人关于NH₃, NH₂D, NHD₂和ND₃的振动自电离研究；Mitsuke^[10]等人关于N₂O的负离子质谱研究等。

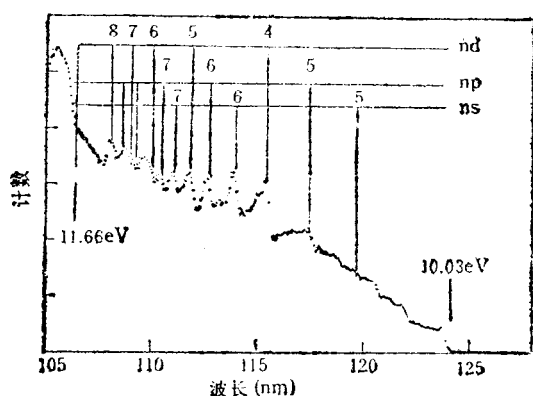


图4 C₂H₃Cl⁺在105—125nm范围的光电离效率曲线

作者等人在合肥国家同步辐射实验室开展

了这方面的研究，在C₂H₃Cl^[11]、NH₃^[12]等分子的电离势，中性分子和离子的离解能以及里德伯态测定方面取得了一批新的结果。图4是C₂H₃Cl的光电离效率曲线，从该图我们可以求出C₂H₃Cl分子的垂直电离势，三个里德伯态和它们的量子亏损。

分子的电离势IP，碎片的出现势AP，可以利用同步辐射光电离效率曲线来测出，从而算出离解能D₀以及电子亲和势E_a。这些是分子或离子的重要热化学数据。李远哲^[13]等人通过测量H⁺的出现势，并利用已知H原子电离势测定了C₂H₂和C₂H₄的C-H键离解能。

4 光电子能谱

同步辐射光电子能谱与一般的UPS或XPS相比，最突出的优点是光源波长连续可调。现在，建造一台光子能量范围在10eV—1keV、能量分辨本领大于1000的同步辐射真空紫外单色仪不是一件很难的事情。利用同步辐射光电子能谱可以研究分子的结构和动力学。它不但能测定分子的价态能级，而且可以测定分子的内价态能级、芯态能级，测定深芯态能级的能量和位移，可以研究零动能电子谱，可以研究束缚态和连续态的多电子效应，连续态与束缚态的相互作用，消激发态路径以及相对论效应等。关于同步辐射光电子能谱的在原子分子物理研究中的应用，Krause^[14]曾写过一篇很好的评述，感兴趣者可查阅此文献。

同步辐射光电子能谱应用于分子科学研究始于70年代末，但其发展速度远不如它在表面物理和材料科学中的应用。主要原因是气相物质的密度太低，给光电子的测量带来很大困难。近年来，波荡器辐射的利用，使气相同步辐射光电子能谱仪的水平提高到了较为适用的阶段。

半球分析器检测的是一个小的立体锥角内的光电子发射，可以用来进行角分辨光电子谱测量。然而大口径的半球分析器是一个很大的部件，旋转分析器很困难。一般是固定安放在一个特定位置上，使它可用于测定分子的光电

离绝对截面、微分截面,甚至可测定分子的非对称参数。

半球电子能量分析器是十分昂贵的设备。如果只为了测量分子的能级,可采用阈值电子能量分析器。它的工作原理是:当光子能量扫描时,如果光子能量正好等于分子的某一电子振动转能级的电离能,那么从该能级发射的电子的动能为零,正好被动能窗口设在零的能量分析器检测到。图5的下半部分是 N_2 的阈值电子谱^[15], N_2^+ 的三个电子态的振动结构清晰可见。这种分析器有很高的能量分辨和收集效率,结构简单,花钱不多,适用于气相分子的光电子谱研究。阈值电子能量分析器结构多种多样,最简单的是由直径数毫米同轴放置两个小孔^[16]组成,阈值电子在约1V/cm的引出电场中沿轴向飞行,能穿过小孔到达检测器,而非阈值电子具有径向运动分量,绝大部分被这两个小孔挡掉。如果结合同步辐射的脉冲特性,将这种分析器变为飞行时间阈值电子能量分析器,能量分辨可小于10meV。另一种是微通道阵列结构,通道长度与通道直径之比大于40,能量分辨可达20meV^[17],但这种分析器的检测效率较低。

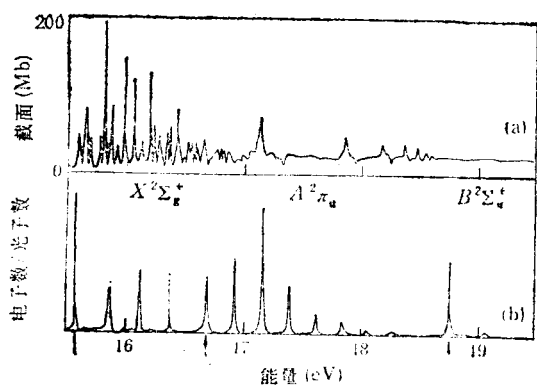


图5 N_2 分子的吸收谱和阈值电子谱
(a) N_2 分子的吸收谱;(b) N_2 分子的阈值电子谱

5 荧光光谱

真空紫外线同步辐射与分子相互作用后,

除产生光离子和光电子外,处于高激发态的母体光离子或碎片离子、超激发态分子的预离解产物以及中性分子高激发态(第一电离势以下),它们有可能通过荧光衰变过程释放出多余的能量而回到基态。通过荧光光谱的研究,我们可以知道它们的光谱(能态)和动力学特性。

荧光光谱测量包括激发荧光光谱、色散荧光光谱和时间分辨荧光光谱等。扫描同步光的波长,测量某一范围内(通常使用滤波器)的总包荧光强度的改变,我们便获得了分子的激发荧光光谱。这种实验可以测量荧光阈值,估计荧光量子产额,获得分子或离子的能级能量。它的分辨受同步辐射单色仪分辨的限制,一般在0.1nm左右,可以分辨分子或离子的电子振动能级。色散荧光光谱分辨不取决于激发光带宽,而只受分析单色仪分辨能力限制。只要配备分辨本领高的单色仪,就可以获得更高分辨的荧光光谱。利用同步辐射的脉冲特性可以进行时间分辨荧光光谱测量。同步辐射脉冲的脉宽在100ps左右,脉冲时间间隔在单束团运行时可达数百纳秒,如合肥同步光源为220ns,可开展荧光寿命在1—100ns范围内的时间分辨荧光光谱的研究,测量不同激发能量下的衰变过程。

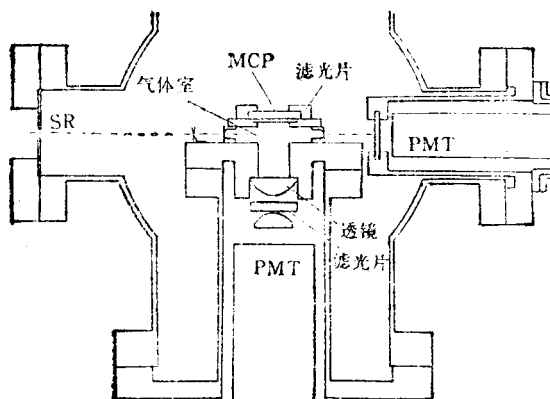


图6 激发光谱实验装置

气相分子的同步辐射荧光光谱多半是在池中做的,主要是为了提高样品气密度,增加荧光信号。图6是一个典型的实验装置^[18]。引入同步光的窗片多半使用LiF,因而激发光的波长太

于 105nm。荧光从激发光束的垂直方向引出。真空紫外荧光通过 LiF 窗后用镀 CsI 的微通板检测,可见与紫外荧光通过石英窗和聚焦透镜后用光电倍增管检测。不用荧光池而用喷射流的荧光实验也是有的,但不多见。在这种情况下,激发波长不受窗口材料限制。

关于同步辐射荧光谱的研究并不少见,如 Lahmani 等人关于 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}^{[19]}$ 和 $\text{CINO}^{[20]}$ 的光离解产物 NO 的荧光发射研究,选择性激发的 NO 分子的碰撞诱导的弛豫机理研究^[21], Lee 关于 H_2O 光解产物 OH 的荧光发射研究^[22], Hatano 等人关于振动激发的 Xe_2 分子被 SF_6 或 N_2 消激发研究^[23]等。

上面讨论的几种光谱只涉及同步辐射和分子作用的一种产物,符合测量同时检测两种甚至三种产物,能给出分子光电离和光离解过程更多的信息,由于篇幅限制,不在此介绍,感兴趣者可参阅文献[24]。

目前,同步辐射研究主要使用电子储存环二极磁铁引出的同步辐射,经过单色仪后可达到的强度和分辨对于气相分子的光谱研究尽管不是很强有力的,但是仍然能开展许多有意义的研究工作。特别是在 10—100eV 能量范围内,尚无其他光源所能取代。从波荡器引出的辐射要比从二极磁铁引出的辐射强 2 个数量级以上,更适合于分子研究。

参 考 文 献

- [1] 张立敏、张允武,物理学进展,12-2(1992),198.
- [2] K. Kameta et al., *J. Chem. Phys.*, **95**(1991), 1456.
- [3] H. Koizumi et al., *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 4276.
- [4] H. Koizumi et al., *Radiat. Phys.*, **32**(1988), 111.
- [5] D. A. Shaw et al., *Chem. Phys.*, **163**(1992), 387.
- [6] D. A. Shaw et al., *Chem. Phys.*, **166**(1992), 379.
- [7] D. M. P. Holland et al., *Chem. Phys.*, **173**(1993), 315.
- [8] 张允武等,化学物理学报,5(1992),321.
- [9] R. Lochter et al., *Chem. Phys.*, **155**(1991), 407.
- [10] K. Mitsuke et al., *J. Chem. Phys.*, **92**(1990), 6556.
- [11] 盛六四等,化学学报,53(1995),209.
- [12] 齐飞等,高等化学学报,15-8(1994),1228.
- [13] H. Shiromaru et al., *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 17.
- [14] Synchrotron Radiation Research, edited by H. Winick and S. Doniach, Plenum Press, (1980), 101.
- [15] Wm. B. Peatman et al., *J. Chem. Phys.*, **69**(1978), 2089.
- [16] T. Baer et al., *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 1585.
- [17] R. Spohr et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **42**(1971), 1872.
- [18] M. Ukai et al., *American Institute of Physics*, (1992), 170.
- [19] F. Lahmani et al., *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 1187.
- [20] F. Lahmani et al., *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 4433.
- [21] F. Lahmani et al., *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 275.
- [22] F. Lahmani and C. Lardeux, *Chem. Phys. Lett.*, **81**(1981), 531.
- [23] L. C. Lee, *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 4334.
- [24] Y. Hatano et al., *Chem. Phys. Lett.*, **84**(1981), 454.
- [25] W. Kamke, Cluster Ions, edited by C. Y. Ng et al., John Wiley & Sons Ltd., (1993), 43.

同步辐射——材料科学研究的强有力工具¹⁾

王 洲 光

(中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

摘要 同步辐射作为一种新型光源,为材料科学的研究提供了许多新的实验方法和手段。本文简要介绍了同步辐射光源的特点,并通过几个重要方面的应用,表明同步辐射对材料科学研究的重要性。

关键词 同步辐射,材料科学

众所周知,自从 1895 年伦琴发现 X 射线以来,作为结构和成分分析主要手段的 X 射线方法,就一直是材料科学研究的强有力工具之一。

它不仅可以提供材料的各种层次的结构和成分

1) 1995 年 6 月 30 日收到。