

原子分子真空紫外光吸收和光电离 绝对截面的精确测量*

刘付轶¹⁾ 盛六四¹⁾ 俞书勤²⁾ 张允武¹⁾* **

1), 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026
2), 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026

摘 要 介绍了一种精确测量原子分子真空紫外光吸收和光电离绝对截面的实验方法。该方法的主要特点是使用圆筒形多级电极, 有效地收集光电离产生的电子和离子, 并利用高通量的同步辐射作光源, 精确地测量分子(原子)的绝对光吸收、光电离和光离解截面, 以及光电离量子产率和光学振子强度分布等。利用该方法获得了 Xe 原子和 N₂ 分子的一些实验结果。

关键词 多电极光电离室, 真空紫外, 光吸收截面, 光电离截面。

1 引 言

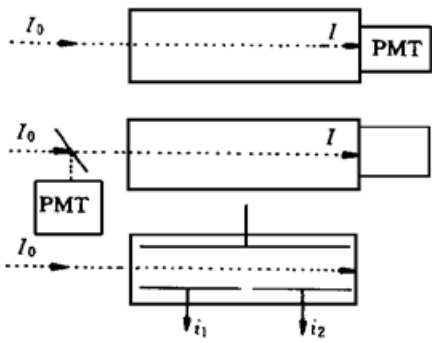
原子分子的光吸收和光电离过程, 在许多科学领域有着广泛的应用。精确测量光吸收、光电离和光离解的绝对截面, 提供可靠的物理化学参数, 可为原子分子的光吸收和光电离本身的理论研究和计算提供实验依据, 这尤其在一些模拟研究中显得格外重要。从这些数据中可获得有关分子的光吸收、光电离、光离解及其竞争机制, 以及自电离态、超激发态和高里德堡态等方面的信息。而原子分子的光学振子强度, 大部分都在真空紫外波段, 所以精确测量真空紫外绝对截面数据, 显得非常重要。从五十年代初以来, 人们对真空紫外光吸收和光电离进行了大量的实验和理论研究, 获得了许多有关光吸收和光电离截面方面的数据^[1-3], 但所得结果误差很大(即使使用同样的方法)。直到最近, 随着高通量的同步辐射光的出现和实验技术的不断提高, 实验上才获得比较可靠的定量的绝对光吸收和光电离截面^[4-7]。

在原子分子真空紫外光吸收和光电离绝对截面测量中, 常用的光源有: 1) 低能电子束, 利用它(虚光源)模拟真实光源。这种方法的分辨率较差, 原因是电子的能量分辨率很难提高。2) 放电灯和激光(多光子、混频等)。这种方法光强较弱, 且只能测量某一波长下的吸收截面, 不能给出吸收截面与波长的关系。3) 同步辐射。由于其波长范围宽(从远红外到 X 射线连续可调)、光通量高、发散角小等优点, 越来越被广泛使用。

常用实验技术有三种(如图 1 所示): 1) 单吸收池技术。这种方法要求光强保持恒定, 如

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。



果光强波动较大, 则误差也较大。2) 分束技术。对光强波动可进行校正, 但分束镜(如金网)的反射率随波长变化有一定偏差, 以及激发碎片可能发射荧光, 从而给截面测量带来一定误差。3) 双电离室技术。对光强变化能自动校正, 与光强无直接关系。这种方法能有效地克服以上两种技术存在的问题, 且获得的数据可靠, 精度较高, 越来越被广泛使用。通常人们采用平行板电极的方法, 收集光电离产生的电子和离子, 但收集效率不高。本文作者使用了圆筒形多级电极方法, 能有效地收集光电离产生的电子和离子, 使测量的结果更加精确可靠。

Fig.1 Various techniques for cross-section measurements

2 实验装置与方法

根据朗伯-比尔(Lambert-Beer)吸收定律和光电离效率(或量子产率)定义, 有^[8]:

$$\sigma_a = [\ln(i_1/i_2)] / (nL_0) \tag{1}$$

$$\eta = (i_1/e) / \{I_0 \exp(-n\sigma_a L_1) [1 - \exp(-n\sigma_a L_0)]\} \tag{2}$$

其中 σ_a 为吸收截面, η 为光电离量子产率, i_1 、 i_2 分别为第一电极和第二电极的离子流, L_1 、 L_0 分别为零电极和第一电极的长度, n 为分子数密度, I_0 为进入多级电极前的光通量。如果知道了绝对光通量 I_0 , 通过(2)式就可以求得光电离量子产率。再根据定义

$$\eta = \sigma_i / \sigma_a \tag{3}$$

$$\sigma_d = \sigma_a - \sigma_i = (1 - \eta) \sigma_a \tag{4}$$

和公式^[9]

$$(df/dE)(eV^{-1}) = (mc\sigma_a) / (\pi e^2 h) = 9.11064 \times 10^{19} \sigma_a (m^2) \tag{5}$$

可得出光电离截面 σ_i 、光离解截面 σ_d 和光学振子强度分布 df/dE 等。这是精确测定这几个物理量的最佳方法。另外, 结合光电离质谱技术, 算出质谱图中每个碎片离子的分支比, 可获得碎片离子的部分光电离截面。

图2为自行设计的圆筒形多电极光电离室示意图。电极材料为不锈钢, 圆筒的内径为25 mm, 它位于光电离吸收室的中间。整个圆筒形电极为阳极。在圆筒的一边开一条宽度为4 mm的槽, 在此槽内放置五只电极, 其中两端各是一块长度为15 mm的地电极, 中间三块电极为阴极, 长度都为100 mm, 收集离子的有效宽度均为2 mm。这种结构的主要优点: 一是可以最大效率地收集电子和离子, 二是可以检测吸收池内由散射光产生的实验误差和由气体样品的压力梯度而造成的实验误差等, 这对于流动体系尤为重要。从图2中还可看出, 电极排布呈对称性分布, 这样使圆筒内的场强分布也是对称性分布, 使各阴极板能准确地收集离子。为了避免场致电离和电子或离子在飞向阳极和阴极过程中与其它分子碰撞而

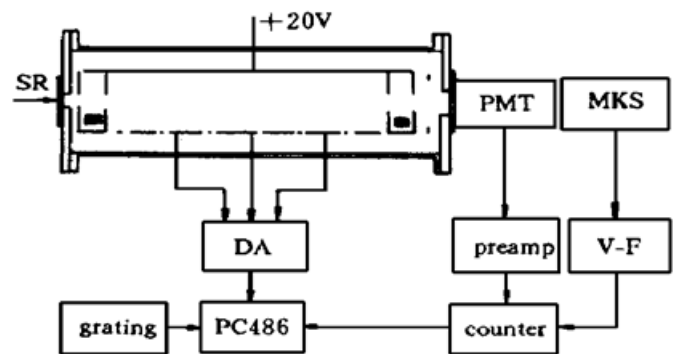


Fig.2 Experimental setup of ion chamber with cylindrical multielectrode

产生二次电离, 加在阳极和阴极之间的电压不宜过高, 一般在 20 V 左右。

为了消除圆筒两端光电离的影响, 采用了双入射、双出射光孔的方法, 并分别在两入射光孔之间和两出射光孔之间各加一偏转电极(负极)。两入射光孔均为 $\phi 3$ mm, 两出射光孔均为 $6\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。在圆筒电极的后端再加一对偏转电极($10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$), 以进一步消除末端光电离对阴极的干扰。在多级光电离室的末端有一孔径为 $\phi 14$ mm、涂沫水杨酸钠的石英窗口, 它将真空紫外光转化为可见波段的荧光, 发射的荧光被紧贴于窗口的光电倍增管接收, 其总光强正比于真空紫外光的光强^[9]。此信号可作为同步辐射光强变化的相对度量, 用于数据的归一化处理。这是因为同步辐射光强随电子储存环的流强不断变化, 并与光栅的衍射率和各反射镜的反射率有关。

另外, 在多级光电离室的光入口处可粘贴光学滤波器窗口, 消除光栅的高次谐波对测量的影响。实验时根据不同的波长要求, 选择不同材料的滤波器。目前常用的真空紫外窗口材料有: LiF 晶片($215\text{ nm} \sim 105\text{ nm}$), In 膜($106\text{ nm} \sim 74\text{ nm}$), Sn 膜($77\text{ nm} \sim 52\text{ nm}$), Al 膜($75\text{ nm} \sim 46\text{ nm}$), Te 膜($56\text{ nm} \sim 31\text{ nm}$)。使用窗口的另一优点使多级光电离室与前面的聚焦系统隔离开, 既避免了光电离室的气体进入前面的系统而污染整个光学系统也避免了同步辐射光在前面的光学系统中被气体吸收致使进入光电离室的光通量减小。由于金属光学窗口都很薄, 很易损害, 且透过率较低(一般在 10% 左右), 而光通量的大小, 对于光吸收和光电离截面较小的分子来说, 是至关重要的。为此, 可不用窗口, 而用差分抽气的方法。实验时, 前面系统的真空度保持在 10^{-4} Pa 左右, 光电离吸收室充入($1 \sim 100$) Pa 的气体。本实验中使用一根 $\phi 3$ mm、长为 6 mm 的玻璃毛细管作为差分管, 就可满足以上的差分要求。

该实验装置由一台 PC 486 微机控制。一方面, 微机通过驱动步进马达, 以控制真空紫外单色仪的波长扫描。另一方面, 微机采用多种数据采集模式, 同时采集两台数字皮安培计的电流信号和两路 974 计数器的计数(一路是电容压力表的电压信号经自制的 V-F 转换器后的频率信号, 另一路是光电倍增管的脉冲电压信号), 并储存起来。由于回路中的电流信号非常小(一般在 $10 \sim 1000$ Pa 量级), 为了提高信噪比, 减小实验误差, 实验时采集若干次信号($10 \sim 200$ 次左右)进行几何平均。

3 结果与讨论

已利用这套系统对一些原子和分子的光吸收、光电离进行了研究, 获得了一些绝对截面方面的数据。同一样品均在不同的气压($3\text{ Pa} \sim 30\text{ Pa}$)下进行测量, 其绝对光吸收截面基本上不变, 实验误差估计为 5%。图 3 为 Xe 原子的光吸收绝对截面谱, 从图中可看出, 实验结果与文献[10, 11]的数据符合得相当好, 可见这套系统的可靠性。测出 Xe 原子的第一电离势为 $(102.25 \pm 0.05)\text{ nm}$, 对应于 $(5p)^{-1}$ 而形成 Xe^+ 的基态 $\dot{P}_{3/2}$ 。另外, 从谱中还明显看出, 在 $90\text{ nm} \sim 102.2\text{ nm}$ 范围内有两个里德堡自电离线系, 即 $5p^6\dot{S}_0 \rightarrow 5p^5ns^1\dot{P}_{3/2}$ 和 $5p^6\dot{S}_0 \rightarrow 5p^5nd^1\dot{P}_{3/2}$ 。这两个线系的谱线构成具有重叠线, 且是不对称的, 长波方向明显增宽, 它们都收敛于 Xe^+ 的第一激发态 $\dot{P}_{3/2}$, 阈值为 $(92.27 \pm 0.05)\text{ nm}$ 。在 $(52 \sim 60)\text{ nm}$ 之间有一个自电离谱线, 即 $5s^25p^6\dot{S}_0 \rightarrow 5s5p^6np\dot{P}_1$, 它收敛于 $(5s)^{-1}$ 的电离阈值 $(52.99 \pm 0.05)\text{ nm}$ 。由于这些分立的自电离态与电离连续态相互作用, 导致跃迁到分立态的几率非常小。这种相互作用“排斥”附近的电离连续态^[12], 形成“窗口共振”, 从而导致了自电离态附近的吸收截面减小。

图 4 为 N_2 分子的真空紫外光吸收绝对截面谱($66\text{ nm} \sim 80\text{ nm}$), 从中得其第一电离势为

(79.62 ± 0.05) nm。文献[13]利用平行板电极的双电离室测量了 N₂ 的真空紫外光吸收绝对截面，并测出 N₂ 的第一电离势。文献[14]利用四极质谱方法测量了 N₂ 的光电离效率曲线，也获得了 N₂ 的第一电离势。本实验的数据与[13, 14]的数据一致。图 4 中的谱线可归属为数个里德堡系列。在(66~ 73) nm 范围内形成三个里德堡系列^[13]：(2σ_u)¹(1π_u)⁴(3σ_g)²ndσ_gΣ_u⁺ 的霍普菲尔德(Hopfield)吸收系、(2σ_u)¹(1π_u)⁴(3σ_g)²ndπ_gΠ_u 的霍普菲尔德发射系和(2σ_u)¹(1π_u)⁴(3σ_g)²nsσ_gΣ_u⁺ 的欧加瓦-塔纳卡(Ogawa-Tanaka)吸收系，它们都收敛于 N₂⁺ 离子的 B²Σ_u⁺ 态。在此范围内，存在一系列明显的法诺-贝尤特(Fano-Beutler)共振，它是由分立的自电离态与电离连续态间破坏性干涉而导致电离截面的局域变小，以致出现一系列深深的极小值^[12]。这与 Xe 原子的 5s²5p⁶S₀ → 5s5p⁶np P₁ 自电离谱线情况一样。在(73~ 80) nm 范围内，里德堡态分别归类为：收敛于 N₂⁺ 离子的 X²Σ_g⁺ (ν' = 1) 态的沃利-詹金斯(Worley-Jenkins)里德堡系^[14]，而收敛于 N₂⁺ 离子的 A²Π_u 态的里德堡系的归类一直存在分歧。按照 Shaw 等的归类^[13]，分三个里德堡系，即 (2σ_u)²(1π_u)³(3σ_g)²ndδ_gΠ_u 的 A 系列、(2σ_u)²(1π_u)³(3σ_g)²ndσ_gΠ_u 的 B 系列和 (2σ_u)²(1π_u)³(3σ_g)²ndδ_gΠ_u 的 C 系列。此范围内的谱峰一般都较锐，但峰值偏小一些，这是由于本实验的波长分辨率较低(~ 0.1 nm)的缘故^[13]。

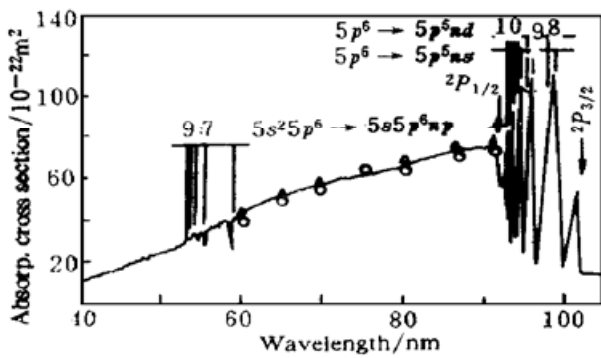


Fig. 3 Absolute photoabsorption cross section of atom Xe (▲ Ref[10], ○ Ref[11])

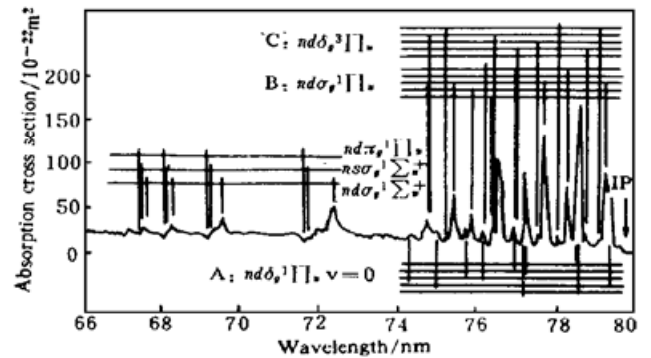


Fig. 4 Absolute photoabsorption cross section of molecule N₂

利用惰性气体 Xe 作绝对光强定标 (λ < 102.2 nm 时, η = 1)，可获得 N₂ 的量子产率，

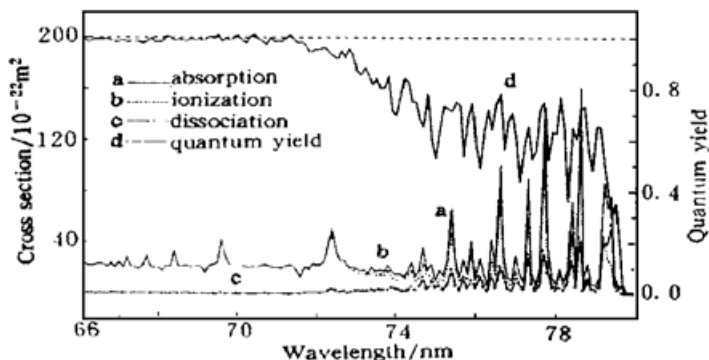


Fig. 5 Quantum yield and photoabsorption, photoionization and photodissociation cross sections of N₂

以及绝对光电离和光离解截面。从图 5 可看出，从 N₂ 的电离阈值开始，其量子产率从零很快增大到 0.6 左右，然后起伏变化较大(0.4~ 0.8)。从 74 nm 开始，其量子产率起伏变化较小，但显增大趋势，直至接近于 1。在(72~ 80) nm 波长范围内，其量子产率明显小于 1，说明 N₂ 吸收光子后一部分产生光电离，一部分产生光离解，这从它的绝对光吸收、光电离和光离解截面中也可看出。当波长小于 72 nm 以后，其量子产率接近于 1，说明 N₂ 分子吸收光子后基本上全部产生光电离。

在本装置的设计过程中，感谢日本 Y. Hatano 教授的帮助。在数据采集和系统软件编写方面，感谢刘益敏同志的帮助。

参 考 文 献

- [1] K. Watanabe, M. Zelikof, E. C. Y. Inn, Absorption coefficients of several atmospheric gases. *AFCRC Technical Report*, 1953, **52~ 53** : 48~ 57
- [2] R. D. Hudson, Critical review of ultraviolet photoabsorption cross section for molecules of astrophysical and aeronomic interest. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 1971, **9(2)** : 305~ 406
- [3] J. W. Gallagher, E. C. Beaty, Bibliography of low energy electron and photo cross section data. *JILA Inf. Cent. Report.*, 1981, **21** : 1~ 122
- [4] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy*, New York: Academic Press, 1979 : 73~ 155
- [5] I. Nenner, J. A. Beswick, *Handbook of Synchrotron Radiation*, North-Holland, Amsterdam, 1986, II : 355~ 466
- [6] J. W. Gallagher, C. E. Brion, J. A. R. Samson *et al.*, Absolute cross section for photoabsorption, partial photoionization, and ionic photofragmentation processes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17(1)** : 9~ 153
- [7] H. Koizumi, Predominant decay channel for superexcited organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95(8)** : 5846~ 5852
- [8] J. A. R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, New York, Wiley, 1967 : 265~ 270
- [9] H. Koizumi, T. Yoshimi, K. Shinsaka *et al.*, VUV-optical oscillator strength distributions of C₃H₆ and C₄H₈ isomers. *J. Chem. Phys.*, 1986, **82(11)** : 4856~ 4861
- [10] O. P. Rustgi, E. I. Fischer, C. H. Fuller, Absorption cross sections and f values of Krypton and Xenon in their ionization continuum. *J. Opt. Soc. America.*, 1964, **54(6)** : 745~ 746
- [11] J. A. R. Samson, Photoionization cross section of Xenon from the $\tilde{P}_{1/2}$ edge. *J. Opt. Soc. America*, 1964, **54(6)** : 842~ 843
- [12] U. Fano, Effects of configuration on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 1961, **124(6)** : 1866~ 1878
- [13] D. A. Shaw, D. M. P. Holland, M. A. McDonald *et al.*, A study of the absolute photoabsorption cross section and the photoionization quantum efficiency of nitrogen from the ionization threshold to 485Å. *Chem. Phys.*, 1992, **166(3)** : 379~ 391
- [14] L. E. Berg, P. Ermand, S. Sorensen, Studies of photoionization and photodissociation of N₂ in the 15 ~ 30 eV region using intense synchrotron radiation. *Physica Scripta*, 1991, **44(2)** : 131~ 137

Accurate Measurements of Absolute Photoabsorption and Photoionization Cross Sections of Atoms and Molecules in VUV Region

Liu Fuyi¹⁾ Sheng Liusi¹⁾ Yu Shuqin²⁾ Zhang Yunwu¹⁾

(¹), National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026
(²), Chemical Physics Department, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

(Received 11 August 1997; revised 19 January 1998)

Abstract A method of accurate measuring the absolute photoabsorption and photoionization cross sections has been introduced. The home made experimental apparatus of VUV photoionization chamber with cylindrical multielectrode has been emphasized. It can accurately measure the absolute photoabsorption, photoionization and photodissociation cross sections, photoionization quantum yields and optical oscillator strength distributions of atoms and molecules. The experimental results of Xe and N₂ are given.

Key words multielectrode ion chamber, VUV, photoabsorption cross section, photoionization cross section.