

1003-7713/2004/03-321-5

用于二元合金团簇负离子研究的光电子能谱仪*

邢小鹏, 刘洪涛, 孙树涛, 曹亚丽, 唐紫超**

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 报道了自行研制的磁瓶式飞行时间光电子能谱仪, 它安装在自制的反射式飞行时间质谱仪的一级聚焦点的接口部位, 将用于二元合金团簇负离子几何和电子结构的研究. 仪器测试的能量分辨好于 0.1 eV, 达到了设计指标. 对 PbM^- ($M = Cu, Ag, Au$) 二元合金团簇负离子进行了光电子能谱的实验, 获得的绝热电子亲和势与密度泛函的计算结果符合的很好, 由此表明, 该光电子能谱仪将适用于二元合金团簇负离子体系的研究.

关键词: 光电子能谱仪; 激光; 团簇

中图分类号: O644.18 文献标识码: A

The Anion Photoelectron Spectrometer Used in Studying Binary Metal Anion Cluster*

Xing Xiaopeng, Liu Hongtao, Sun Shutao, Cao Yali, Tang Zichao**

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Center of Molecular
Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A home-made magnetic-bottle time-of-flight anion photoelectron spectrometer (PES) for the investigation of binary metal cluster geometry and electron structure is described. The photoelectron spectrometer is installed near the first space focus of home-made reflectron time of flight mass spectrometer (RTOFMS), coupled with laser ablation, pulse supersonic molecular carrier gas cluster source. The magnetic-bottle photoelectron spectrometer's resolution is about 0.1 eV for 1 eV photoelectrons. The adiabatic electron affinity energies of neutral clusters and some features relative to their excited states can be obtained from the spectra, i. e., from the anion's spectra, not only the features of the anion but also the neutral clusters' features can be investigated. The detailed design, construction, and operation of the new apparatus are presented. And studied PbM^- ($M = Cu, Ag, Au$) binary metal cluster anions, the results give clear diagram about their structures and the bond interactions. The adiabatic electron affinity energies obtained by the photoelectron spectrometer agree well with the calculated results using relativistic density functional theory (DFT) method. It show that this anion photoelectron spectrometer can be well used in studying binary metal cluster anions in the experiment condition.

Keywords Photoelectron spectrometer, Laser, Cluster

1 引言

团簇是由几个乃至几千个原子或分子聚集在一

起而形成的聚集体, 它的空间尺度是几埃到几百埃之间. 团簇的许多物理或化学性质既不同于单个原子和分子, 也不同于固体和液体. 研究这类特殊的物

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20203020).

** Corresponding author, E-mail: zctang@iccas.ac.cn Received 27 January 2004; in final form 5 April 2004.

质态有重要的实际意义^[1-3]. 由于很多团簇粒子只能在气相中形成, 存活时间短, 这就使得我们必须采取一些特殊的方法来研究它. 而飞行时间质谱仪是研究团簇的有力工具^[4,5], 但是随着对团簇的研究越来越深入, 仅凭飞行时间质谱已经不能满足研究的需要. 人们还要借助于团簇的光电子能谱以及光谱等来获取有关团簇的更多信息.

本文介绍了由中国科学院化学研究所自行设计研制的用于团簇研究的磁瓶式光电子飞行时间能谱仪. 它的设计是在借鉴了已报道的同类光电子能谱仪的基础上, 直接连接在我们自制的高分辨激光溅射脉冲超声分子束团簇离子源反射式飞行时间质

谱^[4]的一级焦点的接口部位, 对选质后的团簇负离子进行激光电子剥离, 测定其光电子动能. 从谱图上可以得到中性团簇的 E_0 以及其激发态的有关性质, 也就是说通过负离子的光电子能谱可以研究的不仅仅是负离子的性质, 而主要的是其中性团簇物种的有关性质.

2 阴离子光电子能谱系统的建造与调试

如图1中所示, 新设计加工的光电子能谱系统安装在反射式飞行时间质谱的一次聚焦焦点附近 (高分辨激光溅射脉冲超声分子束团簇离子源反射式飞行时间质谱的原理及其运用已有详细论述^[4],

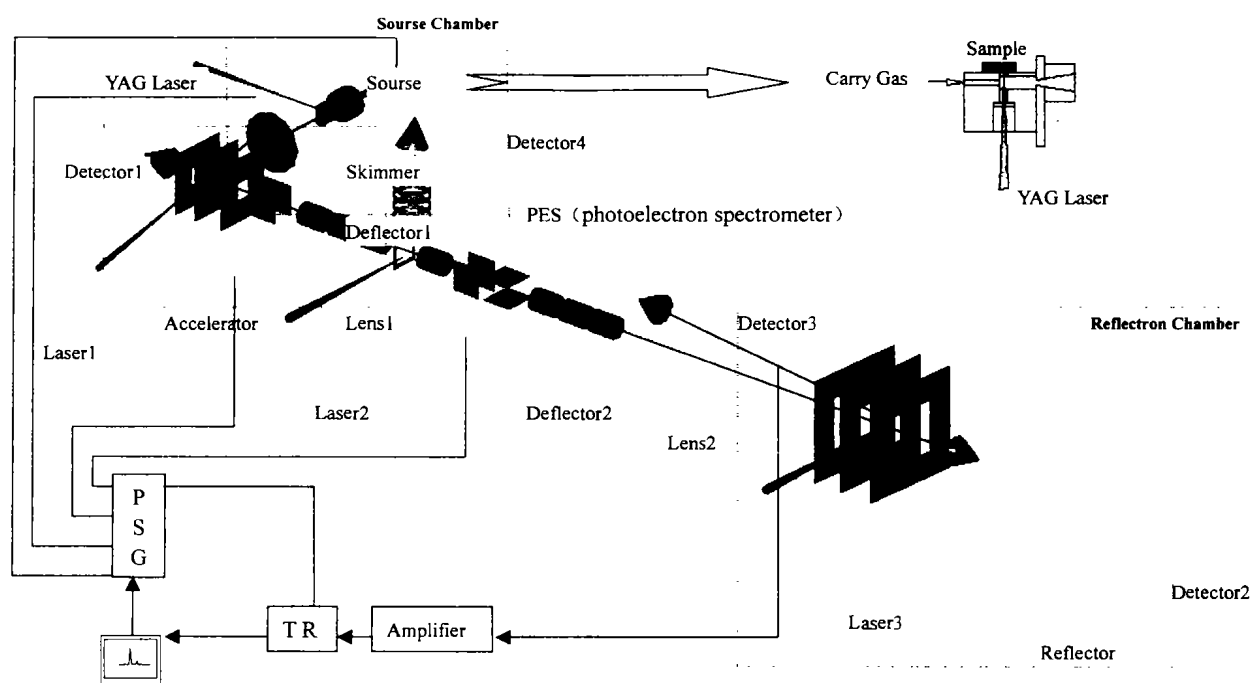


图1 激光溅射反射式飞行时间质谱及光电子能谱仪系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of laser ablation reflectron time-of-flight mass-spectrometer and anion photoelectron spectroscopy

基本方案是基于文献[6]的分析和计算. 然而, 由于在实际的调试中, 发现现有技术难以满足某些最初的设计 (如最初设计的栅型质量门电源以及相应的减速装置). 因此, 对结构设计作了相应的调整, 最终的调试结果表明, 光电子能谱的信噪比以及分辨率能够满足实验的需要. 下面详细介绍此装置的结构原理以及实验操作.

2.1 光电子能谱系统结构原理

光电子能谱装置的放大部分如图2所示, 采用的是无质量门选择, 无减速装置的方案. 实验中将飞行时间质谱的一次聚焦焦点调整到光电子脱附区的

位置. 经过计算以及在实验中的微调, 双场加速两极板电压确定在 -1266 、 -900 V. 不同荷质比的离子接近一次聚焦焦点时, 时间以及空间上均已经分离, 因此, 可以控制改变脱附激光的出光时间来研究不同荷质比的目标离子. 实验测定在一次焦点处对团簇离子的质量选择能力为 100.

激光脱附区下端是一锥形的永磁体 (钕铁硼合金, 中国科学院物理研究所三环公司生产), 锥度大约 60° , 靠近锥顶上方的磁场大约为 500 G. 激光脱附区距离锥顶 $2 \sim 3$ mm. 激光脱附区上面约 4 cm 的高度有一中心带孔的黄铜挡板, 孔的直径为 18 mm.

上面的电子飞行筒长约 1.65 m,筒壁共有三层组成:最内层为镀金的黄铜管(避免产生电荷积累以

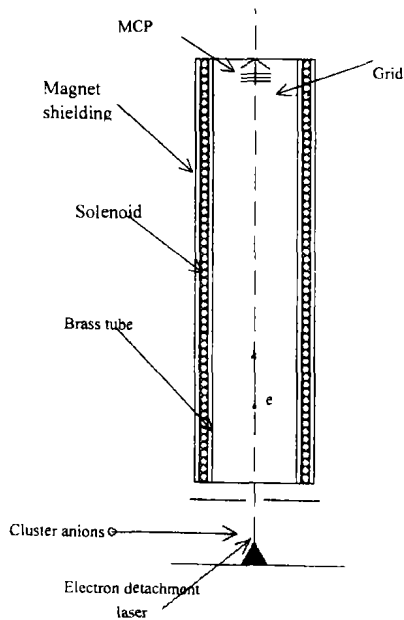


图2 实验装置中光电子能谱仪详细结构

Fig.2 Schematic diagram of anion photoelectron spectroscopy

及二次电子),外面均匀绕螺线管(产生弱的引导磁场),最外层为屏蔽地磁场的坡莫合金层.测定数据表明,在实验所处的方向,地磁在管中心的漏磁在管长的大部分范围内小于1%.实验中螺线管电流调整为1 A左右,螺线管中央产生的磁场大约为1.7 G,这个磁场与上述的锥形强永磁体形成收集光电子的非均匀磁场.实验中激光能量小于1 mJ,光束小于1 mm²的308 nm激光与质量分离的某种负离子作用,产生的光电子保持初速度不变,顺着非均匀磁场进入光电子飞行筒进行分析检测.电子在飞行筒末端经过一接地的栅网,利用栅网与微通道板前极板之间的500 V电压对其进行加速,再利用微通道板进行检测,如图2所示.

2.2 光电子能谱的数据处理以及仪器的能量分辨

实验中所记录到的谱图是不同动能的电子到达探测器的时间谱,谱图一般由1000次信号累加获得.将其转换为能量谱时横坐标的转变为:

$$E_b = E_{hw} - \frac{m_e L^2}{2t_{ny}^2} \quad (1)$$

其中, E_b 为光电子在团簇中的束缚能; E_{hw} 为光子的能量(实验中所用为308 nm的光子); m_e 为电子的质量; L 为飞行路径的长度; t_{ny} 为电子飞行到探测器所用的时间,由于信号传输线长度的影响,使得

测量出的 t 比 t_{ny} 的真实值长大约10 ns,需要在数据处理过程中校正.当时间以10 ns为单位,能量以eV为单位时,将各参数代入(因为飞行长度 L 的准确数值难以准确测量,因此,需要用 Au^- 、 Ag^- 等的电子峰进行矫正),得到的数值函数关系是:

$$E_b = 4.0255 - \frac{7.4607}{(t/100 - 0.01)^2} \quad (2)$$

此函数关系表明 E_b 与 t 为非线性关系,因此,为了保证在转换过程中能够保持真实的电子谱峰强度分布特点不失真,谱图的纵坐标必须作相应的变换,函数关系是:

$$I_e = \frac{I_t(t - 0.01)^3}{2 \times 7.4607} \quad (3)$$

因为,在本实验装置中,阴离子在光电子脱附区并未经过减速装置.因此,团簇原有横向速度引起的光电子多谱勒加宽将是影响光电子能谱能量分辨的主要因素.假设光电子区的磁场对脱附光电子的收集为 4π 立体角,由质量为100的团簇上脱附的动能为1 eV的光电子受多谱勒加宽的影响分析如下.

因为电子最终的速度 v_e 等于电子质心速度 v_{cm} 与团簇速度 v_M 的矢量和,如

$$v_{cm} - v_M < v_e < v_{cm} + v_M \quad (4)$$

在 4π 立体角内,动能为1200 eV的团簇 ($M = 100$) $v_M \approx 48$ km/s,动能为1 eV的电子 $v_{cm} = 593$ km/s,由此引起的光电子飞行时间误差为:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T_1}{T} &= \frac{L/(593 - 48) - L/(593 + 48)}{L/593} \\ &= 16.3\% \\ \frac{\Delta E_1}{E} &= \frac{2\Delta T_1}{T} = 32.6\% \end{aligned}$$

也就是说,如果全部收集 4π 立体角的电子,则在1 eV处的电子能谱的能量分辨仅有0.326 eV.实际操作中,降低螺线管中的电流强度(约1 A)以减小对发散的光电子的会聚,并且利用电子脱附区上端的挡板仅收集向上的大约 $4\pi/50$ 立体角的电子,如图2所示.此时,对1 eV动能的光电子能量分辨好于0.1 eV.然而降低对光电子的收集立体角是以牺牲信号的信噪比为代价的,为了降低这种影响,对光电子的探测部分采用了三块叠放的微通道板(中国科学院电子研究所)以增大其对电子信号的增益.

2.3 实验示例

图3是在上述实验条件下得到的 Sn_2^- 的光电子能谱,谱图为信号累加1000次获得.图中 $E_{bonding}$

$= 2.8 \text{ eV}$ (电子动能大约为 1.2 eV) 处的谱峰半高全宽为 75 meV . 据此估算, 光电子能谱的能量分辨在 1 eV 动能左右处能够达到 6.25% . 如 2.2 中的分析, 当团簇的质量数增大时, 由于其横向飞行速度减小, 引起的多谱勒效应会减弱, 光电子能谱分辨将进一步提高.

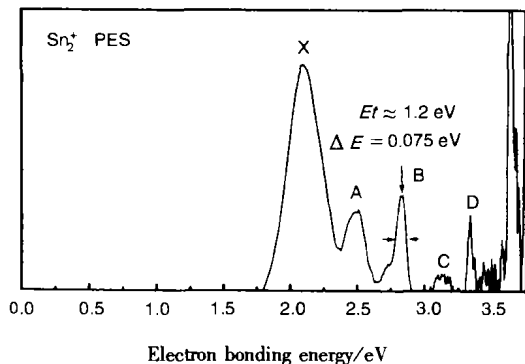


图 3 实验得到的 Sn_2^- 的光电子能谱图

Fig. 3 Photoelectron spectrum of Sn_2^-

3 PbM ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 二元团簇负离子的光电子能谱及理论研究

3.1 实验结果

我们利用自制的光电子能谱仪对 PbCu^- 、 PbAg^- 和 PbAu^- 进行了研究, 图 4 分别是它们的光电子能谱图, 在实验中 PbM^- 是经过载气超声膨胀生成的, 超声膨胀使得温度变得很低, 所以我们认为生成的 PbM^- 基本处于基态, 而 PbM^- 与激光作用后产生的 PbM 是基态的与激发态的都有, 谱图上的两个谱峰分别对应生成基态的和第一激发态的产物, 从图 4 中我们可以得到, 它们中性团簇的电子亲和势 E_e , PbM 的电子亲和势随着 M 原子的增大而增大. 同时还可以得到每个 PbM 的基态与第一激发态的能量差 (也即每个谱图中的两谱峰间隔), 而且其能量差不是随着 M 的变化而有规律的变化, 而是 PbAg^- 谱图的两个峰的距离间隔最小, PbAu^- 的间隔特别大, PbM 基态与激发态的能量差连同 E_e 值都列在表 1 中. 表 1 中 PbM 的基态与第一激发态的能量分别用 E_1 和 E_2 来表示. 另外, 在 PbAu^- 的光电子能谱图中, 打问号的地方可能是少量激发态团簇负离子的光电子信号^[7-9], 具体的结果还需要进一步的深入研究.

3.2 理论计算和实验结果的比较

我们用 DFT 方法对 PbM 及其负离子进行了理

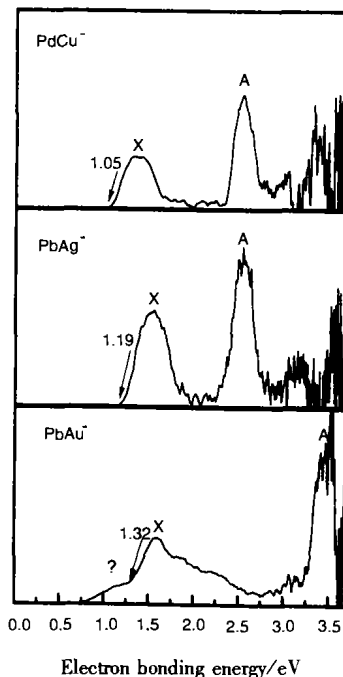


图 4 实验得到的 PbCu^- 、 PbAg^- 和 PbAu^- 的光电子能谱图

Fig. 4 Photoelectron spectra of PbCu^- , PbAg^- and PbAu^-

论计算. 理论计算方法是利用一般梯度法 (Generalized Gradient Approach) 结合 Perdew-Wang 交换相关函数^[10], 计算中对相对论效应的考虑 (包括 Mass velocity, Darwin 和 Spin-orbit 效应) 采用零级近似 Hamilton 算符^[11]. 对铅和金考虑到 $4f$ 价层, 对 Ag 考虑到 $3d$ 价层, 对 Cu 考虑全电子基组, 所有价轨道的描述包含三个 zeta 基组加上两个极化函数 (TZ2P). 计算是在 ADF2002 程序 (Amsterdam Density Functional) 上完成^[12]. 先前的研究表明^[13], 这样的理论方法能够比较准确的预测重原子团簇体系的几何及电子结构.

计算的 E_e 值为绝热电子亲和势即基态阴离子能量与其对应基态中性物种能量的差值. 同时, 根据 Koopmann 近似方法, 计算得到的 PbM^- 的外层分子轨道排布应该近似与实验中的光电子谱峰相对应, 也就是说, PbM^- 的最高占据轨道与其相邻的轨道的能量差应近似等于 PbM 的基态与第一激发态的能量差, 从谱图上来说就是两谱峰 (X, A) 的间隔, E_e 的计算值以及最高占据轨道的能级差也列在表 1 中, 从表 1 我们可以看到, 理论计算与实验符合的很好, 这表明我们所建立激光溅射脉冲超声分子束团簇离子源反射式飞行时间质谱及光电子能谱仪系统适用于二元合金团簇负离子的研究, 进一步系统深入的工作正在进行中.

表1 实验结果和计算结果比较
Table 1 Experimental and calculated results

PbM	E_a/eV^*		$E_2(A) - E_1(X)/eV^{**}$	
	Exp	Cal	Exp	Cal
PbCu	1.05	1.10	1.22	1.35
PbAg	1.19	1.15	1.04	1.26
PbAu	1.32	1.21	1.91	1.98

* E_a is the adiabatic electron affinity of PbM (M = Cu, Ag, Au).

** $E_2(A) - E_1(X)$ is the energy difference between two peaks(X,A) in PES of PbM⁻.

参 考 文 献

- [1] Rohlfiing E A, Cox D M, Kaldor A. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**: 3322
- [2] Hebard A F, Rosseisky M J, Haddon R C, Murphy D W, Glarum S H, Palstra T T M, Ramirez A P, Kortan A R. *Nature*, 1991, **350**: 600
- [3] Reddy B V, Khanna S N, Castleman A W. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 9446
- [4] Xing Xiaopeng (邢小鹏), Tian Zhixin (田志新), Liu Peng (刘鹏), Gao Zhen (高振), Zhu Qihe (朱起鹤), Tang Zichao (唐紫超). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 83
- [5] Kroto H W, Heath J R, O' Brein S C, Curl R F, Smalley R E. *Nature*, 1985, **318**: 162
- [6] Liu Jianbo (刘建波). Postdoctor Report (博士后出站报告), Design on Photoelectron Spectrometer and Research on Main Group Diatoms Clusters (光电子能谱仪的设计和主族二元原子团簇的研究), The State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry (中科院化学所分子反应动力学实验室), 1999. 3.
- [7] Li X, Wang L S, Boldyrev A I, Simons J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 6033
- [8] Wang L S, Boldyrev A I, Li X, Simons J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 7681
- [9] Li X, Zhai H J, Wang L S. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**: 415
- [10] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**: 13244
- [11] Lenthe E V, Baerends E J, Snijders J G. *J. Chem. Phys.*, 1996, **99**: 4597
- [12] ADF 2002, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, Netherland (www.scm.com).
- [13] (a) Li X, Kiran B, Li J, Zhai H J, Wang L S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**: 4786
(b) Li J, Li X, Zhai H J, Wang L S. *Science*, 2003, **299**: 864