

峰形模拟在纳秒强激光电离碘甲烷团簇质谱中离子来源分析的应用

温丽华¹, 李海洋^{1,2,*}, 牛冬梅², 罗晓琳², 柴志平¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023;

2. 中国科学院环境光学和技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要:运用飞行时间质谱的峰形模拟程序,对纳秒强光场下 CH_3I 团簇电离过程中得到的离子峰进行模拟。根据模拟峰形与实验峰形的相似程度,直接反演出离子产生时的速度分布或空间分布,并根据速度或空间分布推测了离子产生的来源,其中 C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 来源于库仑爆炸过程, C^+ , CH_x^+ ($x=1, 2, 3$), I^+ 和 CH_3I^+ 来源于多光子电离过程, H^+ 来源于上述两种过程,而少部分 I^+ 来源于电子碰撞电离。此外,通过峰形模拟,对离子的接收比例进行了研究。

关键词:离子来源;激光电离;飞行时间质谱;峰形模拟

中图分类号:O657.63; O644 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2006)01-06-05

Analysis of Formation Mechanism of Ions in Intense Nanosecond Laser Ionization of CH_3I Clusters by Mass Peak Profile Simulation

WEN Li-hua¹, LI Hai-yang^{1,2,*}, NIU Dong-mei², LUO Xiao-lin², CHAI Zhi-ping¹

(1. *Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;*

2. *Key Laboratory of Environmental Optic and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

Abstract: The peak profiles of ions from ionization of CH_3I clusters in the nanosecond laser field were simulated using a peak shape simulation program of time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS). Ionic initial position and velocity distributions, which depended on the formation mechanism, were obtained by comparing the experimental and simulated peak shape, and the ion source was also illustrated. C^{2+} , I^{2+} and I^{3+} ions come from Coulomb explosion, while C^+ , CH_x^+ ($x=1, 2, 3$), I^+ and CH_3I^+ ions were formed by multiphoton ionization (MPI). H^+ is due to both Coulomb explosion and MPI, and a small portion of I^+ origin from electron impact ionization. In addition, the acceptance ratio of ions was studied by the simulation method.

Key words: ion source; laser ionization; time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS); peak profile simulation

随着激光技术的发展,激光与原子、分子及团簇的相互作用成为人们研究的热点,该领域可以研究光与物质作用的机制,了解分子的能级结构、电离、解离及其他快速过程,此外还可根据电离或解离的产物得到大分子的化学组成、结构等信息^[1-9]。最近,我们在用纳秒强激光电离苯、碘甲烷、氨、氙、氪等团簇时,首次观察到大量的高价离子信号^[10-15]。但质谱中离子有着比较复杂的峰形,我们对离子来源的通道还不清楚。由于飞行时间质谱的峰形与离子产生时的速度分布和空间分布有关,离子产生时的速度分布和空间分布取决于离子产生的来源,因此,我们希望对离子的峰形进行分析,得到离子产生时的初始速度或空间位置分布,进而推断离子产生的来源。

本文利用飞行时间质谱峰形的模拟程序^[16],对纳秒强激光电离碘甲烷团簇过程中得到的离子峰形进行了模拟,并以模拟峰形与实验峰形的相似程度直接反演出离子产生时的速度分布或空间分布,进而分析离子产生的来源,为研究纳秒光场下高价离子的产生机理提供信息。

1 实验部分

1.1 实验方法

实验是在自制的飞行时间质谱上进行的^[12]。实验中采用的是双极加速电场,定义引出场电压与排斥极电压之比为分压比 K ,当 $K=0.8$ 时,满足空间聚焦条件。惰性气体和碘甲烷蒸汽的混合气由脉冲阀(General 9, 喷口直径 0.5 mm)超声射流形成脉冲束,穿过直径 3 mm 的小孔进入电离室的电离区。波长为 532 nm 的调 Q YAG 脉冲激光(SL803, Spectron Laser Systems),脉宽 25 ns,经 75 mm 的透镜聚焦在脉冲束中心,功率密度约为 10^{11} W/cm²。电离产生的离子由高压电场加速,经过 500 mm 的无场飞行区,由二级微通道板探测,引出场的电压为 1 850 V。所采集的信号都经过 128 次平均。在脉冲阀进样频率为 10 Hz 的条件下,电离室真空在 10^{-4} Pa 量级。

碘甲烷:纯度 98.5%,上海化学试剂有限公司;氙气:纯度 99.99%,南京特种气体厂。

1.2 实验结果

图 1 是 0.3 MPa 氙载气情况下碘甲烷团簇纳秒强激光电离实验中得到的不同分压比下的

质谱图,由图可知, C^+ , CH_x^+ ($x=1, 2, 3$), I^+ 和 CH_3I^+ 的离子信号呈现单峰, C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 的离子信号呈现双峰,而 H^+ 的质谱峰较为复杂,共分裂成三部分,即 H_0^+ , H_f^+ 和 H_b^+ 。

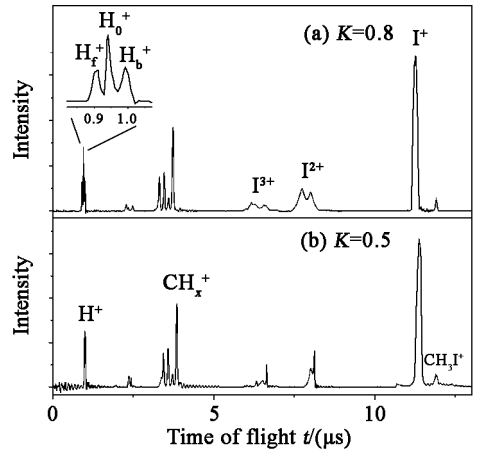


图 1 碘甲烷团簇电离得到的质谱图

Fig. 1 Time of flight mass spectra of CH_3I clusters ionization

2 离子产生来源的分析

下面针对实验得到的离子峰形进行模拟,通过模拟峰形和实验峰形相似程度的比较,得出离子产生时的速度分布或空间分布,进而分析离子产生的来源。

图 2 给出了 $K=0.8$ 时实验和模拟中得到的 H^+ 的质谱峰形,二者吻合的较好。通过模拟反映出 H^+ 离子有两种不同的速度分布,一部分平动能小于 1 eV,形成中间峰 H_0^+ ,另一种平动能 35 eV 左右,形成前向峰 H_f^+ 和后向峰 H_b^+ 。既然 H^+ 离子具有两种不同的速度分布,必定来源于两种不同的过程。通常多光子电离产生的离子具有的平动能不超过 1 eV^[17],而库仑爆炸过程中产生的离子平动能较大,因此平动能较小的 H_0^+ 峰来自于碘甲烷分子的多光子电解除离过程,平动能较大的 H_f^+ 和 H_b^+ 来自于库仑爆炸过程。

此外,通过模拟得到 C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 的平动能分别为 56、10 和 27 eV,这些离子平动能较大,因此离子信号呈现双峰,它们也来自库仑爆炸过程。而 C^+ , CH_x^+ ($x=1, 2, 3$), I^+ 和 CH_3I^+ 的平动能较小,它们来自于多光子电离过程。

仔细观察质谱图,可看到在空间聚焦条件 ($K=0.8$) 下, I^+ 离子是单纯的尖峰,但在偏离空

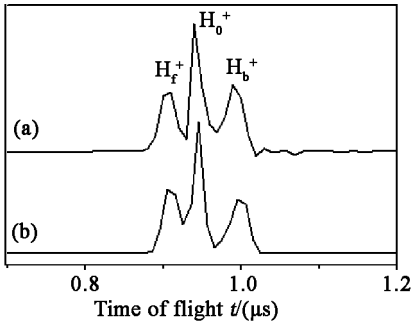


图 2 $K=0.8$ 下氢离子的质谱峰

(a) 实验峰形; (b) 模拟峰形

Fig. 2 Peak profiles of H^+ ions under $K=0.8$

(a) Experimental peak profile;

(b) Simulated peak profile

间聚焦条件($K=0.5$)下,其主峰前有一段较长的凸起。我们知道,偏离空间聚焦条件下,如果离子的峰形分辨率下降,说明离子产生的空间分布较为复杂,且分析偏离空间聚焦条件下的峰形可以给出离子的空间分布信息,因此对 $K=0.5$ 的 I^+ 离子峰形进行了模拟。按照离子产生时空间满足高斯分布模拟质谱峰形时,得到的是没有凸起的单纯的质谱峰,如图 3(b)所示。那么凸起部分的离子是在空间哪一区域产生呢?分析表明,在 $K=0.5$ 时,离子的飞行时间是随着远离排斥极而单调增加的,凸起部分的离子飞行时间较短,因此应在激光焦点与排斥极之间产生,模拟中将空间分布函数作适当调整,其结果与实验符合的很好,如图 3(c)。那么质谱峰中凸起部分的离子是如何产生的呢?由于激光与物质直接作用的区域很小,这些离子不是在与激光作用过程中直接电离的,按照离子产生的位置来说,应是电子在电场中得到加速后向排斥极飞行,当电子的动能大于 I^+ 电离势时通过碰撞使之电离的。实验中我们严格杜绝了金属表面光电子的产生,因此这些离子应是逃逸出团簇的电子在电场中加速后碰撞电离产生的。

对于高价离子 C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 来说,不同分压比下其峰形差别很大,那么对于高价离子的产生是否具有较大的空间分布呢?仔细分析高价离子的峰形,发现偏离空间聚焦条件下离子峰宽反而小于空间聚焦条件下的峰宽,且峰分裂也相对较小,这与离子产生时的空间分布对峰形的影响相反,说明并不是离子的空间分布在起作用。为此我们假定离子产生的区域很小且满足高斯

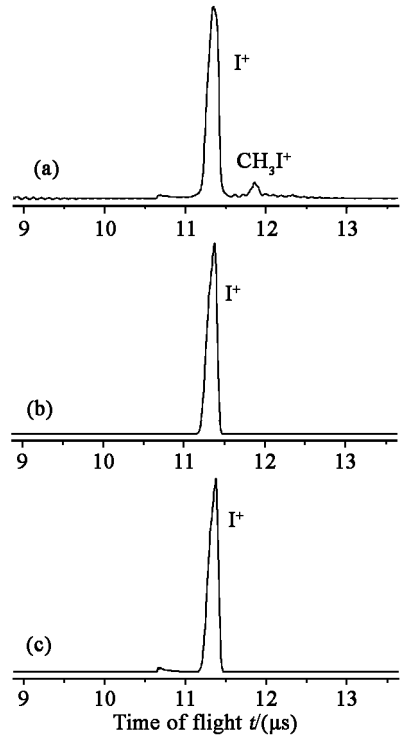


图 3 $K=0.5$ 下碘离子的质谱峰

(a) 实验峰形; (b) 模拟峰形;

(c) 调整空间分布函数后的 I^+ 模拟峰形

Fig. 3 Peak profiles of I^+ under $K=0.5$

(a) experimental peak profile,

(b) simulated peak shape of I^+ with a Gaussian spatial distribution,

(c) simulated peak shape of I^+ with an adjusted spatial distribution

分布,对具有较大平动能的离子不同分压比下的峰形进行了模拟(图 4),结果发现,分压比小时,离子的峰宽和峰分裂也小,且离子的后向峰明显变窄,这与实验情况相符,因此高价离子峰形随分压比的变化是由离子产生时的速度分布引起的。分压比从大到小,排斥极与引出极之间的电场强度由小到大,后向离子回转所需的时间从长变短,因此峰分裂的时间也由长变短。此外,分压比较小时,使后向离子满足速度聚焦。以上分析说明,来源于库仑爆炸过程的离子其空间分布是较小的。

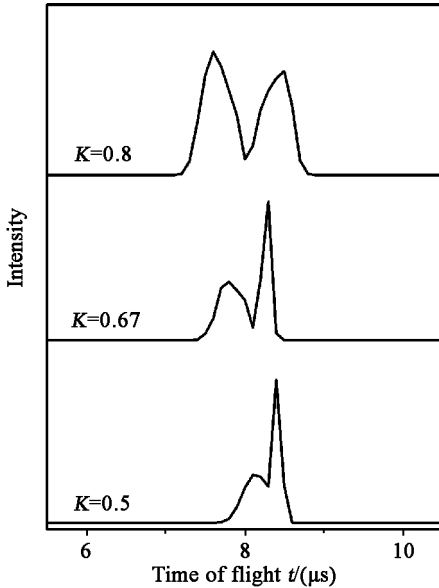
综上所述,离子峰形是离子产生时的空间分布和速度分布共同作用的结果,只有对两种因素综合考虑,才能对离子产生的来源做出正确分析。

表 1 离子的接收率

Table 1 Detect-effect of ions

	$E_0=0.1 \text{ eV},$ $\sigma=0.01 \text{ eV}$	$E_0=1 \text{ eV},$ $\sigma=0.1 \text{ eV}$	$E_0=1 \text{ eV},$ $\sigma=1 \text{ eV}$	$E_0=5 \text{ eV},$ $\sigma=1 \text{ eV}$	$E_0=10 \text{ eV},$ $\sigma=1 \text{ eV}$	$E_0=50 \text{ eV},$ $\sigma=10 \text{ eV}$	$E_0=100 \text{ eV},$ $\sigma=30 \text{ eV}$
CH_3^+	1	0.93	0.57	0.11	0.05	0.01	0.006
I^+	1	0.94	0.57	0.11	0.05	0.01	0.006
I^{2+}	1	1	0.9	0.25	0.11	0.02	0.01
I^{3+}	1	1	0.99	0.42	0.17	0.03	0.017

注: E_0 —离子产生时的可几平动能; σ —标准偏差; 引出场电压 $U=1\ 850 \text{ V}$; $K=0.5$

图 4 不同分压比下 I^+ 离子的模拟峰形Fig. 4 Simulated peak profiles of I^+ under different K

3 离子接收率的分析

对于团簇的库仑爆炸过程,离子的产生是各向同性的^[11]。但由于空间接收立体角的限制,对于平动能较大的高价离子来说,只有那些沿着飞行轴飞行的离子才能被探测器接收,因而在质谱中呈现双峰现象,其分裂的双峰分别对应着在飞行管方向上初速度方向相反的两组离子。对于具有不同初始平动能的离子,其接收比例究竟如何呢?为此,在受接收立体角限制和不受接收立体角限制两种情况下,我们对离子峰进行了模拟,考察了具有不同初始平动能的离子的接收率,结果如表 1 所示。可以看出随着离子平动能的小幅度增加,其接收比例大幅度降低,当离子的可几平动能达到 10 eV,接收比例降低了一个数量级,当离子的可几平动能达到 50 eV,接收

比例已降低了两个数量级。在离子平动能相同的情况下,接收率与离子的质量数无关,与离子的电荷数有关。

在纳秒强光场电离团簇的实验中,来源于多光子电离过程的离子因其平动能小于 1 eV,离子的接收比例较大,来源于库仑爆炸过程的离子其平动能超过 10 eV,离子的接收比例很小,因此在质谱图中并没有显示出团簇电离过程中各离子之间真实的强度比,真实的情况是来源于库仑爆炸的高价离子在产物中占有相当大的比例。

4 结论

对纳秒强光场下 CH_3I 团簇电离过程中得到的离子峰进行了模拟,根据模拟峰形与实验峰形的相似程度直接反演出离子产生时的速度分布或空间分布,分析了离子产生的来源。 C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 在质谱图中呈现双峰,其离子初始平动能较大,来源于库仑爆炸过程,且库仑爆炸中离子产生的空间区域很小; C^+ 、 CH_x^+ ($x=1, 2, 3$)、 I^+ 和 CH_3I^+ 在质谱图中呈现尖锐的单峰,离子初始平动能较大,来源于多光子电离过程; H^+ 有两种速度分布,来源于上述两种过程;此外,有少部分 I^+ 是在靠近排斥极的区域产生的,来源于电子碰撞电离。由于离子的平动能越大,接收比例越小,在质谱图中并没有显示出团簇电离过程中各离子之间真实的强度比,真实的情况是来源于库仑爆炸的高价离子在产物中占有相当大的比例。

致谢:感谢王宾、渠洪波、梁峰、肖雪和张伟在实验中的帮助。

参考文献:

- [1] Keldysh L V. Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave [J]. Sov Phys JETP, 1965, (20): 1 307-1 314.
- [2] Freeman R R, Bucksbaum P H. Investigations of Above-Threshold Ionization Using Subpicosecond Laser Pulses[J]. J Phys B: At Mol Opt Phys, 1991, 24: 325-347.
- [3] Augst S, Strickland D, Meyerhofer D D, et al. Tunneling Ionization of Noble Gases in a High-Intensity Laser Field[J]. Phys Rev Lett, 1989, 63: 2 212-2 215.
- [4] Ilkov F A, Decker J E, Chin S L. Ionization of Atoms in the Tunnelling Regime with Experimental Evidence Using Hg Atoms[J]. J Phys B: At Mol Opt Phys, 1992, 25: 4 005-4 020.
- [5] Seideman T, Ivanov M Y, Corkum P B. Role of Electron Localization in Intense-Field Molecular Ionization[J]. Phys Rev Lett, 1995, 75: 2 819-2 822.
- [6] Rose-Petruck C, Schafer K J, Wilson K R, et al. Ultrafast Electron Dynamics and Inner-Shell Ionization in Laser Driven Clusters[J]. Phys Rev A, 1997, 55: 1 182-1 190.
- [7] Jiang Y, Giorgi-arnazzi M R, Bernstein R B. Concurrent Photodissociation and Multiphoton Ionization Processes in CH_3I from 266-307 nm[J]. Chem Phys, 1986, 106: 171-178.
- [8] Gedanken A, Robin M B, Yafet Y. The Methyl Iodide Multiphoton Ionization Spectrum with Intermediate Resonance in the A-band Region[J]. J Chem Phys, 1982, 76: 4 798-4 808.
- [9] 朱荣淑,唐碧峰,姬磊,等. 正-溴代烷烃的紫外光解动力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25: 1 885-1 888.
- [10] Niu D, Li H, Liang F, et al. Coulomb Explosion of Ammonia Clusters Induced by Intense Nanosecond Laser at 532 and 1 064 nm: Wavelength Dependence of the Multicharged Nitrogen Ions[J]. J Chem Phys (Communication), 2005, 122: 151103-1-4.
- [11] Luo X, Niu D, Kong X, et al. Cluster-assistant Generation of Multiply Charged Atomic Ions in Nanosecond Laser Ionization of Seeded Methyl Iodide Beam[J]. Chem Phys, 2005, 310: 17-24.
- [12] Kong X, Luo X, Niu D, et al. Cluster Assistant Generation of C^{2+} and C^{3+} Ions in Nanosecond Laser Ionization of Seeded Benzene Beam Chem [J]. Phys Lett, 2004, 388: 139-143.
- [13] Niu D, Li H, Liang F, et al. Cluster Assistant Multiply Ionization of Benzene by Nanosecond Laser: Wavelength Dependence of the Production of Highly Charged Carbon Ions[J]. Chem Phys Lett, 2005, 403: 218-222.
- [14] Luo X, Li H, Niu D, et al. Cluster-assisted Multiple Ionization of Xenon and Krypton by a Nanosecond Laser. Phys Rev A, 2005, 72: 013201-1-4.
- [15] 牛冬梅,梁峰,罗晓琳,等. 纳秒强激光电离苯产生高价碳离子的波长效应[J]. 化学物理学报, 2004, 17: 375-377.
- [16] 温丽华,李海洋,牛冬梅,等. 飞行时间质谱的离子峰形模拟分析方法和应用[J]. 质谱学报, 2006, 27(1): 1-5
- [17] Fairbrother D H, Briggman K A, Weitz E, et al. Ultraviolet Photodissociation Dynamics of Methyl Iodide at 333 nm[J]. J Chem Phys, 1994, 101: 3 787-3 791.