纳秒强激光中乙腈团簇增强的高价电离及其波长效应

邵士勇^{1,4},肖 雪²,李海洋³

(1.中国科学院安徽光学精密机械研究所大气光学中心,安徽 合肥 230031;
2.中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室,安徽 合肥 230031;
3.中国科学院大连化学物理研究所,辽宁 大连 116023;

4. 中国科学院研究生院,北京 100039)

摘要:利用脉宽为 25 ns 的脉冲 Nd: YAG 1 064 nm 和 532 nm 激光,在 $10^{10} \sim 10^{11}$ W·cm⁻²强度下,用飞行 时间质谱对乙腈分子束激光电离过程进行研究,均发现高价态的原子离子, N^{q+} ($q=1\sim5$)和 C^{q+} ($q=1\sim$ 4),但两种激光场中的高价离子规律明显不同。实验结果表明,高价离子可能来源于乙腈团簇的库仑爆炸过 程。提出一个多光子电离引发,逆韧致吸收加热-电子碰撞电离模型来解释高价离子的产生。在这个模型 中,波长越长越有利于电子能量的逆韧致吸收,导致高价电离与波长紧密相关。

关键词:乙腈团簇;高价离子;多光子电离;库仑爆炸;波长效应;飞行时间质谱

中图分类号:O657.63;O644 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2007)03-129-07

Wavelength Effect of Cluster-assistant Multiple Ionization of Seeded Acetonitrile Beam in Nanosecond Intense Laser

SHAO Shi-yong^{1, 4}, XIAO Xue², LI Hai-yang³

(1. Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;
4. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: To investigate the relationship between laser wavelength and multi-charged ions, the photo-ionization of acetonitrile molecular beam carried out by helium was studied on time-of-flight mass spectrometry using 25 ns, 532 nm and 1 064 nm Nd-YAG laser with intensity of $10^{10}-10^{11}$ W · cm⁻². Multi-charged ions were all observed when laser beam irradiates with the dense portion of the pulsed molecular beam, but it was obvious that the rule of multi-charged ions was completely different in the two laser fields. An electron re-scattering and re-colliding ionization model is proposed to explain the appearances of those multiple charged ions under such low laser intensity. The longer wavelength facilities the energy ab-

收稿日期:2006-11-29;修回日期:2007-03-22

基金项目:国家自然科学基金(批准号:20573111) 和国家 863 课题(2002AA649010, 2001AA640302)资助

作者简介:邵士勇(1979~),男(汉族),山东临沂人,博士研究生,从事气溶胶、激光质谱研究。E-mail: shaoshiyong@dicp.ac.cn

sorption rate during inverse bremsstrahlung, which leads to the resulting wavelength dependence of the multi-charged atomic ions.

Key words: acetonitrile cluster; multi-charged ion; multi-photon ionization; Coulomb explosion; wavelength effect; time of flight mass spect rometer (TOF-MS)

团簇是介于气相和凝聚相之间的物质形式, 它具有凝聚相的密度,分子的光谱特性和化学 活性。近年来,激光技术,尤其是超快、超强激 光技术的发展,使得分子或原子团簇在强场下发 生的库仑爆炸现象成为研究的热点之一^[1-3]。在 激光与分子团簇实验的基础上,提出了几种耦合 机制理论,如电离点火机制(IIM)^[4]、电荷共振 增强电离机制(CREI)^[5]和纳米等离子体模型^[6] 等。尽管它们各有不同,但都是基于场电离的, 因为激光功率密度均在 10¹⁴ W・cm⁻²以上,同 束缚电子的能量是相当的。

作为常用的化学试剂和有机溶剂,乙腈能发 生典型的腈类反应,用于制备许多典型含氮化合物,也是激光化学研究中常用的分子体系。用波 长为 532 nm 和 1 064 nm,脉宽 25 ns 的激光在 $10^{10} \sim 10^{11}$ W·cm⁻²的功率密度下,对乙腈分子 束电离过程进行研究,均观察到价态电子全剥离 的 C⁴⁺和 N⁵⁺,而此时的激光功率密度仅为上述 几种机制功率密度的 10^{-3} 。本工作对高价离子 产生的机理进行讨论,并解释其过程中伴随的波 长效应。

1 实验方法

实验是在自制的飞行时间质谱仪上进行 的^[6-12],其结构图示于图 1。气体样品由脉冲阀 (General valve,喷口直径 0.5 mm)喷射,经过 一个 3.5 mm 的小孔进入电离-加速区。产生的 离子由2 800 V 加速电场加速,经过 500 mm 的 无场飞行区,由二级微通道板(放大倍数约为 10⁶)探测。脉冲阀的开启、激光的触发及离子信 号的采集(存贮示波器 TDS224, Tektronix)之 间的时序关系,由一五通道脉冲延迟发生器控 制。在脉冲阀进样频率为 10 Hz 条件下,束源室 真空优于 10⁻³ Pa,电离室真空优于 10⁻⁴ Pa。 Nd:YAG 脉冲激光经过焦距为 75 mm 的透镜 聚焦在脉冲束中心,功率密度约为 10¹¹ W・ cm⁻²,所采集的信号都经过 128 次平均。

He(纯度>99.99%):南京特种气体厂产 品;乙腈(分析纯,纯度99.8%):上海试剂供应 站产品。



图 1 飞行时间质谱结构

Fig. 1 Structure of time of flight mass spectrometry

2 实验结果与讨论

2.1 扩散束过程

直接利用乙腈液体在常温下的饱和蒸汽压 (约 11.53 kPa)扩散束连续进样获得的飞行时 间质谱图示于图 2。焦点处激光的功率密度约 为 8.3×10¹⁰ W • cm⁻²。主要质谱峰可以归属 为 H⁺、C⁺、CH⁺、N⁺(CH₂⁺)和 CN⁺。这是乙 腈分子多光子电离的典型结果,表明此种条件下 的电离机制是多光子电离。

从图 2 可以看出,波长的改变只对离子峰的 强度有影响,波长越长,离子峰的强度越小。这 可能是由于相同功率密度条件下,乙腈在 532 nm 的多光子电离吸收截面远大于在 1 064 nm 的吸收截面,导致其在 532 nm 下激光电离几率 远大于 1 064 nm 下所产生的结果。由图 2 还可 以观察到,波长的改变对谱图形状没有影响,各 离子峰积分强度的比例关系也无明显变化。

2.2 脉冲束过程

利用压强为 0.15 MPa 的氦气载带乙腈脉 冲束所获得的飞行时间质谱图示于图 3,激光功 率密度为 8.3×10^{10} W · cm⁻²。可以看出,换为 脉冲进样后,飞行时间谱图发生了明显的变化。 除离子峰型明显变宽,母体离子信号大大增强 外,与扩散束最重要的差别是在 H⁺ 和 C⁺ 之间 观察到了质荷比 m/q 为 2.8、3.5、3、4 的强离子 信号,它们分别归属为 N⁵⁺、N⁴⁺、C⁴⁺、C³⁺。

图 3(a)和 3(b)的区别同样明显,相对于图 3(a),3(b)中所有离子峰强度均显著增强,H⁺ 分为三束(H⁺_f、H⁺_b分别代表前向和后向离子) 且峰-峰间距加大,N⁵⁺、N⁴⁺的比重显著增大,高 价离子的峰分裂界限变得模糊,出现了更为丰富 的母体离子 CH₃CN⁺、碎片离子 CH_{0~3}CN⁺、 CN⁺、CH⁺和团簇(CH₃CN)²/_{2~4}(其中一部分图 中没有给出)。这说明 1 064 nm 激光和乙腈脉 冲分子束之间的反应比 532 nm 激光和乙腈脉 冲分子束之间的反应要强烈得多。

无论是 1 064 nm 还是 532 nm 激光,反应生 成的高价离子的峰型都出现了分裂现象,峰分 裂是库仑爆炸的特征^[7-9]。高价离子分裂的双峰



图 2 532 nm(a)和 1 064 nm(b)激光场中乙腈扩散束的飞行时间谱图 Fig. 2 TOF mass spectra of acetonitrile effused beam at 532 nm (a) and 1 064 nm (b)



图 3 532 nm(a)和 1 064 nm(b)激光场中乙腈脉冲束的飞行时间谱图 Fig. 3 TOF mass spectra of acetonitrile pulsed beam at 532 nm (a) and 1 064 nm (b)

分别对应着沿飞行管初速度方向朝向和背离 MCP的前向离子和后向离子[10-11]。532 nm 激 光的分裂峰可以清晰的分辨, N^{5+} 、 N^{4+} 、 C^{4+} 和 $C^{3+}对应的分裂分别约为 69、74、63 和 57 ns,最$ 可几平动能分别为 499、368、122、56 eV。

价电子全部剥离的 C⁴⁺和 N⁵⁺的出现表明, 实验中激光与乙腈脉冲分子束之间有非常强的 耦合。由于乙腈扩散束进样没有产生任何高价 离子,而扩散束常用以提供单体分子,因此这种 强的能量耦合作用可能只发生在激光与脉冲分 子束进样形成的乙腈团簇之间。如果高价离子 产生于激光束和乙腈团簇的强耦合作用,则高价 离子之间应该是正相关的。

2.3 相关性分析

协方差分析被认为是一种有效的提取信号 之间相互关系的统计学方法^[12-13]。数学上,协方

差
$$C(x, y)$$
定义为^[14]:
 $C(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} X_i(x) Y_i(y) - \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} X_i(x)\right]$
 $(x)] \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} Y_i(y)\right]$
(1)

X(i)、Y(i)是第 *i* 次测量得到的 x、y 值, N是总采样次数。C(x,y) > 0 时, x、y 离子信号具 有正相关性, 值越大正相关度越大; C(x, y) < 0时, x、y 离子信号具有负相关性, 值越小负相关 度越大; C(x, y) = 0 时, x、y 离子信号没有相关 性。

两变量间的相关系数定义为[15]:

$$r(x, y) = \frac{C(x, y)}{[C(x, y)C(y, y)]^{1/2}}$$
(2)

从式中可以看出 $|r| \leq 1$ 。r=1, x, y信号是 完全正相关;r=-1, x, y信号是完全负相关;r=0,x, y信号不相关。 当实验采样次数非常大时,信号之间一些相 对的起伏涨落具有一定的统计意义。如果某两 种信号总是协同的增大或者减小,那么它们之间 可能存在某种相关性。 本实验通过 6 000 次重复采样得到了 532 nm 波长下乙腈的激光电离飞行时间质谱,各主 要离子峰的协方差和相关度图像示于图 4,数字 表示所在位置处的相关度。



图 4 532 nm 激光电离 0.15 MPa 的 He 载带乙腈各离子峰之间的相关度数据 Fig. 4 Correlation coefficients of main ion species seeded by 0.15 MPa He in TOF mass spectrum ionized by 532 nm laser

从图 4 信息中提取出的 H⁺和高价离子之间的相关度谱图示于图 5。可以看出,H⁺与各高价离子之间的相关度都为正值,且都在 0.2 以上,部分甚至接近 0.8,说明这些离子的来源都有一定的正相关。而零动能的 H⁺与这些高平动能离子的相关系数都在 0 以下,提示它们的来源可能有一定的竞争性。







1 064 nm 激光与脉冲分子束之间的相关度 谱图与上述类似,只是相关度更高。N⁵⁺、N⁴⁺、 C⁴⁺和 C³⁺的相关度均在 0.8 以上,更加佐证高 价离子可能来源于乙腈团簇和激光强耦合而发 生的库仑爆炸过程。

3 高价离子产生机理及其波长效应

激光场中分子或原子的电离行为是多光子 电离还是场致隧道电离,一般由 Keldysh 系数 $\gamma^{[16-17]}$ 来判断。若 $\gamma >> 1$,则电离属于多光子 电离过程;若 $\gamma < 1$,则电离以隧道电离为主。

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_{\rm IP}}{2U_{\rm P}}} \tag{3}$$

式中 E_{IP} 为分子的电离能, U_P 为电子在激光 场的有质动力势。实验中,激光的功率密度大约 是 8.3×10¹⁰ W·cm⁻²,对于 532 nm 激光来说, $U_P \approx 2.2 \times 10^{-3}$ eV,乙腈分子的 $E_{IP} = 12.2$ eV, 对应的 γ 值大约是 53,1 064 nm 激光对应的 γ 值大约是 26。因此,初始的电离过程以多光子 电离为主。

单个 532 nm 的光子能量是 2.33 eV, 电离 N 原子至 N⁵⁺ 需要的能量为 267 eV, 产生平动 能为 499 eV 的 N⁵⁺ 至少需要吸收 329 个 532 nm 的光子。经计算,1 064 nm 的光子则要吸收 得更多,在 10¹¹ W·cm⁻²的光强下,这对于乙腈 分子来说是不可能的。但是由于团簇的存在,激 光与离化后的团簇之间产生强耦合-激光逆韧致 吸收(IB),却有可能吸收如此多的光子,产生这 些高价离子。高价离子的产生取决于电子的加 热速率^[17]:

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = \Delta E \times (\nu_{\mathrm{ei}} + \nu_{\mathrm{en}}) = \frac{e^2 I \lambda^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m_e C^3} (\nu_{\mathrm{ei}} + \nu_{\mathrm{en}})$$
(4)

式中, ΔE 为电子在单次碰撞中得到的平均 能量, $\Delta E \approx 2 U_p$; ν_{ei} 为电子-离子碰撞频率; ν_{en} 为 电子-中性分子碰撞频率;I 为激光的功率密度; λ 为激光的波长。若使各波长的入射功率相同, 532 nm 激光波长下电子单次碰撞获得的能量只 有1 064 nm 的 1/4。因此,单次碰撞中 1 064 nm 基频激光较其倍谐波更有利于电子能量的 吸收。

$$\nu_{\rm en} = N_{\rm neutral} \sigma(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_{\rm e}}}$$
(5)

式中 $N_{neutral}$ 为团簇中乙腈分子的数密度; σ 为电 子与中性乙腈分子的动量转移碰撞截面^[9,14]。 若不计团簇的膨胀作用, $N_{neutral}$ 可由乙腈的液体 密度来估计,约为 1×10^{22} cm⁻³, σ 约为 10^{-16} cm²。根据公式(5)和参数,可以计算出能量为 1 eV 时, ν_{en} 为 6×10^{13} s⁻¹;能量为 15 eV 时, ν_{en} 可 达到 2×10^{14} s⁻¹。可见把电子加速到足够发生 碰撞电离,仅需要几十皮秒,小于激光脉宽的 1%。

当团簇内部分子被电离后,电子-离子碰撞 成为逆韧致吸收的重要部分。电子-离子碰撞频 率ν_{ei}可由式(7)来计算,

$$\nu_{\rm ei} = \frac{4\sqrt{2\pi} \{N_{\rm e}\}_{m^{-3}} e^{4} < q^{2} >}{3(4\pi\epsilon_{\rm o})^{2} m_{\rm e}^{1/2} \{kT_{\rm e}\}_{k}^{3/2} < q >} \overline{\ln\Lambda} = 2.9$$

$$\times 10^{-6} \frac{\{N_{\rm e}\}_{cm}^{-3} q}{\{T_{\rm e}\}_{eV}^{3/2}} \overline{\ln\Lambda} \qquad (6)$$

式中 T_e 为电子温度; N_e 为电子浓度; $\ln \land$ 被称为库仑对数,可取 1~10 中的某值。假设在 激光脉冲的范围内, MPI 电离的效率可以达到 1%,电子的温度可以达到 13 eV,可得 N_{2} 1× 10^{20} cm⁻³, ν_e 约为 1×10¹⁴ Hz。

根据上面的数据,团簇中电子在激光场中吸 收能量的速率可以达到 1 000 eV • ns⁻¹以上, 一旦电子的能量超过电离能,高价团簇离子就会 通过碰撞电离一步一步的产生。当库仑力大于 等于离子体小球的束缚力时,库仑爆炸就会发

生,从而产生高平动能的高价原子离子。因此, 可以这样描述高价离子的产生机制和波长效应. 多光子电离是激光与乙腈团簇作用中的"点火 器",中性乙腈团簇通过多光子电离吸收 6 个光 子而被电离。当闭簇内部的乙腈被电离时,产生 的电子可以因为团簇的"笼子效应"而被囚禁在 其内部,这些电子在与中性分子和离子的碰撞 中,通过逆韧致吸收机制逐步吸收激光能量被加 速:当电子被加速至具有足够能量时,可能与分 子、离子发生碰撞,电离出更多的电子,同时形成 高价态的分子离子。产生的电子重复加速-电离 这一过程,以致分子离子中 C、N 的所有价电子 均被剥离,最终在库仑排斥作用下发生库仑爆 炸,形成质谱中观测到的高剥离碎片离子 N⁵⁺和 C^{4+} 。在电子加速过程中,据公式(4),1 064 nm 波长的激光是 532 nm 激光效率的 4 倍左右,因 此同乙腈团簇的反应更为强烈,更有利于库仑爆 炸的发生从而形成高价离子。

4 结 论

利用飞行时间质谱对乙腈分子束的强激光 电离过程进行了研究。扩散束进样情况下发生 的是多光子电离,因此离子峰形比例不变,且 1064 nm 较 532 nm 信号要弱得多;脉冲束进样 的情况下,发现团簇增强的激光电离现象,其微 观机制主要在于团簇内部多光子电离产生的电 子通过逆韧致吸收被激光场加热,然后引起"雪 崩式"碰撞电离,逐步电离出高价分子离子。随 后发生库仑爆炸产生高平动能高剥离态的原子 离子,相关性的分析更加肯定了上述推理的正确 性。决定这一过程快慢的是与波长成平方关系 的电子加热过程,因而 1064 nm 较 532 nm 要强 烈得多,形成了激光与乙腈团簇电离的波长效 应。

致谢:感谢罗晓琳和牛冬梅在实验中给予的帮 助。

参考文献:

[1] SHARMA P, VATSA R K, KULSHRESHTHA S K, et al. Energy pooling in multiple ionization and Coulomb explosion of clusters by nanosecondlong, megawatt laser pulses [J]. J Chem Phys, 2006, 125:034304.

- [2] HERING P, CORNAGGIA C. Coulomb explosion of N₂ and CO₂ using linearly and circularly polarized femtosecond laser pulses [J]. Phys Rev A, 1999, 59(4): 2 836-2 843.
- [3] SHIMIZU S, KOU J, KAWATO S, et al. Coulomb explosion of benzene irradiated by an intense femtosecond laser pulse [J]. Chem Phys Lett, 2000, 317(6): 609-614.
- [4] ROSE P 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(2): 1 182-1 190.
- [5] ZUO T, BANDDRAUK A D. Charge-resonanceenhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers [J]. Phys Rev A, 1995, 52 (4): 2 511-2 514.
- [6] DITMIRE T, DONNELLY T, RUBENCHIK A M, et al. Interaction of intense laser pulses with atomic clusters[J]. Phys Rev A, 1996, 53(5): 3 379-3 402.
- [7] 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(1/2/3): 218-222.
- [8] KONG X, LUO X, NIU D, et al. Cluster assistant generation of C²⁺ and C³⁺ ions in nanosecond laser ionization of seeded benzene beam[J]. Chem Phys Lett, 2004, 388:139-143.
- [9] 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(1/2/3): 17-24.

- [10] 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.
- [11] 温丽华,李海洋,牛冬梅,等.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[J].质谱学报,2006,27(1):6-10.
- [12] CARD D A, FOLMER D E, SATO S, et al. Covariance mapping of ammonia clusters: evidence of the connectiveness of clusters with coulombic explosion[J]. J Phys Chem A, 1997, 101(19): 3 417-3 423.
- [13] CARD D A, WISNIEWSKI E S, FOLMER D E, et al. The relationship between covariance and anti-covariance mapping [J]. Int J Mass Spectrom, 2003, 223: 355-363.
- [14] FRASINSKI L J, CODLING K, HATHERLY P A. Covariance mapping: a correlation method applied to multiphoton multiple ionization[J]. Science, 1989,246(4933): 1 029-1 031.
- [15] FOLTIN M, STUEBER G J, BERNSTEIN E R. Dynamics of neutral cluster growth and cluster ion fragmentation for toluene/water, aniline/argon, and 4-fluorostyrene/argon clusters: covariance mapping of the mass spectral data[J]. J Chem Phys, 1998,109(11): 4 342-4 360.
- [16] KELDYSH L V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave[J]. Sov Phys JETP, 1965, 20:1 313.
- [17] KRAINOV V P, SMIRNOV M B. Cluster beams in the super-intense femetosecond laser pulse[J]. Phys Rep, 2002, 370:237-331.