

CS₂ 团簇增强的激光多价电离现象的质谱研究^{*}

肖 雪¹⁾ 李海洋^{2)†} 罗晓琳¹⁾ 牛冬梅¹⁾ 温丽华¹⁾

王 宾^{1)‡} 梁 峰^{1)‡} 侯可勇²⁾ 张娜珍²⁾

¹⁾中国科学院环境光学与技术重点实验室,中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031)

²⁾中国科学院大连化学物理研究所,大连 116023)

(2005 年 3 月 10 日收到,2005 年 5 月 12 日收到修改稿)

利用脉宽为 25 ns 的脉冲 Nd:YAG 532 nm 的激光,在 8×10^{10} W/cm² 的强度下,用飞行时间质谱对 CS₂ 的激光电离过程进行了研究.观察到了较强的 C²⁺ 和 S²⁺ 高价离子信号.这些高价离子 C²⁺, S²⁺ 的最可几平动能高达 144 eV, 112 eV.不同进样方式,激光延迟以及束源压力的实验结果表明,这些高价离子可能来源于 CS₂ 团簇的库仑爆炸过程.多光子电离引发,逆韧致吸收加热-电子碰撞电离模型可能是高价离子产生的机理.

关键词:CS₂, 团簇,高价离子,激光电离

PACC:3280,3640

1. 引 言

CS₂ 是天体物理学和超高层气流物理学中的重要分子,其光解和光电离的研究引起人们的广泛关注^[1-8].张立敏等人利用激光强度为 10^9 — 10^{10} W/cm² 的纳秒激光研究了 CS₂ 分子在 465—485 nm 波长区间的共振多光子解离过程,发现 CS₂ 多光子电离的主要离子产物为 CS₂⁺, CS⁺, S⁺ 和 C⁺^[1]. Couris 等人用飞行时间质谱测量了二硫化碳在波段为 345—370 nm 处的多光子电离谱,观察到的主要离子为 CS₂⁺, S₂⁺, CS⁺, S⁺ 和 C⁺^[2].随着激光技术的发展,尤其是超短脉冲技术的日益成熟,出现了一些新的现象,人们也越来越关注强光场与原子、分子及团簇的相互作用^[3-13].Farmanara 等人利用波长为 194—207 nm 的飞秒激光器,研究了 CS₂ 的预解离的机制,发现了 CS₂ 的解离过程具有相关性^[3].Safvan 等人研究了 CS₂ 分子在波长为 532 nm,光场强度约为 10^{13} W/cm² 的皮秒激光场中的分子空间取向,指出了空间电荷作用和激光强度是决定碎片离子角度分布的两个重要因素^[4].Hishikawa 等人利用能量为 $0.36 \times$

10^{15} W/cm² 的飞秒激光对 CS₂ 分子的库仑爆炸过程进行了研究,他们认为库仑爆炸中生成 S⁺, C⁺ 是逐步产生的^[5]. Wu 等人研究了波长为 810 nm 时飞秒强光场与二硫化碳分子的相互作用,其光场强度为 10^{13} — 10^{15} W/cm².除了观察到了 CS₂⁺, CS⁺, S⁺ 和 C⁺ 以外,他们还观察到了高价离子 CS₂²⁺, S^{m+} ($m = 2-5$), Cⁿ⁺ ($n = 2, 3$), 并指出二硫化碳分子在飞秒强光场中的库仑爆炸是各向异性的^[6,7].Graham 等人研究了二硫化碳分子与 790 nm,激光强度为 10^{16} W/cm² 的飞秒激光相互作用的过程中碎片离子的角度分布,他们观察到了 CS₂⁺, CS₂²⁺, CS₂³⁺, CS⁺, CS²⁺, Sⁿ⁺ ($n \leq 6$), C^{m+} ($m \leq 4$)^[8].

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,激光与团簇的相互作用引起人们的广泛兴趣,如超强激光与团簇作用可以产生 x 射线,甚至实现核聚变的激光点火等^[9-11].最近,我们用波长为 532 nm、脉宽为 25 ns 的激光对六原子以上的有机分子苯^[14-17]、咪啉^[18]、甲醇^[19]等物质进行电离时,发现在 10^{10} — 10^{11} W/cm² 的功率密度下,出现了高平动能的高价离子.我们认为这是团簇增强的激光电离现象.这种现象是否也适合无机小分子,如 CS₂ 形成的

^{*} 国家自然科学基金(批准号 20073042),国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA649010,2001AA640302)和中国科学院合肥物质科学研究院高性能计算中心资助的课题.

[†] E-mail: hli@dicp.ac.cn, hli@aiofm.ac.cn

团簇? 为了研究这个问题, 本文用波长 532nm, 脉宽 25ns 的激光在 $8 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 的功率密度下对 CS_2 分子团簇进行了电离, 观察到了高平动能的 S^{2+} 和 C^{2+} , 并对高价离子产生的机理进行详细讨论.

2. 实验方法

实验是在自制的飞行时间质谱仪上进行的^[14-19]. 气体样品由脉冲阀 (General Valve Corporation, 喷口直径为 0.5mm) 喷射, 经过一个 3.5mm 的小孔进入电离-加速区. 产生的离子由 2800V 的加速电场加速, 经过 500mm 的无场飞行区, 由二级微通道板 (放大倍数约 10^6) 探测. 脉冲阀的开启、激光的触发及离子信号的采集 (存储示波器 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 10Hz 条件下, 束源室真空优于 10^{-2} Pa , 电离室真空优于 10^{-4} Pa . 波长为 532 nm Nd:YAG 脉冲激光经过焦距为 75mm 的透镜聚焦在脉冲束中心, 功率密度约为 10^{11} W/cm^2 . 所采集的信号经过 128 次平均. 实验中 He (南京特种气体厂) 的纯度大于 99.99%, 使用的样品为市售分析纯的 CS_2 (纯度 99.5%, 上海试剂供应站), 未做进一步提纯.

3. 实验结果与讨论

3.1. 不同进样方式的影响

图 1(a) 为直接利用 CS_2 液体在常温下的饱和蒸气压 (约 47.88kPa) 扩散束连续进样获得的飞行时间质谱. 焦点处的激光功率密度约为 $8 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$. 主要的质谱峰可以归属为 C^+ , S^+ , CS^+ , CS_2^+ . 这与张立敏等人的 CS_2 的多光子电离质谱中观察到的离子基本相同^[1], 表明在此种条件下的电离机理是多光子电离.

图 1(b) 则给出了二硫化碳样品用鼓泡法由压力为 0.3 MPa 的高纯 He 载带, 经由脉冲阀 (General 9, 直径 0.5mm) 超声喷射形成脉冲分子束进样所获得的飞行时间质谱图, 与图 1(a) 相比有两点显著的区别. 首先, 图 1(b) 中离子信号的总强度要比图 1(a) 中的离子信号的总强度大得多, 所有离子的峰型都明显变宽. 另外, 值得指出的是观察到了较强的 m/q 为 1, 6, 16, 64 的离子信号, 它们可以归属为

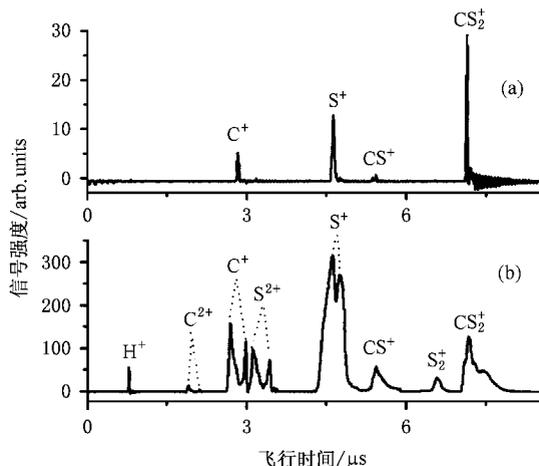


图 1 CS_2 激光电离的飞行时间质谱图 (a) 扩散束 (b) 0.3 MPa He 载带的脉冲束

H^+ , C^{2+} , S^{2+} , S_2^+ , H^+ 是由于 CS_2 和载气样品不纯或真空本底在激光电离下产生的峰. C^+ , C^{2+} , S^{2+} 离子的质谱峰型都出现了明显的峰分裂的特征, 分裂的双峰分别对应着沿飞行管方向上初速度方向相反的离子. 高价离子的产生以及峰的分裂是电离过程发生库仑爆炸的特征^[20]. 速度相反的两个离子到达探测器的时间差 Δt 满足

$$\Delta t = 2mv/qE, \quad (1)$$

由此可计算出离子产生时所具有的最可几平动能 E_p ^[21],

$$\begin{aligned} E_p &= \frac{(U_1 - U_2)^2}{8md^2} q^2 \Delta t^2 \\ &= \frac{U_1^2(1-K)^2}{8md^2} q^2 \Delta t^2, \end{aligned} \quad (2)$$

式中, U_1 , U_2 分别为排斥极和引出极的电压; q 为离子所带电荷数; d 为排斥极和引出极之间的距离; K 为分压比, 即 U_2/U_1 . 在我们的实验中, U_1 为 2800 V, K 为 0.8, d 为 20 mm. C^+ 的分裂约为 286ns, C^{2+} 的分裂约为 214ns, S^{2+} 的分裂约为 309ns. 利用 (2) 式可以计算出 C^+ , C^{2+} , S^{2+} 的最可几平动能分别为 64eV, 144eV, 112eV. 图 1(b) 中 S^+ 也出现了明显的分裂, 对应的平动能为 6eV.

3.2. 脉冲束不同位置的影响

由于高价离子只有在分子束中产生, 在扩散束实验中只能观察到多光子电离的低平动能的一价离子. 我们认为可能是脉冲束中存在的团簇促进了高价离子的产生. 为了证实这个猜测, 通过调节脉冲阀

的开启时间与激光之间的相对延迟,让激光作用于脉冲分子束不同部分,考察团簇的浓度不同对高价离子的信号强度的影响,结果如图2所示.当激光相对于脉冲进样的延时为0.47ms时,此时激光作用于脉冲束的前端,只有 C^+ , S^+ , CS^+ , CS_2^+ ,这些离子是 CS_2 多光子电离的典型离子.当延时为0.545ms时,开始出现高价离子.延时为0.82ms左右时,高价离子的强度达到最大,这时激光作用在脉冲束的中段, CS_2 团簇的浓度也达到最大.继续增加延迟的时间,高价离子的强度开始减小.当延时超过1.62ms时,高价离子消失.因此图2所示的实验结果,证实了团簇的存在是产生高价离子的前提.

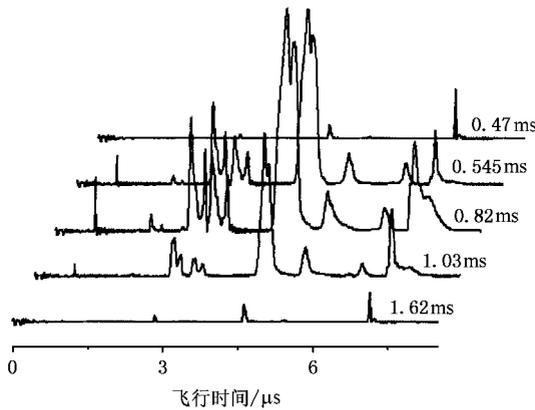


图2 不同激光延迟下的飞行时间质谱图

3.3. 载气压力对高价离子产生的影响

Hagena曾定量分析了分子束中的团簇的尺寸和浓度随产生分子束的阀前端的载气压力的关系^[22].脉冲束中团簇的尺寸和浓度随前端压力增大而增大.我们通过改变脉冲束的束源压力,记录分子束中段的激光电离质谱,考察了束源压力对高价离子的影响.从图3的实验结果可以看出,高价离子的强度随束源压力的增大而迅速增强,离子峰的分裂的大小也随束源压力的增大而增大.束源压力超过0.45 MPa时,质谱中还出现了 He^+ 离子.束源压力实验表明高价离子的大小与团簇的尺寸和浓度密切相关.

3.4. 激光偏振方向的影响

Wu等人研究了波长为810nm,光场强度为 10^{13} — 10^{15} W/cm²的飞秒强光场与二硫化碳分子的相互作用的过程中产生的离子的角度分布^[6,7],他们指

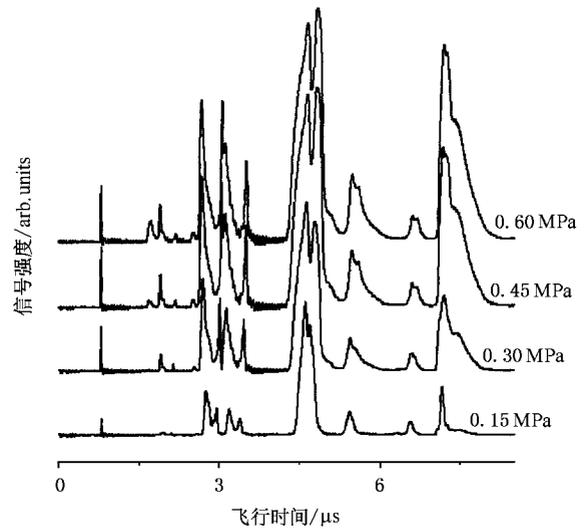


图3 不同束源压力下的飞行时间质谱图

出在此过程中产生的母体离子是各向同性的, S^{m+} ($m=2-5$)和 C^{n+} ($n=2,3$)是各向异性的.激光的偏振方向为水平方向时,有利于 S^{m+} ($m=2-5$)的产生,激光偏振方向为竖直方向时,有利于 C^{n+} ($n=2,3$)的产生.我们利用二分之一波片来改变激光的偏振方向与飞行轴之间的夹角来观察激光的偏振方向对二硫化碳团簇的库仑爆炸的影响,结果如图4所示.当激光的偏振方向与飞行轴之间的夹角分别为(a)90°, (b)60°, (c)30°, (d)0°时,离子信号强度没有明显变化,这一实验结果表明了二硫化碳团簇在库仑爆炸过程中的离子的角度分布是各向同性的.

3.5. 高价离子产生的机理

强光场下的电离方式是多光子电离还是场致隧道电离,一般由Keldysh系数 $\gamma^{[23]}$ 来判断:

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_{IP}}{2U_p}}, \quad (3)$$

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega^2} = \frac{e^2 I \lambda^2}{8\pi^2 \epsilon_0 m_e c^3} \\ = 9.33 \times 10^{-14} I \lambda^2 (\text{eV}), \quad (4)$$

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; I 为激光的功率密度,单位为W/cm²; λ 为激光的波长,单位为 μm .若 $\gamma \gg 1$,则电离以多光子电离为主,若 $\gamma < 1$,则电离以隧道电离为主.在我们的实验条件下,激光的功率密度大约是 8×10^{10} W/cm², $U_p \approx 2.17 \times 10^{-3}$ eV, CS_2 分子($E_{IP} =$

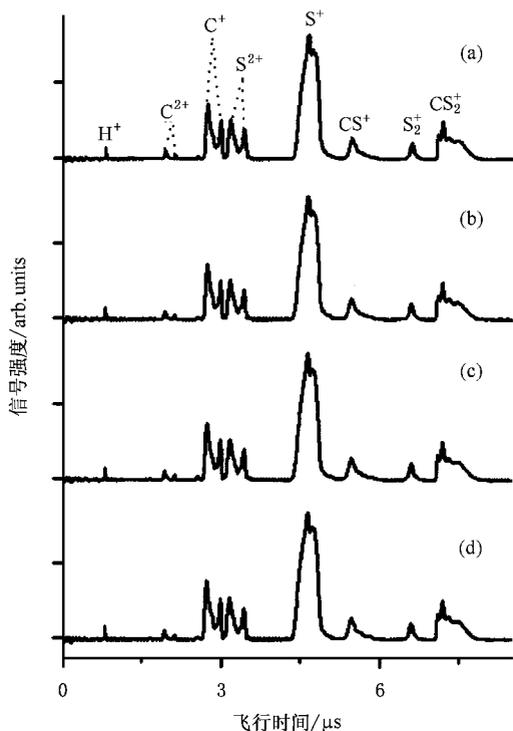


图4 不同激光偏振方向下的飞行时间质谱图

10.07eV)对应的 γ 值大约是48.因此,电离过程以多光子电离为主.单个532nm的光子的能量是2.33eV,S原子到S²⁺需要的能量为34eV,至少需要吸收15个532nm的光子.在 10^{11} W/cm²这样低的光强下,这对于CS₂分子来说是不可能的.但是团簇的存在,却有可能产生这些高价离子.下面讨论团簇增强的高价电离过程的机理.

多光子电离是激光与CS₂团簇作用中的“点火器”,中性CS₂团簇通过多光子电离吸收5个光子而被电离.当团簇内部的CS₂被电离时,其产生的电子由于与相邻的大密度的中性原子或分子碰撞后反弹以及中心离子核对电子的库仑吸引而被囚禁在团簇内部^[17],这些电子在与中性分子和离子的弹性碰撞中,通过逆韧致吸收(IB)机理逐步吸收激光能量被加速.当加速的电子具有足够的能量时,可能与分子、离子发生碰撞电离产生更多的电子,并形成高价态的分子离子.产生的电子再被加速—电离—加速—电离,最后分子离子中的C,S的部分价电子被剥离,形成质谱中观测到的高平动能C²⁺和S²⁺.电子从激光场中获得能量的速率(不计碰撞中的能量损失)可表示为^[24]

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \Delta E \times (v_{ei} + v_{en}), \quad (5)$$

式中, v_{ei} 为电子-离子碰撞频率, v_{en} 是电子-中性分子碰撞频率, ΔE 为电子在单次碰撞中得到的平均能量, $\Delta E \approx 2U_p$.当 v_{en} 小于激光频率时, v_{en} 可以用

$$v_{en} = N_{neutral} \alpha(\epsilon) \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} \quad (6)$$

来计算^[24]. $N_{neutral}$ 为团簇中CS₂分子的数密度; σ 为电子与中性CS₂分子的动量转移碰撞截面.若不计团簇的膨胀作用, $N_{neutral}$ 可由CS₂的液体密度来估计,约为 1×10^{22} molecule cm⁻³, σ 约为 10^{-16} cm²^[25].根据上面的公式和参数,可以计算能量为1eV时, v_{en} 为 6×10^{13} s⁻¹,能量为15eV时, v_{en} 可达到 2.3×10^{14} s⁻¹.可见,碰撞频率是很高的,逆韧致吸收的加热速度是非常快的,把电子加速到足够发生电子碰撞电离的能量为15eV时,只需要几十皮秒,小于激光脉宽的1%.

电子-离子的碰撞频率 v_{ei} 可由

$$v_{ei} = \frac{4\sqrt{2}\pi\{N_e\}_m^{-3} e^4 \langle q^2 \rangle}{\chi(4\pi\epsilon_0)^{1/2} m_e^{1/2} \{kT_e\}_k^{3/2} \langle q \rangle} \overline{\ln\Lambda}$$

$$= 2.9 \times 10^{-6} \frac{\{N_e\}_{cm^{-3}}^{-3} q}{\{T_e\}_{eV}^{3/2}} \overline{\ln\Lambda} \quad (7)$$

来计算^[24],式中 T_e 为电子温度; N_e 为电子浓度; $\ln\Lambda$ 被称为库仑对数,可取1至10中的某值.我们假设初始电离的效率可以达到1%, N_e 约为 1.1×10^{20} cm⁻³,电子的温度达到25 eV时,可得 v_{ei} 约为 2×10^{14} 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 1000 eV·ns⁻¹,是非常快的,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.

由于高价离子来自高能电子碰撞电离,这一步与激光的偏振方向基本无关,因此产生的高价离子的空间分布及其碎片离子在空间上是各向同性的.这与飞秒激光电离实验不同,也反映了纳秒激光电离机理与飞秒激光不同,后者场致电离是主要的机理.

4. 结 论

我们利用飞行时间质谱对CS₂分子束的激光电离过程进行了研究,发现在 8×10^{10} W/cm²的光场,脉冲分子束的激光电离可以产生高平动能的高价

C^{2+} 和 S^{2+} 离子, 通过峰分裂的测定其平动能分别为 C^{2+} 144 eV, S^{2+} 112 eV. 考察激光延时实验、不同束源压力对高价离子的强度的影响, 确认了团簇对高价离子产生的作用. 团簇内部多光子电离产生的电子在激光场中通过逆韧致吸收被加热, 然后引起“雪

崩式”碰撞电离, 产生具有高平动能的高价离子.

作者衷心感谢张存浩院士和沙国河院士对实验现象的建设性讨论.

- [1] Zhang L M, Liu S L *et al* 1996 *Chinese Journal of Chemical Physics* . **9** 98 [in Chinese] 张立敏、刘世林等 1996 化学物理学报 **9** 98
- [2] Couris S, Patsilina E, Lotz M, Grant E R, Fotakis C, Cossart-Magos C and Horani M 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 3514
- [3] Farmanara P, Stert V and Radloff W 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 5338
- [4] Safvan C P, Thomas R V and Mathur D 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 329
- [5] Hishikawa A, Hasegawa H and Yamanouchi K 2002 *Chem. Phys. Lett.* **361** 245
- [6] Wu C Y, Ren H Z, Liu T T, Ma R, Yang H, Jiang H B and Gong Q H 2003 *Optics Commun.* **216** 133
- [7] Wu C Y, Ren H Z, Liu T T, Ma R, Yang H, Jiang H B and Gong Q H 2002 *Int. J. Mass Spectrom.* **216** 249
- [8] Graham P, Ledingham K W D, Singhal R P, McCanny T, Hankin S M, Fang X, Smith D J, Kosmidis C, Tzallas P, Langley A J and Taday P F 1999 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 5557
- [9] Wabnitz H, Bittner L, de Castro A R B, Döhrmann R, Gürtler P, Laarmann T, Laasch W, Schulz J, Swiderski A, von Haefen K, Möller T, Faatz B, Fateev A, Feldhaus J, Gerth C, Hahn U, Saldin E, Schneidmiller E, Sytchev K, Tiedtke K, Treusch R and Yurkov M 2002 *Nature* **420** 482
- [10] Ditmire T, Tisch J W G, Springate E, Mason M B, Hay N, Smith R A, Marangos J and Hutchinson M H R 1997 *Nature* **386** 54
- [11] Wiehle R and Witzel B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 223002
- [12] Li P C, Zhou X X, Dong C Z and Zhao S F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 750 [in Chinese] 李鹏程、周效信、董晨钟、赵松峰 2004 物理学报 **53** 750
- [13] Xie B S 2000 *Chin. Phys.* **9** 810
- [14] Kong X L, Luo X L, Zhang X Y and Niu D M 2003 *Acta. Phys. - Chim. Sin.* **19** 469 [in Chinese] 孔祥蕾、罗晓琳、张先、牛冬梅 2003 物理化学学报 **19** 469
- [15] Niu D M, Liang F, Luo X L *et al* 2004 *Chinese Journal of Chemical Physics* . **17** 375 [in Chinese] 牛冬梅、梁峰、罗晓琳等 2004 化学物理学报 **17** 375
- [16] Kong X L, Luo X L, Niu D M and Li H Y 2004 *Chem. Phys. Lett.* **388** 139
- [17] Niu D M, Li H Y, Liang F *et al* 2005 *Chem. Phys. Lett.* **403** 218
- [18] Kong X L, Niu D M, Luo X L *et al* 2004 *Chinese Journal of Chemical Physics* **17** 513 [in Chinese] 孔祥蕾、牛冬梅、罗晓琳等 2004 化学物理学报 **17** 513
- [19] Kong X L, Luo X L, Niu D M *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1340 [in Chinese] 孔祥蕾、罗晓琳、牛冬梅等 2004 物理学报 **53** 1340
- [20] Shimizu S, Kou J, Kawato S, Shimizu K, Sakabe S and Nakashima N 2000 *Chem. Phys. Lett.* **317** 609
- [21] Siozos P, Kaziannis S and Kosmidis C 2003 *Int. J. Mass Spectrometry* . **225** 249
- [22] Hagena O F 1992 *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2374
- [23] Keldysh L V 1965 *Sov Phys JETP* . **20** 1307
- [24] Krainov V P and Smirnov M B 2002 *Phys. Report* . **370** 237
- [25] Lindsay B G, Rejoub R and Stebbings R F 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 5894

Cluster-assisted multiple ionization of CS₂ by intense nanosecond laser beam^{*}

Xiao Xue¹⁾ Li Hai-Yang^{2)†} Luo Xiao-Lin¹⁾ Niu Dong-Mei¹⁾ Wen Li-Hua¹⁾
Wang Bin^{1)‡} Liang Feng^{1)‡} Hou Ke-Yong²⁾ Zhang Na-Zhen²⁾

¹⁾(Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

²⁾(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China)

(Received 10 March 2005; revised manuscript received 12 May 2005)

Abstract

Photoionization of CS₂ clusters seeded in helium is studied by time-of-flight mass spectrometry using a 25 ns, 532 nm Nd : YAG laser beam of intensity about 8×10^{10} W/cm². Multiply charged ions of C²⁺, S²⁺ of hundreds of eV have been observed when the laser beam irradiates the most dense portion of the pulsed molecular beam. An electron re-scattering and re-colliding ionization model is proposed to explain the appearance of the multiply charged clusters under such low laser intensity.

Keywords : carbon bisulfide, cluster, multicharged ions, laser ionization

PACC : 3280, 3640

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20073042), the National High Technology Development Program of China (Grant Nos. 2002AA649010 and 2001AA640302), and the Center for Computational Science, Hefei Institutes of Physical Sciences.

[†] E-mail hli@dicp.ac.cn hli@aiofm.ac.cn