

纳秒强激光场中甲醇光电离产生高价离子的研究*

孔祥蕾 罗晓琳 牛冬梅 张先 阚瑞峰 李海洋†

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

(2003 年 5 月 26 日收到, 2003 年 8 月 14 日收到修改稿)

利用 25ns 脉冲 Nd-YAG 532nm 的激光, 在 $10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光场强度下, 利用飞行时间质谱对 He, N₂, Ar 载气条件下甲醇的激光电离过程进行了研究. 发现当利用氩作为载气时, 除观察到一般多光子电离所产生的离子和碎片离子外, 还观察到很强的 C^{q+} ($q = 2-4$) 和 O^{q+} ($q = 2-4$) 高价离子. 这些离子都有很高的平动能, 通过改变载气种类和压力以及使用不同延迟条件的脉冲电场的实验, 可以认为这些高价离子来源于含甲醇团簇的库仑爆炸过程. 这些实验结果为发展库仑爆炸理论研究提供新思路.

关键词: 甲醇, 纳秒激光, 高价离子, 库仑爆炸

PACC: 3280

1. 引言

近年来, 随着超快超强激光技术的发展, 强光场与物质的相互作用特别是强激光导致分子发生的库仑爆炸现象引起人们的注意^[1-24]. 当激光能量达到 $10^{15} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 激光的电磁场的强度大小就与分子场中的键价电子的电场强度相当, 数个键价电子可能被这种强大的外电场直接剥离出来, 就形成了多价的分子离子并最终导致库仑爆炸.

对双原子、三原子, 如 H₂^[5,6], N₂^[7-10], O₂^[10], I₂^[11,12], CO₂^[8,13], NO₂^[14] 等小分子的库仑爆炸过程的实验和理论研究很多, 对多原子复杂分子实验研究还相对较少, 对其爆炸过程的认识也远未被认识清楚^[2]. Cornaggia 等研究了线形碳氢化合物小分子的库仑爆炸, 并利用方差相关分析技术对库仑爆炸的途径进行了标认^[18,19]. Shimizu 等研究了高对称性的苯分子的库仑爆炸, 并得出结论认为苯分子爆炸时的分子构型在爆炸前略有扩张^[20]. Wu 等利用能量为 $6 \times 10^{13} - 3 \times 10^{15} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的飞秒激光对甲醇分子进行了研究, 结果他们在实验中观察到了 Cⁿ⁺ ($n = 1-3$) 和 Oⁿ⁺ ($n = 1, 2$), 并确定了离子的平动能. 通过改变激光能量以及其他实验, 他们认为这些离子

来源于甲醇分子的库仑爆炸现象, 并认为甲醇分子的内层电子的电离在其中起到了重要的作用^[21,22]. 与单个的分子相比, 团簇的存在可以产生更高价的离子, 且离子具有更大的平动能, 同时对应的发生库仑爆炸的光强却低一些 ($10^{14} - 10^{15} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$). 如用强的飞秒激光照射 HI 的团簇时, Purnell 发现可以产生高达 17 价的 I¹⁷⁺ 离子, 其产生时具有数百个电子伏特的平动能^[15].

由于库仑爆炸现象的复杂性, 人们对它的产生机理尚未形成一致的认识, 有很多疑问需要回答, 如产生库仑爆炸是否一定需要皮秒或飞秒超快激光, 纳秒强光场下是否可以引发库仑爆炸, 库仑爆炸需要的最低光强是多少, 与分子结构存在什么关系等. 新的实验现象和数据, 必将对理论的进一步发展完善有着重要的意义. 本文利用 25ns 脉冲 Nd-YAG 532nm 的激光, 在 $10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光场强度下, 利用飞行时间质谱对不同载气条件下甲醇的激光电离过程进行研究, 发现了一些较强的对应原子的高价离子信号. 一系列的实验表明高价离子来源于甲醇的团簇在纳秒光场下发生的库仑爆炸过程. 这些新的实验现象不仅对库仑爆炸现象的理解有重要意义, 同时在微量复杂样品的元素分析等领域有着重要的实际应用前景.

* 国家自然科学基金 (批准号 20073042) 和国家高技术研究发展计划 (批准号 2001AA641040) 资助的课题.

† E-mail: hli@aiofm.ac.cn.

2. 实验装置

实验是在一套自制的脉冲射流-激光电离-飞行时间质谱仪上进行的^[4]. 系统由束源室和电离室组成, 气体样品由脉冲阀(general valve, 喷口直径为 0.5 mm)喷射, 经过一个 3 mm 的小孔进入电离-加速区. 离子被加速后进入 500 mm 自由飞行区, 被二级微通道板(MCP)接收(放大倍数约 10^6). 实验中束源室的动态真空在 10^{-2} Pa 左右, 电离室的动态真空优于 4.0×10^{-4} Pa. 实验中采用的双级加速电场, 总加速电压为 1850V, 微通道板所加的电压为 -1800V. 在使用脉冲电场时, 脉冲高压电源的峰值电压为 1000V, 并通过多路延迟发生器实现脉冲电场相对于激光电离的时间延迟控制.

实验中, 使用的 YAG 激光器(Spectron 803)可产生最大激光能量为 200 mJ/pulse, 脉宽为 25ns, 波长为 532nm 的激光. 实验中典型能量为 90 mJ/pulse 的激光束经一个焦距为 60mm 的透镜聚焦后, 以垂直于分子束和离子飞行的方向射入电离室. 激光聚焦后的斑点直径约为 $40 \mu\text{m}$, 焦点处的功率密度约为 $3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$. 实验中使用的样品为市售分析纯的甲醇, 未做进一步的提纯.

3. 实验结果

3.1. 不同载气时的飞行时间质谱图

图 1 是分别使用压强为 0.3 MPa 和 0.5 MPa 的 Ar 作为载气, 以及直接利用饱和和蒸气进样的情况下, 用 90mJ/pulse 的 532nm 激光电离得到飞行时间质谱图. 从图 1(a)可以看出, 直接利用饱和和蒸汽进样时得到质谱中, 主要离子为 $m/e = 1(\text{H}^+)$, 12 (C^+), 13 (CH^{+13} , C^+), 15 (CH_3^+), 28 (CO^+), 29 (HCO^+), 30 (H_2CO^+), 31 (CH_3O^+), 32 (CH_3OH^+), 同时还观察到了 $\text{H}^+(\text{Me})_n$ ($n = 1-5$) 的团簇信号. 图 1(b)是使用压强为 0.3 MPa 的 Ar 作为载气时得到的飞行时间质谱图. 可以发现所有离子的信号明显增强, 但不同离子增强的比例不同. 同时还观察到了在图 1(a)没有出现的, 质量数为 16 和 17 的离子, 分别为 O^+ 和 OH^+ . 更值得注意的一点是在 H^+ 和 C^+ 之间出现了一系列很强的质谱信号, 被分别标识为 $m/e = 3(\text{C}^{4+})$, $4(\text{C}^{3+}, \text{O}^{4+})$, $5.3(\text{O}^{3+})$, $6(\text{C}^{2+})$, 8

(O^{2+}). 增加 Ar 载气的压强至 0.5MPa 时, 离子信号又有所增强, 但未发现新的离子出现.

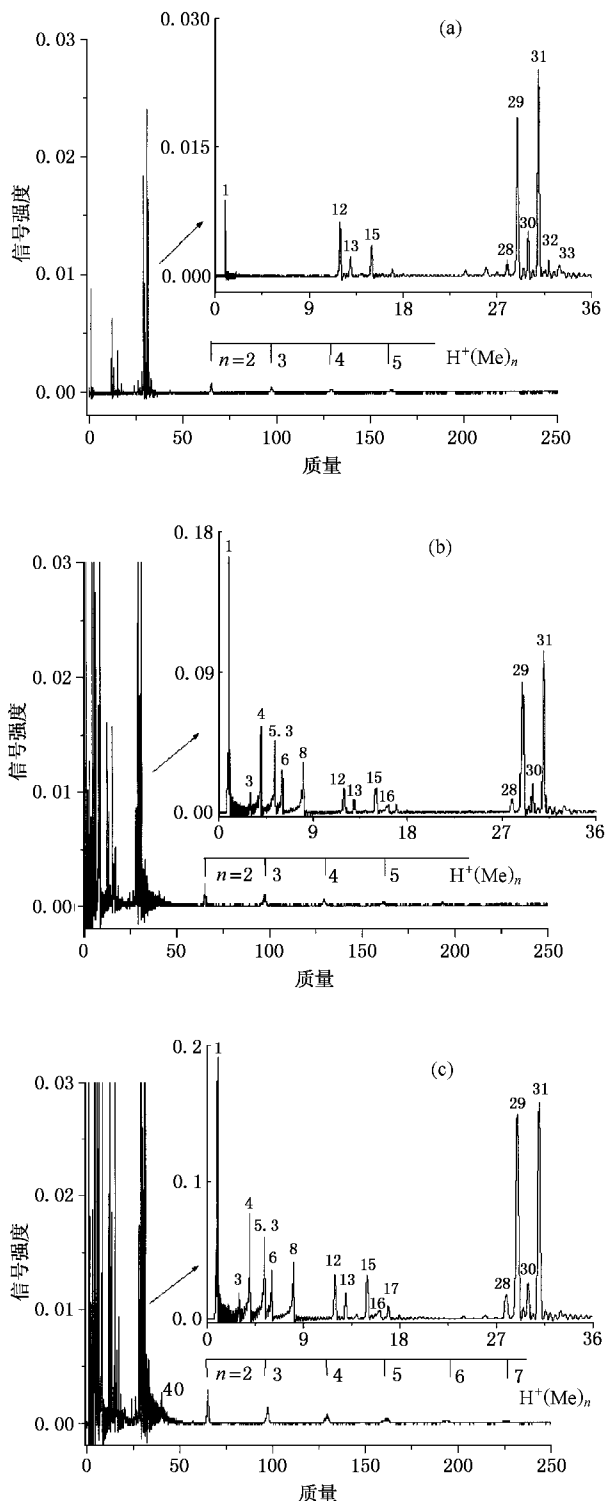


图 1 不同载气条件下甲醇激光电离飞行时间质谱图
(a) 甲醇饱和和蒸气 (b) 氩 0.3MPa (c) 氩 0.5MPa

注意到离子增强的比例与离子种类存在一定的关系, 表 1 对几种变化趋势相同的离子进行了归类,

并比较了在三种条件下离子相对强度的变化.可以看出,所有高价离子的变化趋势是相同的,但不同于 C^+ 的变化. H^+ 的强度在直接利用饱和蒸气进样和 Ar 载气的条件下,其信号的增强也远大于 C^+ 离子.而质量数分别为 12,13,28,29,30,31 的离子变化趋势基本相同.同时, O^+ 和团簇离子的变化也有着很好的相似性.

表 1 不同载气条件下各种离子的相对强度

m/e (ions)	饱和蒸气	Ar 0.3MPa	Ar 0.5MPa
$1(H^+)$	1	21	28.6
$4(C^{3+}, O^{4+}), 5.3(O^{3+}), 6(C^{2+}), 8(O^{2+})$	0	1	1.4
$12(C^+), 13(CH^+)$	1	6	12.0
$15(CH_3^+)$	1	4.7	9.0
$16(O^+), 17(OH^+)$	0	1	1.5
$28(CO^+), 29(HCO^+), 30(CH_2O^+), 31(CH_3O^+)$	1	6	12.0
$H^+(Me)_n$	1	4.3	6.5

为进一步考察高价离子的来源以及载气对实验结果的影响,图 2 给出了在利用不同载气(气压均为 0.3MPa)时,观察到的甲醇的质谱信号.从图中可以看出,当使用 N_2 作为载气时,其离子信号强度比直接利用饱和蒸气进样时增强 4 倍左右,但离子强度的分布并未改变.也没有观察到 O^+ , OH^+ 和任何高价离子的信号.但当使用 He 作为载气时,其大部分离子信号强度比直接利用饱和蒸气进样时也增强 4 倍左右,但 H^+ 离子强度有所增加.并观察到 O^+ , OH^+ 的离子信号.同时可以分辨出高价离子信号,分别为 $m/e = 4(C^{3+}, O^{4+}), 5.3(O^{3+}), 6(C^{2+}), 8(O^{2+})$.但与相同压强条件下的 Ar 载气实验结果相比,其高价离子的信号是非常弱的,且增加 He 气的压强时,其高价离子的信号也不会增加.

3.2. 光场强度的影响

为进一步了解高价离子的来源,在实验中通过改变激光器振荡级和放大级的电压来改变输出激光的能量,在不同的光场强度下进行了实验.图 3 为利用 Ar 载气在 0.3MPa 的条件下观察到的各种高价离子的信号积分强度与光场强度的关系.从中可以看出,实验中出现各种高价离子对应的最低光强相同,均为 $7.0 \times 10^{10} W/cm^2$.且所有高价离子信号的强度均随激光能量的增强而增强.

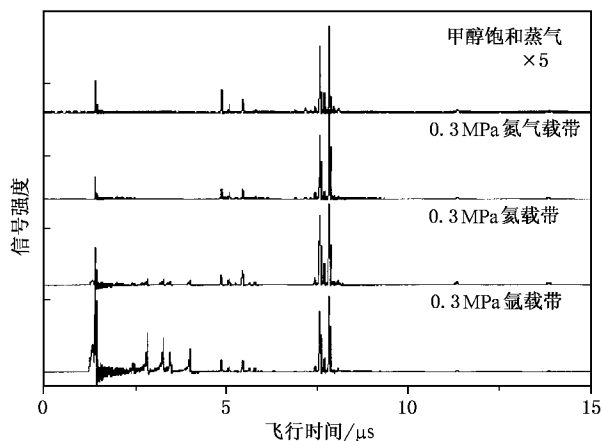


图 2 不同载气种类条件下甲醇的飞行时间质谱

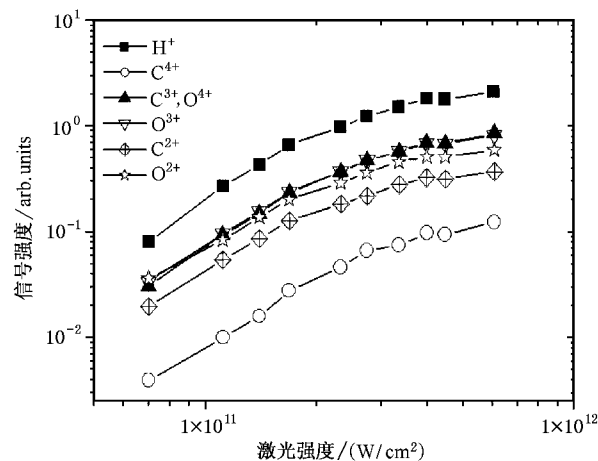


图 3 光场强度与高价离子积分强度的关系

3.3. 脉冲电场的实验结果

实验中通过使用脉冲电场来改变引出电场与激光之间的相对时间延迟.其结果如图 4 所示.实验中使用压强为 0.3MPa 的 Ar 气作为载气.脉冲电场的幅值为 1000V,分压电路的分压比为 0.53.图 4 中右边的时间即为脉冲电场落后于激光脉冲的延迟.

从图 4 中可以看出在脉冲电场相对于激光脉冲的延迟超过 540ns 时,高价离子仍有相当的强度.这说明高价离子的确不是来源于光电子在加速过程中的碰撞电离过程^[25,26].这是因为光电子的速度很大,在 100ns 的延迟后就会飞离引出场,而无法再与甲醇分子发生碰撞电离.

一个值得注意的变化则是高价离子的峰形和积分强度发生了明显的变化.由于高价离子具有很大的平动能,使得在延迟的时间间隔里离子的空间分

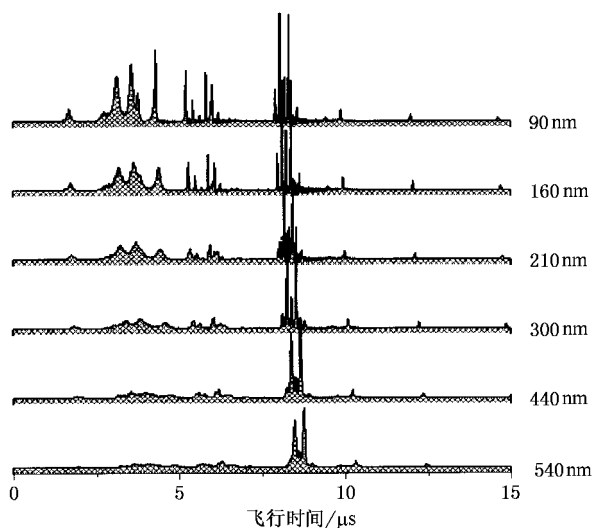


图4 甲醇飞行时间质谱随电场延迟的变化

布发生了变化.同时具有较大平动能的高价离子在一定的延迟后会飞离引出区,从而使得高价离子的强度随延迟的增加而不断地减小.高价离子产生时沿飞行轴方向的两组离子应是对称分布的,但由于反向离子存在一个回转距离和时间,因此对于质谱仪反向离子的收集将会受到反向离子的速度大小的限制,使得质谱仪探测器接收到的正向离子的强度会大于反向离子的强度.结合质谱仪的具体参数,可以分别对一定延迟条件下探测器可接收到的正向离子和反向离子的平动能大小进行计算.为对计算结果的有效性进行检查,可假设所有高价离子的速度整体分布为一个高斯分布,其中心对应速度为零的离子,分布对应的半高全宽(FWHM)为 6.4×10^4 m/s.在一定的延迟条件下,速度较大的离子将飞出引出电场区,即不能被探测器有效接收.另外,由于引出电场的空间距离的限制,反向速度过大的离子将会打到排斥极上也无法被探测器接收.结合离子速度的高斯分布的假设和实验中的具体参数(排斥极和引出极的空间距离为20mm,其间电压为470V),可计算出不同延迟条件下可探测到的高价离子信号强度变化.表2给出了不同延迟条件下高价离子信号总强度的实验值和计算值,以及计算出的不同延迟条件下可探测离子的平动能范围,其中负值表示反向运动的离子的平动能,正值表示正向运动的离子的平动能.

从表2可以看出,计算结果与实验值吻合得非常好,这表明离子速度的高斯分布与半高全宽的假设虽然比较简单,但却能够大致反映出高价离子的

速度分布以及两个方向离子在探测效率上的非对称性.

表2 不同延迟条件下高价离子的相对强度

延迟时间/ns	可探测离子的平动能范围/eV	高价离子的相对强度(实验值)/%	高价离子的相对强度(计算值)/%
0	-228—∞	100	100
90	-139—878	90	86
160	-96—283	73	72
210	-75—164	52	54
300	-49—86	34	33
440	-29—36	22	17
540	-22—25	12	12
650	-15—17	9	8

4. 讨 论

对于强光场与原子和分子的作用,常用的方法是利用 Keldysh 因子 γ ^[26]对电离方式进行判断:

$$\gamma = \frac{\omega_0 \sqrt{2E_{IP}m_e}}{eE_0}, \quad (1)$$

式中 ω_0 为激光圆频率, E_{IP} 为分子的电离能, m_e 为电子质量, e 为电子电荷, E_0 为激光的电场强度.如果 $\gamma \ll 1$ 表示原子的电离途径主要为隧道电离;如果 $\gamma \gg 1$ 表示原子分子的电离途径主要为多光子电离(MPI);如果 γ 接近1时,两种电离机理是可能同时存在的.

在我们的典型实验条件下,激光的波长为532nm,对应的功率密度为 3×10^{11} W·cm⁻²,甲醇分子的电离能为10.84eV,可以计算出对应的 γ 值为26,一价离子的产生主要是多光子电离及其伴随解离过程产生的.用甲醇的饱和蒸气进样时,观察到的主要离子为H⁺, C⁺, CH⁺, CH₃⁺, CO⁺, HCO⁺, H₂CO⁺, CH₃O⁺, CH₃OH⁺,与一般MPI实验相似也说明了这一点. Ar载气载带甲醇的实验中观察到高价原子离子的产生却很难用多光子电离的过程来解释,而且MPI理论也无法解释为何高价离子只有用载气时才可以观察到,以及高价离子为何具有如此高的平动能.实验中单独用He, N₂或Ar进样时,未能观察到任何离子,且电场在200ns的延迟后仍有较强的高价离子信号,所以碳和氧的高价离子的产生也不能归结为加速区产生的光电子被加速后与甲醇的碰撞电离.结合观察到高价离子的形成以及所

具有的很高的平动能,我们推测观察到的高价离子来源于甲醇团簇库仑爆炸过程。

在我们的实验中,多光子电离过程仍是激光与甲醇分子或团簇作用中的一个重要过程。在稍稍偏离激光焦点的外围区域,激光的功率密度低,在这一区域多光子电离过程占主要的地位,产生 MPI 常见的碎片离子。而在对应的焦点处,激光功率密度非常高,中性甲醇团簇分子首先吸收多个 532nm 光子电离为甲醇团簇离子。这些团簇离子的存在,在强光场下发生相邻离子场增强的场致隧道电离,产生甲醇团簇的高价离子。这些高价甲醇团簇很不稳定,会进一步发生解离,脱去甲醇分子,产生高价甲醇离子。高价甲醇离子发生库仑爆炸,产生高平动能的 H^+ , C^{2+} , C^{3+} , C^{4+} 以及 O^{2+} , O^{3+} 。与 He 和 N_2 相比,氙的质量相对较重,在分子束形成时,与甲醇分子进行弹性碰撞中,可以带走的能量较多,更易于团簇的形成。所以在利用 N_2 为载气时,没有形成足够的团簇而无法观察到高价离子的产生。同样在利用 He 为载气时,可以形成一定数量的团簇并发生库仑爆炸,但其强度会远小于 Ar 的实验结果。实验观察到高价离子的信号强度及平动能与载气气压之间关系也说明了这一点。即甲醇团簇的形成与载气的大小及配气的比例有一定的关系,并可通过高价离子的信号强度及平动能与载气气压之间关系反映出来。

另外,从表 1 中的数据可以看出,在利用不同压强的 Ar 载气的实验中, H^+ 与高价离子的变化基本一致,表明 H^+ 与高价离子的来源可能一致。而 C^+ , CH^+ , CO^+ , COH^+ , CH_2O^+ , CH_3O^+ 等离子的变化

基本一致,但与 H^+ 和高价离子的变化有较大的区别。这和上面提出的过程相一致,由于绝大部分 H^+ 与高价离子都来源于库仑爆炸,所以它们的变化是一致的,且与没有载气时的结果中 H^+ 的强度相比,其增加的比例会远大于 C^+ 的增加比例。同时表明 C^+ , CH^+ , CO^+ , COH^+ , CH_2O^+ , CH_3O^+ 应主要是来源于多光子电离过程。团簇离子的增加与 O^+ 的增加基本一致,但小于 C^+ 的增加,表明团簇离子并不是全部通过多光子过程而解离,而完全可能存在一部分团簇离子通过库仑爆炸的形式而解离。

5. 结 论

我们利用 25ns 脉冲 Nd-YAG 532nm 的激光,在 $10^{11} W \cdot cm^{-2}$ 的光场强度下,利用飞行时间质谱对 He, N_2 , Ar 载气条件下甲醇的激光电离过程进行了研究。发现当利用氙作为载气时,除观察到一般多光子电离过程中产生的离子和碎片离子外,还观察到很强的 C^{q+} ($q = 2-4$) 和 O^{q+} ($q = 2-4$) 高价离子。而通过脉冲电场的延迟实验可以表明这些高价离子不可能来源于光电子碰撞的过程,同时也反映出这些离子都有很高的平动能。结合不同载气时的实验结果以及平动能的数值模拟计算,表明这些高价离子应来源于含甲醇团簇的库仑爆炸过程。据我们所知,这是首次在纳秒光场下观察到甲醇团簇的库仑爆炸。更进一步的实验和理论研究工作正在进行中。可以相信这些实验结果将不仅对甲醇分子和团簇在光场中的电离过程有着重要的意义,更对库仑爆炸的实验和理论研究将有着重要的意义。

- | | |
|---|---|
| [1] Wabnitz H <i>et al</i> 2002 <i>Nature</i> 420 482 | [10] Guo C L, Li M and Gibson G N 1999 <i>Phys. Rev. Lett.</i> 82 2492 |
| [2] Nakashima N <i>et al</i> 2001 <i>J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews</i> 1 131 | [11] Ellert C and Corkum P B 1999 <i>Phys. Rev. A</i> 59 R3170 |
| [3] Tzallas P <i>et al</i> 2000 <i>Chem. Phys. Lett.</i> 332 236 | [12] Hatherly P A <i>et al</i> 1994 <i>J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.</i> 27 2993 |
| [4] Kong X L <i>et al</i> 2003 <i>Acta Phys. Chim. Sin.</i> 19 469 (in Chinese)
[孔祥蕾等. 2003 物理化学学报 19 469] | [13] Graham P <i>et al</i> 1999 <i>J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.</i> 32 5557 |
| [5] Gibson G N <i>et al</i> 1997 <i>Phys. Rev. Lett.</i> 79 2022 | [14] Graham P <i>et al</i> 2000 <i>J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.</i> 33 3779 |
| [6] Thompson M R <i>et al</i> 1997 <i>J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.</i> 30 5755 | [15] Purnell J <i>et al</i> 1994 <i>Chem. Phys. Lett.</i> 229 333 |
| [7] Frasiniski L J, Codiing K and Hatherly P A 1989 <i>Phys. Lett. A</i> 142 499 | [16] Snyder E M, Buzza S A and Castleman A W Jr 1996 <i>Phys. Rev. Lett.</i> 77 3347 |
| [8] Hering P and Cornaggia C 1999 <i>Phys. Rev. A</i> 59 2836 | [17] Snyder E M <i>et al</i> 1996 <i>Chem. Phys. Lett.</i> 248 1 |
| [9] Hishikawa A <i>et al</i> 1998 <i>Chem. Phys.</i> 231 315 | [18] Cornaggia C, Schmidt M and Normand D 1995 <i>Phys. Rev. A</i> 51 1431 |

- [19] Cornaggia C 1995 *Phys. Rev. A* **52** R4328
- [20] Tzallas P *et al* 2000 *Chem. Phys. Lett.* **332** 236
- [21] Wu C Y *et al* 2002 *J. Phys. B :Atom. Mol. Opt. Phys.* **35** 2575
- [22] Ren H Z *et al* 2002 *Inter. J. Mass. Spectrom.* **219** 305
- [23] Zhuo X X and Li B W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1902 (in Chinese)
[周效信、季白文 2001 物理学报 **50** 1902]
- [24] Wei J L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 42 (in Chinese) [魏计林等
2002 物理学报 **51** 42]
- [25] Wang L *et al* 1998 *Chinese Science Bulletin* **43** 1730 (in Chinese)
[王 利等 1998 科学通报 **43** 1730]
- [26] Wang L *et al* 1998 *Inter. J. Mass. Spectrom.* **181** 43

Generation of multi-charged ions in laser-induced ionization of methanol under intense nanosecond laser fields *

Kong Xiang-Lei Luo Xiao-Lin Niu Dong-Mei Zhang Xian-Yi Kai Rui-Feng Li Hai-Yang[†]

(*Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

(Received 26 May 2003 ; revised manuscript received 14 August 2003)

Abstract

The photoionization of methanol seeded in He, N₂, Ar gases by an intense 25ns Nd-YAG 532nm laser has been studied by time-of-flight mass spectrometry. At the laser intensity about 10¹¹ W·cm⁻², strong multi-charged ions C^{q+} (q = 2—4) and O^{q+} (q = 2—4) appeared in the mass spectra apart from the ions coming from multi-photon ionization (MPI) process when Ar was used as a carrier gas. From the simulation, we can find the velocity of multi-charged ions is distributed in Gaussian shape with a FWHM of 6.4 × 10⁴ m/s. From the experimental results of changing carrier gases and changing the delay time of the pulsed electric field, the conclusion can be drawn that those multi-charged ions come from the Coulomb explosion of methanol cluster ions.

Keywords : methanol, nanosecond laser, multicharged ions, coulomb explosion

PACC : 3280

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20073042) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001AA641040).

[†]E-mail: hli@aiofm.ac.cn