

纳秒强激光中丙酮团簇增强的多价电离现象^{*}

肖 雪¹⁾ 李海洋^{1)†} 罗晓琳¹⁾ 牛冬梅¹⁾ 温丽华¹⁾ 王 宾^{1)‡}
梁 峰^{1)‡} 侯可勇²⁾ 董 璨²⁾ 邵士勇^{1)‡}

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 5 月 20 日收到, 2005 年 7 月 4 日收到修改稿)

利用脉宽为 25 ns 的脉冲 Nd:YAG 532 nm 的激光, 在 10^{10} — 10^{11} W/cm² 的强度下, 用飞行时间质谱对丙酮团簇的激光电离过程进行了研究. 观察到了较强的 O^{q+} ($q=2-4$) 和 C^{q+} ($q=1-4$) 高价离子信号, 这些高价离子 C^{4+} , C^{3+} , C^{2+} , O^{4+} , O^{3+} , O^{2+} 的最大概然平动能分别为 240 eV, 70 eV, 30 eV, 90 eV, 80 eV, 40 eV. 高价离子的强度和平均动能随激光强度的增大而增大. 我们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.

关键词: 丙酮, 团簇, 库仑爆炸, 高价离子

PACC: 3280, 3640

1. 引言

丙酮是酮类分子中最简单的分子, 也是人们研究酮类化合物的光物理和光化学过程的典型分子^[1,2,7-9]. Liu 等人利用 308 nm, 150 MW/cm² 的 XeCl 准分子激光器研究了丙酮分子的多光子电离过程, 他们观察到的主要离子为 CH_3^+ 和 CH_3CO^+ 离子^[1]. Majumder 等人在波长为 355 nm 下, 研究了丙酮的多光子电离过程, 其激光的强度为 10^8 — 10^9 W/cm², 利用飞行时间质谱, 他们观察到了 CH_x^+ ($x=0-3$), $C_2H_x^+$ ($x=0-2$), CO^+ , HCO^+ , CH_3CO^+ 等离子^[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^[3-10]. Zewail 等人利用飞秒抽运-探测方法研究了丙酮的母体离子和过渡中间体随激光与丙酮的反应时间演化的飞行时间质谱, 并提出其解离过程是逐步进行的^[7]. Castleman 等人在波长为 624 nm 处测量了丙酮分子及其团簇的飞行时间质谱, 其光场强度约为 10^{15} W/cm². 除观察到了较强的母体离子信号以外, 还观察到了 C^+ , O^+ , CH_3^+ , C^{2+} , O^{2+} , O^{3+} , C^{3+} , O^{4+} ,

C^{4+} 以及丙酮团簇的碎片离子, 并确认这些高价离子来源于库仑爆炸过程^[8,9].

然而, 纳秒激光与原子及分子团簇的相互作用, 产生高价原子离子的现象目前报道较少. 最近, 我们用波长为 532 nm, 脉宽为 25 ns 的激光对苯^[11-14], 碘甲烷^[15], 吡啶^[16], 甲醇^[17], 氦^[18]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. 为了探究酮类分子在纳秒光场下高价离子产生的过程以及产生的高价价态与分子结构是否有关, 本文用波长 532 nm, 脉宽 25 ns 的激光在 10^{10} — 10^{11} W/cm² 的功率密度下电离丙酮分子团簇, 观察到了 O^{q+} ($q=2-4$) 和 C^{q+} ($q=1-4$), 并在此基础上对高价离子产生的机理进行讨论.

2. 实验方法

实验是在自制的飞行时间质谱仪上进行的^[11-18]. 气体样品由脉冲阀 (general valve corporation, 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. 产生的离子由 2800V 的加速电场加速, 经过 500 mm 的无场飞行区, 由二级微通道板 (放大倍数约 10^6) 探测. 脉冲阀的开启、激

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 20573111) 和国家 863 计划资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: hli@dicp.ac.cn

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 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 75 mm 的透镜聚焦在脉冲束中心,功率密度约为 7×10^{10} W/cm². 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 99.999%,使用的样品为市售分析纯的丙酮(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)为不加任何载气,直接利用丙酮液体在常温下的饱和蒸气压(约 37kPa)扩散束连续进样获得的飞行时间质谱图. 焦点处的激光的功率密度约为 7×10^{10} W/cm². 主要的质谱峰可以归属为 H⁺, C⁺, CH⁺, CH₃⁺, CH₃CO⁺, 一些较弱的峰分别为 C₂H₂⁺, COH⁺. 这与 Majumder 等人的丙酮的多光子电离质谱中观察到的离子基本相同^[2],表明在此种条件下的电离机理是多光子电离.

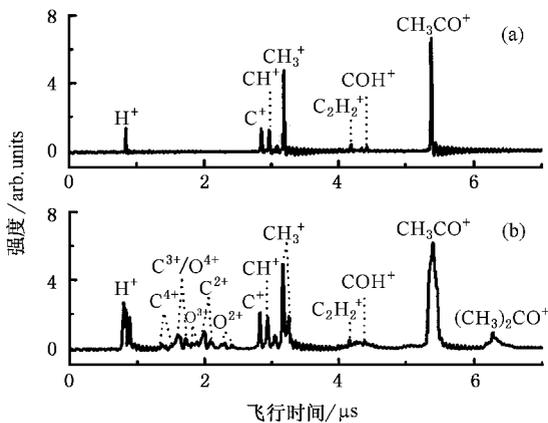


图 1 丙酮激光电离的飞行时间质谱图 (a) 扩散束 (b) 0.3MPa He 载带

图 1(b)则给出了丙酮样品用鼓泡法由压力为 0.3 MPa 的高纯 He 载带,经由脉冲阀超声喷射形成脉冲分子束进样所获得飞行时间质谱图.可以看出,所有离子的峰型都明显变宽,并且可以观察到较弱的母体离子.值得指出的是观察到了较强的质核比为 3, 4, 5.3, 6, 8 的离子信号,它们可以归属为

C^{4+} , C^{3+}/O^{4+} , O^{3+} , C^{2+} , O^{2+} . 这些高价离子的峰型都出现了明显的峰分裂,高价离子的产生以及峰的分裂是库仑爆炸的特征^[8]. 高价离子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两组离子. C^{4+} 的分裂约为 55 ns, C^{3+}/O^{4+} 的分裂约为 40 ns, O^{3+} 的分裂约为 50 ns, C^{2+} 的分裂约为 38 ns, O^{2+} 的分裂约为 55 ns. 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 ^[19]

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

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 2800V, K 为 0.5, d 为 20 mm. 利用上式,可以计算出 C^{4+} , C^{3+} , C^{2+} , O^{4+} , O^{3+} , O^{2+} 的最可几平动能分别为 240 eV, 70 eV, 30 eV, 90 eV, 80 eV, 40 eV. 图 1(b)中 CH_3^+ 也出现了明显的分裂,对应的 CH_3^+ 的平动能为 6 eV.

3.2. 脉冲束不同位置的影响

由于脉冲束不同位置处,团簇的浓度不同,我们通过调节脉冲阀的开启时间与激光之间的相对延迟,使得激光作用于脉冲束的不同位置,得到了离子强度随脉冲束不同位置的变化,结果如图 2 所示. 当激光相对于脉冲进样的延时为 0.4 ms 时,此时激光作用于脉冲束的前端,只有 H⁺, C⁺, CH⁺, CH₃⁺, CH₃CO⁺ 这些离子是丙酮多光子电离的典型离子. 当延时为 0.47 ms 时,开始出现高价离子. 延时为 0.87 ms 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,丙酮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 2.12 ms 时,高价离子、母体离子消失,丙酮的团簇离子的碎片也消失. 在延时为 0.87 ms 时的质谱中,还观察到了 $(CH_3COCH_3)_n^+$, $(CH_3COCH_3)_nCH_3^+$, $(CH_3COCH_3)_nH_2O^+$ ($n = 1-3$) 的丙酮团簇的碎片离子,如图 3 所示.

3.3. 不同载气气压的影响

图 4 是在脉冲束中段、不同束源压力下得到的

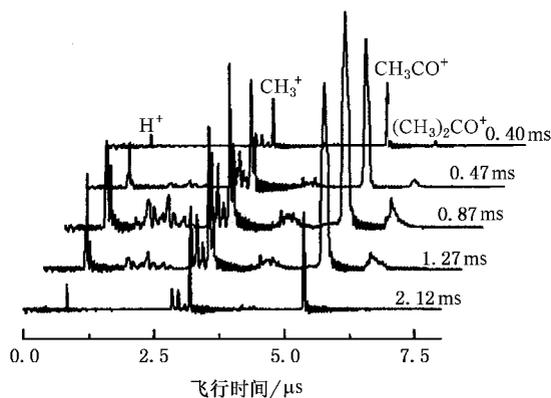


图2 不同激光延迟下的飞行时间质谱图

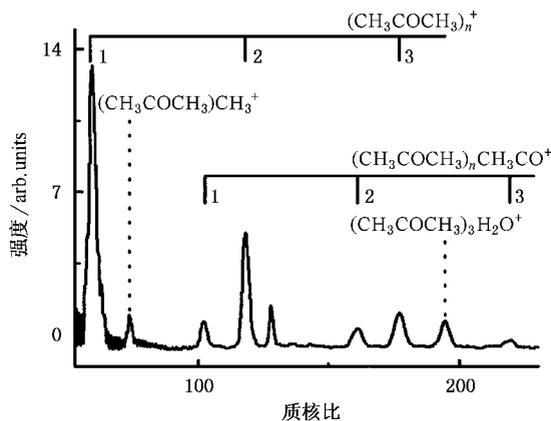


图3 丙酮团簇离子碎片的飞行时间质谱图

丙酮的飞行时间质谱图。从图4中可以看出,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。而脉冲束中团簇的尺寸和浓度也与产生分子束的阀前端的载气压力有关,阀前端的载气压力越大,团簇尺寸和浓度也越大,其关系由Hagena参数关系式^[20]给出。

3.4. 激光强度的影响

图5是不同激光强度下的高价离子的飞行时间质谱图。当激光强度为 $1.6 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 时,如图5(a)所示,高价离子的分裂比较小, O^{3+} 峰与 C^{2+} 的前向峰相重叠。随着激光强度不断增加,由5(b) $2.6 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 到5(d) $1.0 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$,高价离子的强度以及高价离子的前后向峰的分裂也不断增加。当激光强度较强时如图5(c) $5.0 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 和图5(d) $1.0 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 所示, C^{4+} 的后项峰与 $\text{C}^{3+}/\text{O}^{4+}$ 的前向峰相重叠。

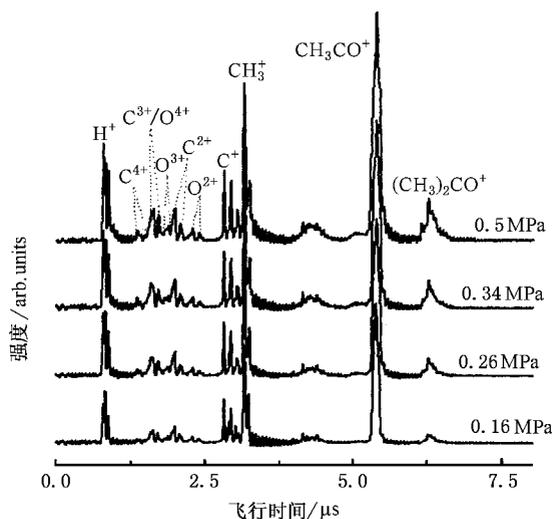
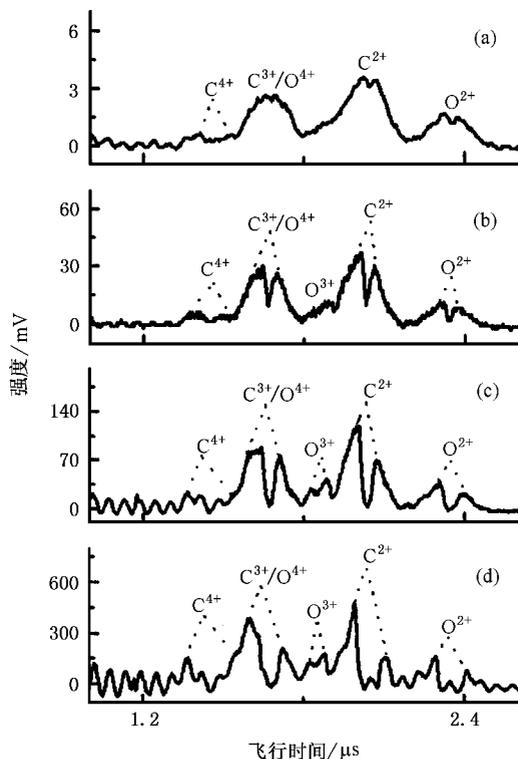


图4 不同束源压力下的飞行时间质谱图

图5 不同激光强度下的高价离子的飞行时间质谱图 (a) $1.6 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$, (b) $2.6 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$, (c) $5.0 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$, (d) $1.0 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$

3.5. 高价离子产生的机理

与我们实验结果相似的是, Castleman等人利用功率密度为 10^{15} W/cm^2 的飞秒激光对丙酮团簇进行了电离,观察到了 C^{2+} , O^{2+} , O^{3+} , $\text{C}^{3+}/\text{O}^{4+}$ 以及丙酮

团簇的碎片离子^[8,9],并发现这些高价离子的产生与团簇的存在与否有着直接的联系.与他们的飞秒激光实验相比,本实验的光强是前者的 $1/10^4$.

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 γ ^[21]来判断:

$$\gamma = \frac{\omega_0 \sqrt{2E_{IP} m_e}}{eE_0}, \quad (3)$$

式中 ω_0 为激光圆频率, m_e 为电子质量, E_{IP} 为分子的电离能, E_0 为激光脉冲的电场强度峰值. 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 7×10^{10} W/cm², 丙酮分子 ($E_{IP} = 9.7$ eV) 对应的 γ 值大约是 51. 因此, 电离过程以多光子电离为主. 单个 532nm 的光子的能量是 2.33 eV, 由于从 C 原子到 C⁴⁺ 的电离能分别为 11.26, 24.38, 47.88, 64.49 eV, 从 O 原子到 O⁴⁺ 的电离能分别为 13.62, 35.12, 54.93, 77.41 eV, 逐步电离中所需跨越的势垒最高为 77.41 eV, 至少需要吸收 34 个 532nm 的光子. 在 7×10^{10} W/cm² 这样低的光强下, 这对于丙酮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. 下面我们详细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丙酮团簇作用的“点火器”, 中性丙酮团簇内的部分丙酮分子通过多光子电离吸收 5 个光子而被电离. 当团簇内部的丙酮分子被电离时, 其产生的电子一部分逃逸出团簇, 另一部分则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束缚在团簇内部^[13], 这部分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)^[22]机制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、离子发生碰撞电离出更多的电子, 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, O 的部分价电子被剥离, 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平动能的高价碎片离子.

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^[14, 23]

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \Delta E \times (\nu_{ei} + \nu_{en}), \quad (4)$$

式中 ν_{ei} 为电子-离子碰撞频率, ν_{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, $\Delta E \approx 2U_p$, U_p 为电子在激光场中的有质动力势.

U_p 可以由下式来计算^[24]:

$$U_p = \frac{e^2 I \lambda^2}{8\pi^2 \epsilon_0 m_e C^3} = 9.3 \times 10^{-14} I \lambda^2 (\text{eV}), \quad (5)$$

式中 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 . 本实验中 I 大约是 7×10^{10} W/cm², λ 是 532 nm, U_p 大约为 1.8×10^{-3} eV.

电子-中性分子碰撞频率 ν_{en} 可以用下式来计算:

$$\nu_{en} = N_{\text{neutral}} \sigma(\epsilon) \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}}. \quad (6)$$

N_{neutral} 为团簇中丙酮分子的数密度; σ 为电子与中性丙酮分子的动量转移碰撞截面. 若不计团簇的膨胀作用, N_{neutral} 可由丙酮的液体密度来估计, 约为 8.2×10^{21} cm⁻³, σ 约为 10^{-16} cm². 可以计算, 能量为 1 eV 时, ν_{en} 为 6×10^{13} s⁻¹, 能量为 10eV 时, ν_{en} 可达到 1.9×10^{14} s⁻¹.

电子-离子的碰撞频率 ν_{ei} 可由下式来计算^[23]:

$$\begin{aligned} \nu_{ei} &= \frac{4\sqrt{2}\pi \{N_e\}_m^{-3} e^4 q^2}{\chi 4\pi\epsilon_0 \}^2 m_e^{1/2} \{kT_e\}_k^{3/2} q} \overline{\ln\Lambda} \\ &= 2.9 \times 10^{-6} \frac{\{N_e\}_{\text{cm}^{-3}} q}{\{T_e\}^{3/2} \text{eV}} \overline{\ln\Lambda}, \end{aligned} \quad (7)$$

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 10eV, 可得 N_e 为 8.2×10^{19} cm⁻³, ν_{ei} 约为 4×10^{14} Hz.

根据上面的计算, 可以得知把能量为零的电子加热到 10eV, 足够发生电子碰撞电离, 仅需要几十到几百个皮秒. 可见团簇中电子在激光场中吸收能量的速率是很快, 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, 当库仑力大于团簇的束缚力时, 库仑爆炸就会发生, 从而产生高平动能的高价原子离子.

4. 结 论

我们利用 25 ns 脉冲 Nd:YAG 532 nm 的激光, 在 10^{10} — 10^{11} W/cm² 的光场强度下, 利用飞行时间质谱对不同条件下的丙酮的激光电离过程进行了考察. 当利用氦气作为载气时, 首次观察到了较强的 O^{p+} ($p = 2-4$) 和 C^{q+} ($q = 1-4$) 离子信号. 通过峰分裂的测定可以确定 C⁴⁺ 的平动能为 240 eV, C³⁺ 的平动能为 70 eV, C²⁺ 的平动能为 30 eV, O⁴⁺ 的平动

能为 90 eV, O^{3+} 的平动能为 80 eV, O^{2+} 的平动能为 40 eV. 质谱峰形的分裂现象、团簇离子碎片的观察、激光延时实验、不同束源压力的实验结果进一步表明这些高价离子来源于丙酮团簇的库仑爆炸

过程.

本工作得到中国科学院合肥物质科学研究院高性能计算中心的支持.

- [1] Liu H X, Li S T, Han J C, Guan Y F, Wu C K 1987 *Chem. Phys.* **118** 285
- [2] Majumder C, Jayakumar O D, Vatsa R K, Kulshreshtha S K, Mittal J P 1999 *Chem. Phys. Lett.* **304** 51
- [3] Purnell J, Snyder E M, Wei S, Castleman Jr A W 1994 *Chem. Phys. Lett.* **229** 333
- [4] Lin J Q, Zhang J, Li Y J, Chen L M, Lü T Z, Teng H 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 457 [林景全、张 杰、李英骏、陈黎明、吕铁铮、滕 浩 2001 物理学报 **50** 457]
- [5] Gao L R, Ji N, Xiong Z J, Tang X P, Kong F A 2003 *Chin. Sci. Bull.* **48** 1290 [高丽蓉、吉 娜、熊轶嘉、唐晓萍、孔繁放 2003 科学通报 **48** 1290]
- [6] Wu C Y, Ren H Z, Liu T T, Ma R, Yang H, Jiang H B, Gong Q H 2002 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35** 2575
- [7] Kim S K, Pedersen S, Zewail A H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 477
- [8] Buzza S A, Snyder E M, Card D A, Folmer D E, Castleman Jr A W 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 7425
- [9] Buzza S A, Snyder E M, Castleman Jr A W 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 5040
- [10] Li S H, Wang C, Liu J S, Wang X X, Zhu P P, Li R X, Ni G Q, Xu Z Z 2003 *Chin. Phys.* **12** 1229
- [11] Kong X L, Luo X L, Zhang X Y, Niu D M, Zhang S D, Kan R F, Pei K M, Li Y M, Liu Y, Li H Y 2003 *Acta. Phys. Chim. Sin.* **19** 469 (in Chinese) [孔祥蕾、罗晓琳、张先 、牛冬梅、张树东、阚瑞峰、裴克梅、李益民、刘 颖、李海洋 2003 物理化学学报 **19** 469]
- [12] Niu D M, Liang F, Luo X L, Wen L H, Zhang X X, Li H Y 2004 *Acta. Chim. - Phys. Sin.* **17** 375 [牛冬梅、梁 峰、罗晓琳、温丽华、张西咸、李海洋 2004 化学物理学报 **17** 375]
- [13] Kong X L, Luo X L, Niu D M, Li H Y 2004 *Chem. Phys. Lett.* **388** 139
- [14] Niu D M, Li H Y, Liang F, Wen L H, Luo X L, Wang B, Hou K Y, Zhang X X 2005 *Chem. Phys. Lett.* **403** 218
- [15] Luo X L, Niu D M, Kong X L, Wen L H, Liang F, Pei K M, Wang B, Li H Y 2005 *Chem. Phys.* **310** 17
- [16] Kong X L, Niu D M, Luo X L, Zhang X Y, Zhang S D, Kan R F, Li H Y 2004 *Acta. Chim. - Phys. Sin.* **17** 513 [孔祥蕾、牛冬梅、罗晓琳、张先 、张树东、阚瑞峰、李海洋 2004 化学物理学报 **17** 513]
- [17] Kong X L, Luo X L, Niu D M, Zhang X Y, Kan R F, Li H Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1340 [孔祥蕾、罗晓琳、牛冬梅、张先 、阚瑞峰、李海洋 2004 物理学报 **53** 1340]
- [18] Niu D M, Li H Y, Liang F, Wen L H, Luo X L, Wang B, Qu H B 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 151103
- [19] Wu C Y, Ren H Z, Liu T T, Ma R, Yang H, Jiang H B, Gong Q H 2002 *Int. J. Mass Spectrom* **216** 249
- [20] Hagen O F 1992 *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2374
- [21] Keldysh L V 1965 *Sov. Phys. JETP* **20** 1307
- [22] Kostyukov I Y 2001 *JETP Lett.* **73** 393
- [23] Krainov V P, Smirnov M B 2002 *Phys. Report.* **370** 237
- [24] Ditmire T, Donnelly T, Rubenchik A M, Falcone R W, Perry M D 1996 *Phys. Rev. A* **53** 3379

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

Xiao Xue¹⁾ Li Hai-Yang^{1)†} Luo Xiao-Lin¹⁾ Niu Dong-Mei¹⁾ Wen Li-Hua¹⁾ Wang Bin¹⁾²⁾
Liang Feng¹⁾²⁾ Hou Ke-Yong²⁾ Dong Can²⁾ Shao Shi-Yong¹⁾²⁾

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 20 May 2005 ; revised manuscript received 4 July 2005)

Abstract

The photoionization of acetone seeded in helium is studied by time-of-flight mass spectrometry using a 25 ns, 532 nm Nd : YAG laser with intensity in the range of 10^{10} — 10^{11} W/cm². Multiply charged ions of O^{p+} ($p = 2-4$) and C^{q+} ($q = 2-4$) of tens of eV have been observed when the laser beam irradiates the most dense part of the pulsed molecular beam. The intensity and the kinetic energy of the multiply charged ions increase with the increasing of the laser energy. An electron re-scattering and re-colliding ionization model is proposed to explain the appearance of the multiply charged ions under such low laser intensity.

Keywords : acetone , cluster , Coulomb explosion , multiply charged ion

PACC : 3280 , 3640

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20573111) and the National High Technology Research and Development Program.

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