

电离效率对激光电离团簇的高价离子产物的影响*

曲丕丞¹⁾²⁾ 王卫国²⁾ 赵无垠²⁾³⁾ 张桂秋¹⁾ 李海洋^{2)†}

1) (山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

2) (中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

3) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2011年12月22日收到; 2012年3月14日收到修改稿)

纳秒激光与团簇相互作用产生高价离子逐渐成为分子物理界的热点之一, 为了深入研究团簇电离的本质, 本文以分子结构相似、元素组成相同的苯、环己烯和环己烷的分子团簇为对象, 利用飞行时间质谱研究了其与 5 ns 的 532 nm 激光相互作用时电离产物的价态和强度分布. 结果表明: 这三种化合物多光子电离效率苯 > 环己烯 > 环己烷, 但其高价离子的价态和比值苯是最低的, 环己烷的碳离子最高价态为 4 价, C^{3+} 和 C^{2+} 的比值为 1.1; 环己烯电离产物 C^{3+} 和 C^{2+} 的比值降低为 0.6; 苯团簇的最高价态只有 3 价, C^{3+} 和 C^{2+} 的比值约为 0.4. 引起这种现象的原因可以归结于高的多光子电离效率会导致团簇多位点的电离, 引起团簇在电子加热到发生碰撞电离之前发生解离, 减小了团簇的尺寸, 进而减少了离子发生碰撞电离产生高价离子的反应时间, 最终阻碍了高价态离子的产生.

关键词: 团簇, 高价离子, 多光子电离, 苯

PACS: 21.10.Ft, 33.80.Rv, 36.40.Wa

1 引言

团簇作为一种介于原子、分子和宏观物质的过渡状态, 是连接微观世界和宏观世界的桥梁, 对团簇的研究有助于人们认识凝聚态物质的性质和规律^[1]. 随着激光技术的发展, 激光与分子或原子团簇的作用规律和机理研究成为物理界的热点之一^[2-10]. 近年来, 我们发现功率密度为 10^9 — 10^{11} W/cm² 的纳秒激光与团簇相互作用时, 会产生高价原子离子, 如 C^{q+} ($q = 2-3$)^[11] 和 I^{q+} ($q = 2-4$)^[12]. Corral 等理论计算了 GaX^{2+} ($X = N, F$) 二价双原子体系的电子结构和半衰期, 并发现决定其稳定性和半衰期的主要因素是 X 原子的电离能^[13]. Marcalo 等利用傅里叶变换离子回旋共振质谱研究了短链烷烃和烯烃与铜系元素的二价离子的气相反应, 研究表明, 不仅高价离子的

高电荷密度使其具有高的反应活性, 同时高的内能有利于能量转移^[14]. Thissen 等在发表的综述中阐述了太阳系中行星大气层的二价原子或分子离子相关知识, 表明二价离子是行星电离层的重要成分, 并首次讨论了其在行星大气中的状态^[15].

因此, 对高价离子在激光与团簇相互作用过程中产生机理的研究具有重要的意义. 通过研究团簇种类、载气条件、激光波长和能量等参数的改变对电离产物的影响, 我们提出了一个三步理论模型用于解释纳秒激光与团簇相互作用的机理^[16], 即“多光子电离 (MPI) 引发 - 逆韧致吸收加热 - 电子碰撞电离”, 并利用这一模型成功地解释了纳秒激光与团簇作用产生高价离子的现象^[10,16,17].

实验结果表明, 在相同的激光条件下, 不同分子团簇体系中同一元素的高价离子产物价态和强度分布却差异较大. 例如, 在吡喃^[18]和甲醇^[19]分子团簇中, 观察到了很强的三价碳离子峰, 碳离子

* 国家自然科学基金 (批准号: 11004190, 21077101)、国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2011YQ05006903, 2011YQ05006904) 和辽宁省自然科学基金 (批准号: 201102220) 资助的课题.

† E-mail: hli@dicp.ac.cn

的最高价态为四价;然而在碘甲烷^[12,16]和二硫化碳^[20]团簇中,碳离子的最高价态仅为二价,而且二者的 C^{2+} 离子强度也有较大差别.根据前面的三步理论模型,“多光子电离(MPI)引发”是产生高价离子的关键步骤之一.因此,我们推测高价碳离子产物差异可能与多光子电离效率的差异有关.

为此,本文选择了分子结构相似、元素组成相同、沸点相近,但多光子电离效率差异较大的六元环化合物苯、环己烯和环己烷作为研究对象,利用飞行时间质谱研究了三种分子团簇与纳秒激光相互作用的规律.通过分析电离产物的价态分布和强度变化规律,深入探讨了多光子电离效率对高价离子产生的影响.

2 实验方法

实验是在自制的激光电离双极飞行时间质谱仪^[10,16,21]上完成的,它由束源室、双极飞行时间质谱仪、真空系统、激光系统以及数据采集系统五部分构成.激光系统为基频为1064 nm的Nd:YAG激光器(new wave tempest),通过倍频变为532 nm,激光脉冲宽度为5 ns,单个脉冲产生的最大激光能量约30 mJ.激光束经过焦距为250 mm的透镜聚焦在电离区中心,与脉冲束垂直正交,激光焦点处最大功率密度约为 $6.0 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$.整个仪器由110 L/s和600 L/s的分子泵维持真空.

团簇实验采用0.23 MPa的高纯氩气,载带液体样品经脉冲阀(Bosch, 026 133 025 A, 喷口直径为0.5 mm)通过超声膨胀形成团簇.脉冲阀喷出的气体经其下端6 mm的skimmer后,进入飞行时间质谱的电离区.整个实验的频率为5 Hz,进样时电离区的压强保持在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.团簇在电离区与激光作用发生电离,电离的产物离子在电场作用下,依次通过电离区和加速区后,经过500 mm的无场飞行区,最后到达微通道板(MCP)检测器.MCP将信号放大后,送至示波器(Lecroy432)进行180次平均后存储数据.

扩散束的实验采用75 μm 的石英毛细管,将样品的蒸气通过顶空进样的方式直接引入到电离区进行电离.毛细管的样品出口端距电离区的激光焦点约35 mm,为了保证三种分子在电离区的浓度一致,通过控制进样毛细管的长度,使不同的样品在电离区的压强相同,均维持在 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

实验中所用的载气为氩气(纯度大于99.999%,大连特种气体厂),苯液体为分析纯(纯度大于99.5%,天津科密欧化学试剂有限公司),环己烷液体为分析纯(纯度大于99.5%,沈阳市联邦试剂厂),环己烯液体为分析纯(纯度大于99.5%,中国杭州化学试剂厂).

3 实验结果及讨论

3.1 分子团簇的激光电离飞行时间质谱

图1给出了激光电离苯、环己烯和环己烷团簇的飞行时间质谱图,激光波长为532 nm,激光功率密度为 $3.3 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$.苯团簇电离谱图中存在明显的 C^{3+} 、 C^{2+} 和 C^+ 离子峰,碳离子的信号强度顺序是 $C^{2+} > C^+ > C^{3+}$;与苯团簇不同,环己烯团簇产物谱图中观察到明显的 C^{4+} 高价离子信号,碳离子的信号强度顺序是 $C^{2+} > C^+ > C^{3+} > C^{4+}$;与环己烯相比,环己烷团簇中 C^{4+} 高价离子信号更加明显,碳离子的信号强度顺序是 $C^{3+} > C^{2+} > C^+ > C^{4+}$.环己烷的 C^{4+} 、 C^{3+} 高价离子强度大于环己烯.

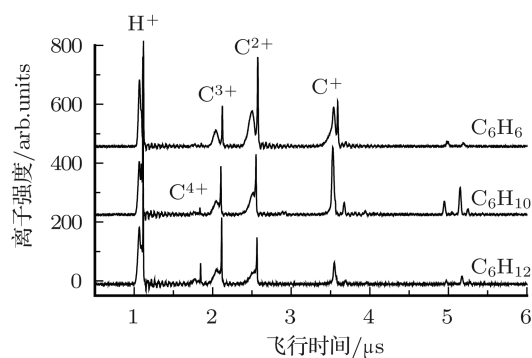


图1 激光电离苯、环己烯和环己烷团簇的飞行时间质谱图

在图1中我们发现 C^{3+} 和 C^{2+} 离子谱峰中存在明显的峰分裂.利用前向峰和后向峰到达检测器的时间差,可以估算离子的初始平动能 $E_k^{[22]}$:

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

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, m 为离子质量, Δt 是前向峰和后向峰的时间差.

根据(1)式,利用谱图1中苯、环己烯、环己烷体系中 C^{3+} 和 C^{2+} 前向峰和后向峰的时间差

计算了 C^{3+} 和 C^{2+} 离子的平动能. 苯体系中 C^{3+} 和 C^{2+} 平动能分别为 184 和 63 eV; 环己烯体系中 C^{3+} 和 C^{2+} 平动能分别为 108 和 31 eV; 环己烷体系中 C^{3+} 和 C^{2+} 平动能分别为 116 和 42 eV. 这里我们指出根据以前对苯体系的研究, 发现高价离子平动能与团簇尺寸有关, 团簇越大平动能越大, 高价离子的产率也越高 [23].

3.2 高价离子比值随激光功率密度的变化

图 2 是环己烷、环己烯和苯团簇的电离产物中 C^{3+}/C^{2+} 的比值随激光功率密度变化的趋势. 当激光功率密度从 $2.2 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 增大到 $5.2 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 时, 环己烷的 C^{3+}/C^{2+} 离子比值约为 1.12, 环己烯的 C^{3+}/C^{2+} 离子比值约为 0.64, 苯的 C^{3+}/C^{2+} 离子比值约为 0.37, 三种团簇的产物离子 C^{3+}/C^{2+} 比值几乎不变. 在所研究的激光功率密度范围内, 环己烷的 C^{3+}/C^{2+} 比值始终大于环己烯和苯.

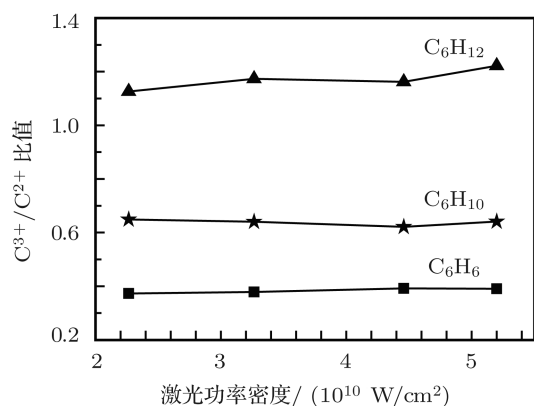


图 2 不同激光功率下环己烷、环己烯和苯团簇的电离产物 C^{3+}/C^{2+} 的比值

3.3 多光子电离效率对高价离子的影响

在纳秒激光与分子团簇相互作用过程中, 苯、甲醇、碘甲烷和乙醚等多种团簇的实验均观察到了碳的高价离子产物 [11,12,16,17]. 多价离子的产生可以用“MPI 引发 - 逆韧致吸收加热 - 电子碰撞电离”模型来理解. MPI 引发阶段, 团簇内部分中性分子吸收多个光子发生电离, 电离产生的部分电子受到离子核的库仑引力, 被束缚团簇中. 逆韧致吸收加热过程中, 被束缚的电子在激光场的作用下与中性原子或分子发生碰撞, 通过逆韧致吸收机制从激

光场中获取能量, 电子能量不断增大. 当电子能量大于分子或离子的电离势时, 会与周围的分子、离子发生碰撞将其电离产生新的离子、电子, 即电子碰撞电离过程. 碰撞后的电子和新生电子会通过逆韧致吸收加热获得能量, 再次引发新的碰撞电离过程; 这一加热和碰撞过程会不断循环进行. 由于团簇表面的电子会通过热运动不断离开团簇, 使团簇内部的库仑排斥力增大, 当这种排斥力大于团簇的内聚力时, 就会发生库仑爆炸, 释放出大量的高价离子和电子.

在整个过程中, MPI 作为引发步骤, 对于高价离子的产生有重要作用. 因此, 我们利用扩散束进样方式, 研究了苯、环己烯和环己烷分子的 MPI 效率的差异, 结果如图 3 所示.

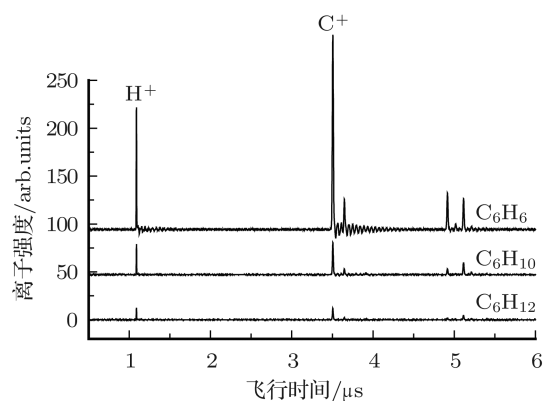


图 3 扩散束进样时苯、环己烯和环己烷多光子电离的质谱图

由图 3 可以看出, 在激光功率密度 $3.3 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 条件下, 苯的 MPI 信号最强, 其 C^+ 离子信号强度是环己烷的 20 倍, 是环己烯的 7 倍. 也就是说, 苯的多光子效率最高, 环己烯次之, 环己烷最低, 即 $\omega(\text{苯}) > \omega(\text{环己烯}) > \omega(\text{环己烷})$.

MPI 是激光电离团簇产生高价离子的引发步骤, 直观的推测应该是容易电离的化合物更容易产生多价电离, 但是从图 3 和图 2 中可以看出, 分子的 MPI 效率越高, 团簇激光电离的过程中形成的高价离子比值却越低. 这是什么原因造成的呢? 这三种物质的电离效率的差异与电离产物的差异直接有何关联呢?

超声膨胀法 [24] 形成的团簇中, 包含的分子数目可以达到数千个, 这就意味团簇的电离效率将远高于单个分子的电离概率, 团簇内部可

以发生多个位点的电离. 根据分子的 MPI 效率公式 $\omega = \sigma_1^n I^n \tau^{n-1} \times \tau_{\text{laser}}$, 可以估计团簇内部分子多位点电离的概率. 例如激光功率密度为 $3.3 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 时, 每纳秒内单个苯分子电离效率约为 0.1%. 那么对于含有 5000 个苯分子的团簇来说, 在激光的脉宽前端 1/5, 约 1 ns 内, 会有 5 个苯分子被电离. 团簇内多位点电离产生的离子之间的库仑斥力, 特别是相邻位点的离子会造成团簇的快速膨胀, 甚至发生解离, 分解成几个小团簇.

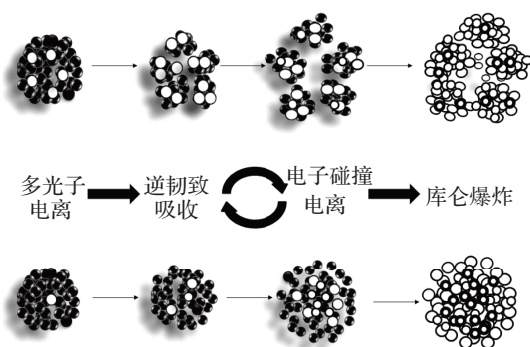


图 4 不同电离效率的激光电离团簇过程示意图

图 4 描述了不同 MPI 效率时激光电离团簇过程示意图. 其中图 4 的上图给出了多个位点的团簇电离过程. MPI 效率高会导致在多个位点产生离子, 由于库仑斥力作用, 大团簇会解离产生多个小团簇. 小团簇的膨胀速度快, 逆韧致吸收时间短, 不利于获得高的电子能量和高价离子的产生. 图 4 的下图为单个位点电离过程, 由于只有一个位点发生了电离, 团簇不发生解离, 逆韧致吸收时间长, 有利于获得高的电子能量和高价离子的产生.

利用电离效率的差异可以解释苯、环己烯和环己烷的高价离子差异. 苯的 MPI 效率高, 所以在图 1 中可以看出, 苯的总离子强度要高于环己烯、环己烷的总离子强度, 但 MPI 效率高也会导致团簇在早期解离为小尺寸的团簇, 不利于高价离子的产生. 环己烯的 MPI 效率处于苯和环己烷之间, 因而其碳的高价离子价态高于苯, 且 C^{3+} 离子强度大于苯, C^{3+} , C^{4+} 离子强度小于环己烷. 环己烷团簇的 MPI 效率最低, 电离产物碳的离子价态要高于

苯, 且 C^{3+} , C^{4+} 高价离子强度也大于环己烯. 三种团簇 $\text{C}^{3+}/\text{C}^{2+}$ 高价离子比值的大小也明显地反映出 MPI 效率对高价离子强度的影响.

利用电离效率的差异还可以解释图 2 中三种团簇体系中高价离子比值随激光功率密度的变化并不明显这一现象. 这是由于两方面因素共同作用的结果: 一方面, 电子单次碰撞获得的能量与激光功率密度成正比, 激光功率密度升高, 有利于电子能量的升高, 而高价离子来源于高能电子的碰撞电离, 因而激光功率密度升高, 有利于高价离子的产生; 但另一方面, 随着激光功率密度的升高, 单位面积所包含的光子数增多, 使团簇的 MPI 效率大大增加导致在多个位点产生离子 (如图 4 所示), 大团簇由于库仑斥力作用而解离产生多个小团簇. 而小团簇不利于获得高的电子能量和高价离子的产生. 两方面共同作用, 使三种团簇的高价离子比值随激光功率密度的升高而变化不明显. 团簇与激光作用过程中, 高价离子比值随激光功率密度的变化并不明显这一现象是纳秒激光电离团簇的特有现象^[10,17], 这与飞秒激光体系有明显的差别.

虽然利用不同分子的电离效率的差异可以定性解释这三种团簇的电离产物的差异, 但是团簇的尺寸、分子的结构、熔沸点、电离能等因素也会对电离产物以及离子的平动能产生影响, 这些有待于进一步深入的研究.

4 结论

利用 5 ns, 532 nm 的 Nd:YAG 激光器, 研究了苯、环己烯和环己烷团簇电离产生高价离子的价态分布和强度, 以及高价离子比值随激光功率密度的变化. 在相同的激光条件下, 苯团簇与激光作用时, 碳离子的最高价态为 3 价, C^{2+} 离子强度最高; 环己烷和环己烯的碳离子最高价态均为 4 价, 强度最高的离子分别为是 C^{3+} 和 C^{2+} . 通过研究三种团簇的 $\text{C}^{3+}/\text{C}^{2+}$ 比值和分子 MPI 效率可以看出, MPI 效率会影响高价离子的产生. MPI 效率高会导致团簇有多个位点同时发生电离, 造成大团簇解离为多个小团簇, 而不利于高价离子的产生.

- [1] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai: Shanghai Science Technology Press) p1 (in Chinese) [王广厚 2003 团簇物理学 (上海: 上海科学技术出版社) 第 1 页]
- [2] Krainov V P, Smirnov M B 2002 *Phys. Rep.* **370** 237
- [3] Last I, Jortner J 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 3030
- [4] Last I, Jortner J 2006 *Phys. Rev. A.* **73** 013202-1
- [5] Li H Y, Liu J S, Wang C, Ni G Q, Li R X, Xu Z Z 2006 *Phys. Rev. A* **74** 023201-1
- [6] Saalmann U, Siedschlag C, Rost J M 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** R39
- [7] Castleman A W 2007 *Eur. J. Mass Spectrom.* **13** 7
- [8] Symes D, Hohenberger M, Henig A, Ditmire T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 123401-1
- [9] Karras G, Kosmidis C 2010 *Int. J. Mass Spectrom.* **290** 133
- [10] Zhang N Z, Wang W G, Zhao W D, Han F L, Li H Y 2010 *Chem. Phys.* **373** 181
- [11] Kong X L, Luo X L, Niu D M, Li H Y 2004 *Chem. Phys. Lett.* **388** 139
- [12] 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
- [13] Corral I, Palacios A, Yanez M 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 18365
- [14] Marcalo J, Santos M, Gibson J K 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 18322
- [15] Thissen R, Witasse O, Dutuit O, Wedlund C S, Gronoff G, Liliensten J 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 18264
- [16] Wang W G, Li H Y, Niu D M, Wen L H, Zhang N Z 2008 *Chem. Phys.* **352** 111
- [17] Zhang N Z, Wang W G, Cang H W, Wang H L, Li H Y 2009 *Chem. Phys. Lett.* **469** 14
- [18] Niu D M, Li H Y, Wang W G, Xiao X, Luo X L, Zhang N Z, Hou K Y 2008 *Mol. Phys.* **106** 1389
- [19] Kong X L, Luo X L, Niu D M, Zhang X Y, Kan R F, Li H Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1340 (in Chinese) [孔祥蕾, 罗晓琳, 牛冬梅, 张先隼, 阚瑞峰, 李海洋 2004 物理学报 **53** 1340]
- [20] Xiao X, Li H Y, Luo X L, Niu D M, Wen L H, Wang B, Liang F, Hou K Y, Zhang N Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5098 (in Chinese) [肖雪, 李海洋, 罗晓琳, 牛冬梅, 温丽华, 王宾, 梁峰, 侯可勇, 张娜珍 2005 物理学报 **54** 5098]
- [21] Zhang N Z, Cang H W, Wang W G, Miao S Y, Jin F, Wu Q H, Hua L, Li H Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4556 (in Chinese) [张娜珍, 仓怀文, 王卫国, 苗书一, 金峰, 吴庆浩, 花磊, 李海洋 2009 物理学报 **58** 4556]
- [22] 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
- [23] Zhang N Z 2009 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science) (in Chinese) [张娜珍 2009 博士学位论文 (大连: 中国科学院大连化学物理研究所)]
- [24] Hagen O F 1992 *Rev. Sci. Instrum.* **63** 1374

The influence of ionization efficiency on the multiply charged ions produced by laser-clusters interaction*

Qu Pi-Cheng¹⁾²⁾ Wang Wei-Guo²⁾ Zhao Wu-Duo²⁾³⁾
Zhang Gui-Qiu¹⁾ Li Hai-Yang^{2)†}

1) (College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

2) (State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

3) (Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 22 December 2011; revised manuscript received 14 March 2012)

Abstract

The productions of multiply charged ions in the interactions of intense nanosecond laser pulse with clusters have aroused broad interests in molecular physics. Benzene, cyclohexene and cyclohexane clusters are chosen to study the effect of multiphoton ionization (MPI) efficiency on the relative intensity of multiply charged ions, as they possess similar molecular structures and the same element constitutions. They are ionized with a 5 ns Nd-YAG nanosecond laser. The carbon charge state produced by cyclohexene and cyclohexane is about 4; while by benzene is only about 3. The ratios of C^{3+}/C^{2+} for cyclohexane, cyclohexene and benzene are 1.1, 0.6 and 0.4, respectively. The relative MPI efficiencies of three molecules are measured to be in the magnitude sequence of benzene > cyclohexene > cyclohexane by diffusion beam. Higher MPI efficiency of molecules can cause more than one molecules to be ionized at the edge of laser pulse, the Coulomb repelling force between adjacent ions leads clusters to early split into small size ones, which will prevent the production of the highly charged ions.

Keywords: cluster, multiply charged ion, multiphoton ionization, benzene

PACS: 21.10.Ft, 33.80.Rv, 36.40.Wa

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004190, 21077101), Special Funds for the Development of National Major Scientific Instruments and Equipment (Grant Nos. 2011YQ05006903, 2011YQ05006904) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 201102220).

† E-mail: hli@dicp.ac.cn