

纳秒强光场下呋喃的激光电离中高价离子的产生^{*}

孔祥蕾, 牛冬梅, 罗晓琳, 张先燚, 张树东, 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)

摘要: 利用 25 ns 脉冲 Nd:YAG 532 nm 的激光, 在 10^{11} W/cm² 的光场强度下, 用飞行时间质谱对不同条件下呋喃的激光电离过程进行了研究. 当利用氩作为载气时, 首次观察到了较强的 C^{n+} ($n=2\sim 4$) 和 O^{m+} ($m=2\sim 3$) 离子信号. 通过测定峰分裂和数值模拟计算的方法可以确定其中 C^{2+} 、 C^{3+} 和 C^{4+} 的最可几平动能分别为 21、63 和 100 eV, O^{2+} 和 O^{3+} 的最可几平动能分别为 20 和 40 eV. 质谱峰型的分裂现象和激光延迟实验结果表明, 这些高价离子可能来源于呋喃团簇的库仑爆炸过程.

关键词: 呋喃; 库仑爆炸; 高价离子; 纳秒激光

中图分类号: O644 文献标识码: A

Generation of Multi-charged Ions in Laser-induced Ionization of Furan under Intense Nanosecond Laser Fields^{*}

Kong Xianglei, Niu Dongmei, Luo Xiaolin, Zhang Xianyi, Zhang Shudong, Kan Ruifeng, Li Haiyang^{**}

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

Abstract The photoionization of furan by an intense 25 ns Nd:YAG 532 nm laser has been studied by time-of-flight mass spectrometry. At the laser intensity of $10^{10}\sim 10^{11}$ W/cm², multi-charged ions C^{n+} ($n=2\sim 4$) and O^{m+} ($m=2\sim 3$) appeared in the mass spectra when argon was used as the carrier gas. From the peak splitting and the numerical analysis, the most probable kinetic energies of C^{2+} , C^{3+} and C^{4+} were confirmed to be 21, 63 and 100 eV respectively, and the most probable kinetic energies of O^{2+} and O^{3+} were confirmed to be 20 and 40 eV respectively. It is proposed that the multi-charged ions come from the Coulomb explosion of furan cluster ions produced by multiphoton ionization of neutral furan cluster.

Keywords Furan, Coulomb explosion, Multi-charged ions, Nanosecond laser

1 引言

呋喃分子是一个非常重要的五员杂环分子, 在生物化学、合成化学等领域起着重要的作用, 人们对呋喃分子的多光子电离及碎片化过程进行了大量的研究^[1-10]. Bosel 用四极质谱仪测量了呋喃在

370 nm 处的多光子电离谱, 观察到的主要离子信号为 C^+ 、 C_2^+ 、 $C_2H_2^+$ 、 CHO^+ 、 C_3H^+ 、 $C_3H_3^+$ 和 $C_4H_2O^+$, 实验中光场的强度为 2×10^8 W/cm²^[5]. Smith 等在 193 nm 处测量了呋喃分子的飞行时间质谱, 除观察到强的母体离子信号以外, 还观察到了 C^+ 、 CH_2^+ 、 CHO^+ 、 $C_3H_3^+$ 和 $C_4H_4^+$, 并确认母体

^{*} Project supported by the 863 Program (2001AA641040, 2002AA649010) and the National Natural Science Foundation of China (20073042).

^{**} Corresponding author, E-mail: hli@aiofm.ac.cn Received 16 April 2003; in final form 31 July 2003.

离子来源于呋喃分子的双光子电离过程^[6]. 李海洋等从理论和实验上研究了 440~460 nm 呋喃分子的多光子电离的解离通道, 在他们的实验中观察到的主要离子是 C^+ 、 C_2^+ 、 CHO^+ 、 $C_3H_3^+$, 并没有观察到母体离子^[7,8].

随着激光技术的发展, 人们开始关注在强光场条件下的光电离过程及强光场与原子、分子及团簇的相互作用^[3,4,11-15]. Tzallas 等人利用 790 nm 的飞秒激光器研究了呋喃分子的光电离质谱, 并观察到了 C^{n+} ($n=1\sim4$) 及 O^{n+} ($n=1\sim3$) 的高价离子^[3,4]. 呋喃分子在 10^{16} W/cm² 飞秒强激光场中, 分子的外层电子首先被剥夺, 由于场致电离失去更多电子并导致库仑爆炸的发生, 产生高价的高平动能 C^{n+} 、 O^{n+} . 上述实验中大都采用了扩散分子束, 即用呋喃饱和蒸汽直接进样. 但对于一些新的问题, 如惰性气体载带超声冷却呋喃分子束对电离是否有影响以及纳秒强光场下是否可以引发库仑爆炸, 尚未见报导. 我们利用 25 ns 脉冲 Nd:YAG 532 nm 的激光, 在 10^{11} W/cm² 的光场强度下, 利用飞行时间质谱对不同载气条件下呋喃的激光电离过程进行研究, 发现了较强的 C^{n+} ($n=2\sim4$) 和 O^{m+} ($m=2\sim3$) 离子信号.

2 实验方法

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. 系统由束源室、电离室、激光系统和数据采集系统组成. 束源室由机械泵和扩散泵组成的真空机组抽空, 电离室由机械泵和分子泵组成的机组抽空. 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 (放大约 10^6 倍). 实验中束源室的动态真空接近 1 mPa, 电离室的动态真空优于 0.4 mPa. 实验中采用的双级加速电场, 其中排斥极电压为 1850 V, 定义引出极电压与排斥极电压之比为 K , 可通过一个分压电路实现对 K 值的调节. 当电压比 $K=0.8$ 时, 满足空间聚焦条件. 微通道板所加的电压为 -1800 V. 实验中, 利用 Nd:YAG 激光器 (Spectron SL803) 的二倍频 (532 nm) 输出作为光源, 脉冲宽度为 25 ns, 脉冲频率为 10 Hz, 能量为 60 mJ/pulse. 激光束经一个焦距为 60 mm 的透镜聚焦, 以垂直于分子束和离子飞行的方向射入电离室, 激光偏振方

向与质谱飞行轴平行. 离子信号经 MCP 输出后, 利用示波器进行多次平均后记录. 激光聚焦后的斑点直径约为 40 μ m, 对应焦点处的功率密度为 2×10^{11} W/cm². 实验中使用的样品为市售化学纯的呋喃 (上海试剂供应站), 未做进一步的提纯.

3 实验结果与讨论

图 1a 为不加任何载气, 直接利用呋喃液体在常温下的饱和蒸汽压 (约 2.3 Pa) 脉冲进样获得的飞行时间质谱. 实验中使用静态电场, 且满足空间聚焦条件. 主要的质谱峰可以归属为 $m/e=1$ (H^+)、12 (C^+)、13 (CH^+ , $^{13}C^+$)、24 (C_2^+)、29 (CHO^+)、39 ($C_3H_3^+$). 一些较弱的峰, 其质量数分别为 14 (CH_2^+)、25 (C_2H^+)、26 ($C_2H_2^+$), 没有观察到呋喃的母体离子. 这与 Cooper 等人在 550 nm 的多光子电离质谱中观察到的离子基本相同, 表明在此种条件下离子产生的过程是多光子电离过程^[10].

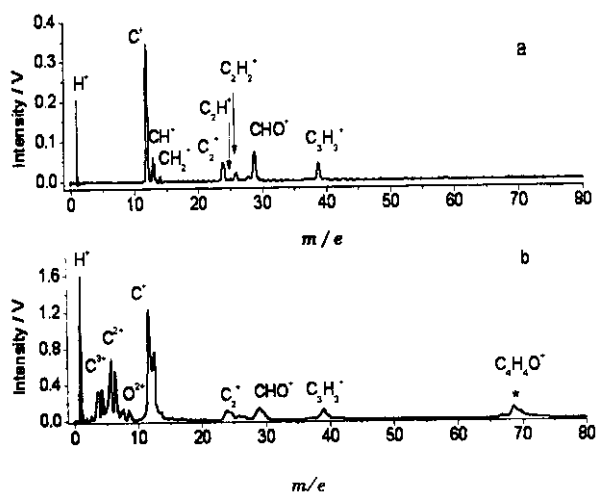


图 1 呋喃激光电离飞行时间质谱图

a. 无载气; b. Ar 载气, 气压为 0.3 MPa

Fig 1 TOF spectra of furan at the laser intensity of 2.0×10^{11} W/cm²

a. No carrier, b. Using Ar as carrier gas

and the pressure of Ar is 0.3 MPa

图 1b 则给出了利用压强为 0.3 MPa 的 Ar 气作为载气所获得的飞行时间质谱图. 其中标有“*”的质谱峰已被放大 10 倍. 可以看出, 所有离子信号增强约 3~5 倍, 而且离子的峰型明显变宽. 原来可清晰分辨的质量数为 13 (CH^+ , $^{13}C^+$)、14 (CH_2^+)、25 (C_2H^+)、26 ($C_2H_2^+$) 的离子在图中难以分辨, 并且可以观察到很弱的母体离子. 但更为显著的区别在于利用 Ar 气作为载气时, 观察到了质量数为 4、

6、8 的较强离子信号，它们可以归属为 C^{3+} 、 C^{2+} 、 O^{2+} 。需要特别指出的是这些高价离子的峰型都出现了明显的峰分裂的特征。

从图 1b 中可以看出， O^{2+} 、 C^{2+} 以及 C^{3+} 信号出现了明显的峰分裂的现象，分离开的双峰分别对应着在飞行管方向上初速度方向相反的两组离子。 C^{2+} 分裂为 125 ns， C^{3+} 峰分裂约为 143 ns， O^{2+} 峰分裂约为 140 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 $E_p^{[3]}$

$$E_p = \frac{q^2 E^2 \Delta t^2}{8m} \quad (2)$$

式中， q 为离子所带电荷数； E 为排斥极与引出极之间的电场强度，在我们实验中为 18.5 kV/m， Δt 为双峰之间时间间隔。利用上式结合实验中的有关

数据，可计算出对应的 C^{2+} 的平动能为 21 eV， C^{3+} 的平动能为 63 eV， O^{2+} 平动能为 20 eV。图 1 中 C^+ 的峰型也出现了明显的分裂，对应的 C^+ 的平动能为 8 eV。但峰形重叠使得难以对这种条件下可能存在的其他高价离子进行进一步的分析。此时通过改变电压比 K 可以改善质谱信号的分辨。图 2 给出了不同电压比条件下高价离子的质谱峰形。从图 2a 可以看出，当电压比 K 为 0.5 时，除了可以分辨出的 O^{2+} 、 C^{2+} 、 C^{3+} 外，还可清楚地发现存在着另外的两个离子，分别被标识为 O^{3+} 和 C^{4+} ，同样这两个离子也具有较大的平动能，而在图 2d 中它们分别与 C^{2+} 和 C^{3+} 发生峰形重叠而无法分辨。由此可见，对于产生时具有较大的平动能的离子，采用空间聚焦条件的电压比并不是提高分辨率的有效方法，而相反偏离空间聚焦条件时则可以提高质谱的分辨率。为进一步了解高价离子产生时的平动能分布，我们利用数值计算的方法对高价离子的峰形进行了模拟，其

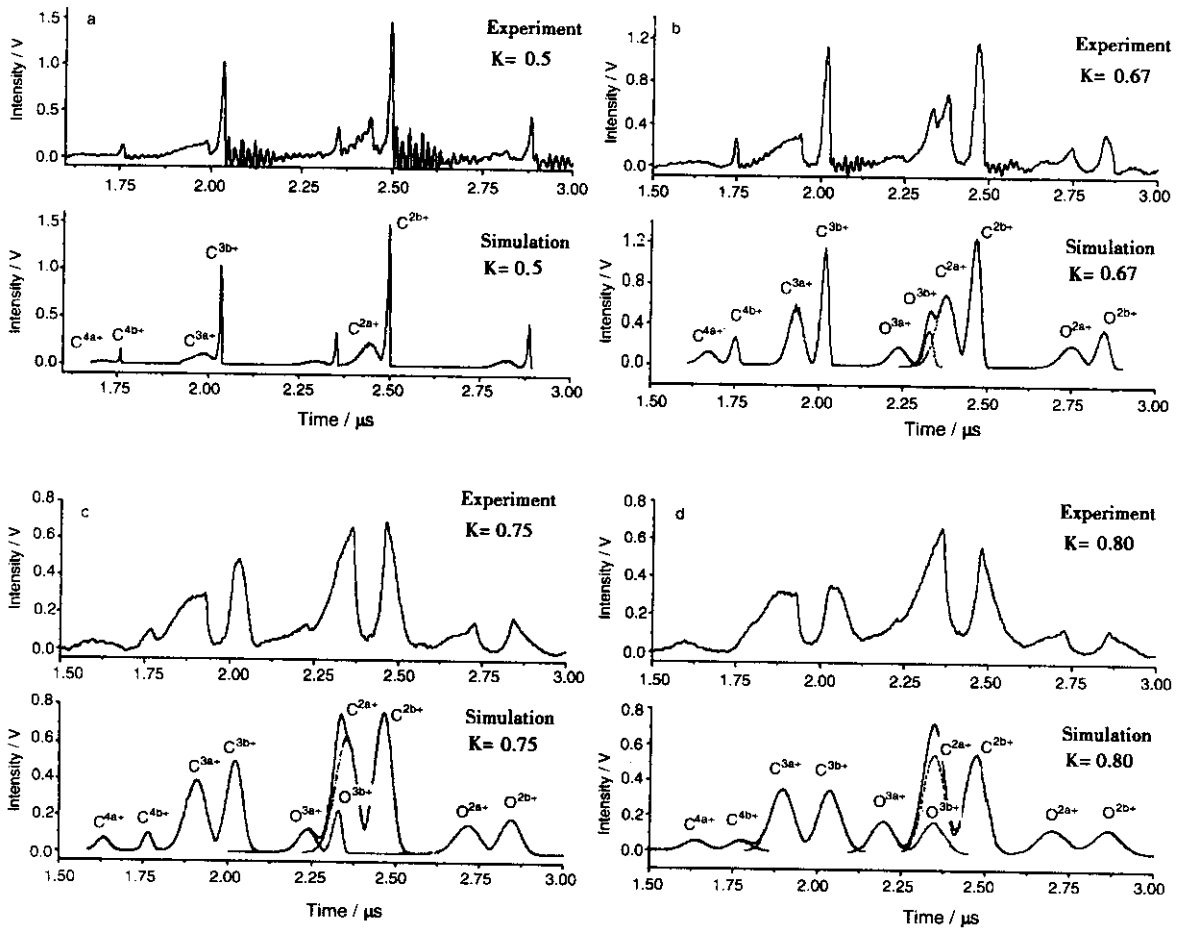


图 2 不同电压比条件下离子峰形 (Ar 载气, 压强为 0.3 MPa)

Fig. 2 The peak shapes under different K 's when using Ar as the carrier gas under the pressure of 0.3 MPa

结果亦在图 2 中. 在计算中我们假设这五种高价离子在激光的焦点区域产生, 并假设它们沿飞行轴方向的速度大小都具有高斯分布的特征. 表 1 给出了计算中设定各种离子的最可几平动能以及平动能分布的半高全宽(FWHH). 对比实验结果和数值计算的模拟结果可以看出, 计算结果与实验值有着很好的统一, 表明模型基本上是正确的. 更仔细的观察会发现, 当 K 值较大时, 对 O^{3+} 和 C^{4+} 的计算结果与实验有一定的偏差, 其原因可能是实验中产生高价离子存在多个通道, 因而使得高价离子产生时具有较为复杂的平动能分布, 而在计算中将其平动能分布假设为一个简单的高斯分布是不够准确的.

表 1 数值计算中设定的参数

Table 1 Parameters supposed in the simulation

Ion	E_p/eV	FWHH/eV
C^{4+}	100	100
C^{3+}	63	80
C^{2+}	21	40
O^{2+}	20	30
O^{3+}	40	40

单个 532 nm 的光子的能量是 2.33 eV, 呔喃分子的电离势是 8.88 eV, 呔喃的电离需要吸收 4 个光子. C^{2+} 、 C^{3+} 的电离势分别为 24.38、47.89 eV, 如果这些高价离子是多光子电离产生的, 产生平动能为 60 eV 的 C^{3+} 至少需要同时吸收近 50 个光子, 这在我们实验光强下是相当困难的. 另一方面, 在强聚焦的多光子电离实验中, 如果激光束准直得不好, 散射在电极表面的杂散光照射在电极表面, 可以通过光电效应产生光电子, 然后被加速与分子碰撞电离产生高价离子^[16,17]. 但在我们的实验中当单独用 Ar 进样时, 未能观察到任何离子, 所以高价离子的产生不可能归结为加速区产生的光电子被加速后与呔喃的碰撞电离. 同时高价离子的峰分裂现象也无法用光电子的碰撞电离来解释. Tzallas 等利用飞秒激光器, 在 4×10^{16} W/cm² 光场中观察到 C^{n+} ($n=1 \sim 4$) 和氧的高价离子 O^{n+} ($n=1 \sim 3$), 并确认这些高价离子来源于呔喃分子的库仑爆炸^[3,4]. 考虑到观察到 C^{2+} 、 C^{3+} 和 O^{3+} 出现了明显的峰分裂的特征, 与 Tzallas 等的结果很相似, 我们推测观察到的高价离子来源于库仑爆炸. Tzallas 等利用峰分裂方法得到 C^+ 、 C^{2+} 和 C^{3+} 的最可几平动能分别为 20、

60、75 eV. 通过比较可以看出, 在利用纳秒激光和飞秒激光的实验中, 离子的平动能有一定的区别, 但碳的三种离子平动能的大小关系是相同的, 都满足 $E_{C^{3+}} > E_{C^{2+}} > E_{C^+}$. 同时, 由于实验中使用的光场强度远低于 Tzallas 等在飞秒激光实验中的光场强度, 所以, 未能观察到碳和氧原子的更高价离子.

为进一步理解高价离子的来源, 我们通过改变激光相对于脉冲阀开启时间延迟, 考察了各种离子的强度随分子束中不同位置的变化. 图 3 表明了利用 Ar 作为载气时, 各种主要离子的积分强度随激光延时的变化情况. 从图 3 中可以看出, H^+ 、 C^{2+} 、 C^{3+} 和 O^{2+} 四种离子强度与延时关系是相接近的, 都出现两头弱、中间强的特点, 其中信号最强处对应的延时为 0.9~1.2 ms. 且 H^+ 、 C^{2+} 、 C^{3+} 三种离子信号的绝对积分强度也较接近. 另一方面, 虽然 CHO^+ 、 C_2^+ 、 $C_3H_3^+$ 三种离子的绝对强度较弱, 但它们与激光延时的关系是同 C^+ 一致的, 即都出现了两头强, 中间弱的特点, 其中信号最强处对应的延时为 0.45 和 1.4 ms. 各种离子的强度变化实际上反映出离子产生通道的变化. 当激光相对于脉冲进样的延时为 0.9~1.2 ms 时, 更利于呔喃库仑爆炸的发生, 更多的高价离子产生, 而对应的 C^+ 、 CHO^+ 、 C_2^+ 、 $C_3H_3^+$ 的离子强度就会变小. 而在当激光延时较小或较大时, 即对应着脉冲束的前沿和后沿, 不利于库仑爆炸的发生, 所以对应的 C^+ 、 CHO^+ 、 C_2^+ 、 $C_3H_3^+$ 的离子强度就会相对较大.

由于一般条件下原子和分子发生库仑爆炸的激光场强阈值都高于本次实验中光场强度, 所以, 实验中产生库仑爆炸不会直接来源于呔喃分子, 而有可

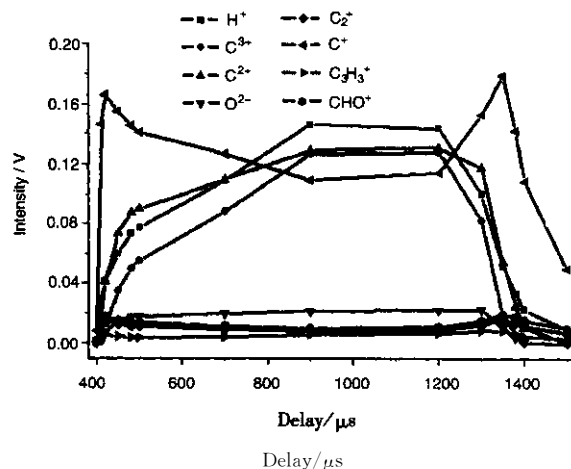


图 3 各离子信号强度与激光延时关系

Fig. 3 The relationship between the delay of laser and the intensity of ions

能来源于咪喃的团簇. 由于在实验中仍观察到了 H^+ 、 CH^+ 、 C_2^+ 、 $C_2H_2^+$ 、 CHO^+ 、 $C_3H_3^+$ 等碎片离子, 因此, 可以相信在这种条件下多光子电离过程仍是激光与咪喃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, 激光的功率密度低于焦点处的功率密度. 在这一区域, 多光子电离过程是存在并占主要的地位的. 而在对应的焦点处, 激光功率密度非常高, 中性咪喃团簇吸收多个 532 nm 光子电离为团簇离子, 这些团簇离子可以在强光场作用下发生解离, 并在解离过程中发生相邻离子场增强的场致电离, 产生咪喃团簇的高价离子. 这些高价团簇很不稳定, 会进一步发生解离, 脱去中性分子, 产生高价咪喃离子. 高价咪喃离子发生库仑爆炸, 产生高动能的 H^+ 、 C^+ 、 C^{2+} 、 C^{3+} 和 O^{2+} . 利用 Ar 作为载气时, 在分子束形成过程中, Ar 与咪喃分子碰撞, 形成了大量的咪喃团簇. 而不使用载气时, 单纯的咪喃分子并不能有效形成团簇, 所以, 观察不到高价离子的产生. 同时, 延时实验表明了脉冲进样束的前沿和后沿的咪喃团簇的含量应小于脉冲束的中间部分, 这又使得库仑爆炸的发生直接与激光和脉冲束相对时间延迟相关. 所以高价离子的产生在图 3 中出现了两端弱、中间强的特点. 为进一步证实我们的设想, 我们用 278 nm 激光双光子阈值光电离的方法, 对在超声射流的条件下 Ar 载带咪喃分子束的性质进行了研究, 发现了载气压力超过 50 kPa 后, 很容易形成强的咪喃团簇 $n=2\sim 20$.

4 结 论

我们利用 25 ns 脉冲 Nd:YAG 532 nm 的激光, 在 10^{11} W/cm² 的光场强度下, 用飞行时间质谱对不同条件下咪喃的激光电离过程进行了研究. 当利用氩作为载气时, 首次观察到了较强的 C^{n+} ($n=2\sim 4$) 和 O^{m+} ($m=2\sim 3$) 离子信号. 通过峰分裂的测定和数值模拟计算的方法可以确定其中 C^{2+} 、 C^{3+} 和 C^{4+} 的最可几平动能分别为 21、63 和 100 eV, O^{2+} 和 O^{3+} 的最可几平动能分别为 20 和 40 eV. 质谱峰型的分裂现象以及激光延迟实验结果进一步表明这些高价离子可能来源于咪喃团簇的库仑爆炸过程. 由于对纳秒光场下的咪喃库仑爆炸的实验和理论研究均未见有相关的报道, 这些新的实验结果不仅对咪喃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. 同时更进一步的实验和理论研究工作正在进

行中.

参 考 文 献

- [1] Rennie E E, Cooper L, Johnson C A F, *et al. Chem. Phys.*, 2001, **263**: 149
- [2] Rennie E E, Johnson C A F, Parker J E, *et al. Chem. Phys.*, 1998, **236**: 365
- [3] Tzallas P, Kosmidis C, Graham P, *et al. Chem. Phys. Lett.*, 2000, **332**: 236
- [4] Kosmidis C, Tzallas P, Ledingham K. W. D, *et al. J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 6950
- [5] Boesl U, Neusser H J, Schlag E W. *Chem. Phys.*, 1981, **55**: 193
- [6] Smith R S, Anselment M, Dimauro L F. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**: 4435
- [7] Li Haiyang (李海洋), Bai Jiling (白吉岭), Dai Dongxu (戴东旭), *et al. J. Chin. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1993, **6**: 510
- [8] Li Haiyang (李海洋), Bai Jiling (白吉岭), Sha Guohe (沙国河). *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 1995, **11**: 840
- [9] Zhang Bolin (张柏林), Wei Jie (魏杰), Zhang Liandi (章莲蒂), *et al. Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2000, **49**: 679
- [10] Cooper C D, Williamson A D, Miller J C, *et al. J. Chem. Phys.*, 1980, **73**: 1527
- [11] Wu C Y, Ren H Z, Liu T T, *et al. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2002, **35**: 2575
- [12] Wu Chengyin (吴成印), Xiong Yijia (熊轶嘉), Gao Zhen (高振), *et al. Chinese Science Bulletin.* (科学通报), 2000, **45**: 1141
- [13] Nakashima N, Shimizu S, Yatsushashi T, *et al. J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.*, 2000, **1**: 131
- [14] Wei Jilin (魏计林), Zhang Limin (张立敏), Yu Shuqin (俞书勤), *et al. Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2002, **51**: 42
- [15] Kong Xianglei (孔祥蕾), Luo Xiaoling (罗晓琳), Zhang Xianyi (张先焱), *et al. Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 2003, **19**: 469
- [16] Wang Li (王利), Li Haiyang (李海洋), Bai Jiling (白吉岭), *et al. Chinese Science Bulletin.* (科学通报), 1998, **43**: 1285
- [17] Wang Li (王利), Li Haiyang (李海洋), Bai Jiling (白吉岭), *et al. Chinese Science Bulletin.* (科学通报), 1998, **43**: 1730