

乙腈团簇增强的激光高价电离现象的质谱研究*

邵士勇^{1,2} 李海洋^{1,2} 罗晓琳¹ 肖雪¹ 牛冬梅¹ 温丽华¹
王宾^{1,2} 梁峰^{1,2} 侯可勇²¹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)

摘要 利用脉宽为 25 ns 的脉冲 Nd:YAG 1064 nm 激光,在 $10^{10}\sim 10^{11}$ W·cm⁻² 强度下,用飞行时间质谱对乙腈分子束激光电离过程进行了研究,发现了高价态的原子离子 N^{q+}($q=1\sim 5$) 和 C^{q+}($q=1\sim 4$)。类氮离子 N⁵⁺、C⁴⁺ 的最可几平动能分别高达 566 eV 和 427 eV。激光延时以及不同束源压力的实验结果表明,这些高价离子可能来源于乙腈团簇的库仑爆炸过程。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: 乙腈, 团簇, 库仑爆炸, 高价离子

中图分类号: O642, O657

乙腈是一种常用的化学试剂和有机溶剂,能发生典型的腈类反应,被用于制备许多典型含氮化合物,也是激光化学研究中常用的分子体系。最近吴成印等^[1]利用 800 nm、50 fs 的强激光研究了乙腈分子的光电离和解离过程,提出母体离子主要通过非共振多光子电离产生,而碎片离子是由母体离子吸收多个光子达到超激发态后解离形成的。Akiyosh 等^[2]利用 0.15 pW·cm⁻²、70 fs 的激光研究后指出,库仑爆炸过程和氢原子转移过程是相互竞争的。罗晓琳等^[3]用激光溅射-分子束方法研究了 Cu 等离子体与乙腈团簇的气相反应,考察了等离子体作用于脉冲分子束不同位置对团簇产物种类和尺寸大小的影响。王进等^[4]研究了乙腈与 Al⁺、Mg⁺ 的反应,盛六四等^[5]用同步辐射研究了乙腈团簇的真空紫外光(VUV)光电离。

然而,乙腈分子团簇的激光电离或解离研究目前报道很少。最近,我们用波长为 532 nm,脉宽为 25 ns 的激光对含碳化合物苯^[6-9]、吡喃^[10]、碘甲烷^[11]、甲醇^[12]等物质进行电离时,发现在 $10^{10}\sim 10^{11}$ W·cm⁻² 的功率密度下,可以产生高平动能的碳高价离子。为了考察高价离子的产生过程以及离子价态与分子结构的关系,本文用波长 1064 nm,脉宽 25 ns 的激光在 $10^{10}\sim 10^{11}$ W·cm⁻² 的功率密度下对乙腈分子团簇

电离过程进行了研究,观察到了价态电子全剥离的 C⁴⁺和 N⁵⁺,并在此基础上对高价离子产生的机理进行了讨论。

1 实验装置和方法

实验是在自制的飞行时间质谱仪上进行的^[6-12]。气体样品由脉冲阀(General Valve, 喷口直径 0.5 mm)喷射,经过一个 3.5 mm 的小孔进入电离-加速区。产生的离子由 2800 V 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 10⁶)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 10 Hz 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 的 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 10¹¹ W·cm⁻²。所采集的信号都经过 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乙腈(纯度 99.8%,上海试剂供应站),未做进一步提纯。

2 实验结果

2.1 不同进样方式的影响

2005-02-01 收到初稿,2005-04-29 收到修改稿。联系人:李海洋(E-mail: hli@dicp. ac. cn, hli@aiofm. ac. cn; Tel & Fax: 0411-84379517)。

*国家自然科学基金和国家 863 计划(2005AA649020)资助课题

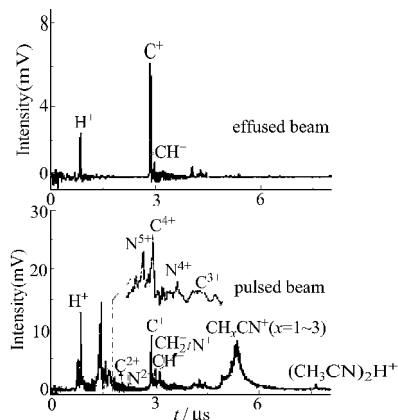


图 1 乙腈激光电离的飞行时间质谱图

Fig.1 Time-of-flight mass spectra of acetonitrile at the laser intensity of $8.3 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 1 扩散束(diffused beam)为不加任何载气, 直接利用乙腈液体在常温下的饱和蒸汽压(约 11.53 kPa)扩散连续进样获得的飞行时间质谱图. 焦点处激光的功率密度约为 $8.3 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 主要质谱峰可以归属为 H^+ 、 C^+ 和 CH^+ .

图 1 脉冲束(pulsed beam)则给出了利用压强为 0.15 MPa 的氦气载带乙腈所获得的飞行时间质谱图. 可以看出, 除离子峰型明显变宽, 母体离子信号大大增强外, 与扩散束最重要的差别是在 H^+ 和 C^+ 之间, 观察到了很强的质荷比 m/q 为 2.8、3.5、3.0、4.0 的离子信号, 它们分别归属于 N^{5+} 、 N^{4+} 、 C^{4+} 、 C^{3+} .

这些高价离子的峰型都出现了明显的分裂现象, 峰分裂是库仑爆炸的特征^[6-12]. 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朝向和背离微通道板(MCP)的前向离子和后向离子, 由于具有较高平动能的后向离子与排斥极板相碰而湮没, 同时空间电荷效应使部分后向离子在飞行过程中偏离 MCP, 因此图中所示前向离子峰强度远大于后向离子峰强度. N^{5+} 、 N^{4+} 、 C^{4+} 和 C^{3+} 对应的分裂分别约为 34、33、22 和 12 ns. 速度相反的两个离子到达探测器的时间差 Δt 满足:

$$\Delta t = \frac{2mv}{qE} \quad (1)$$

由此计算离子产生时所具有的最可几平动能 E_p ^[6-12]

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

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 $\frac{U_2}{U_1}$. 在本实验中, U_1 为 2800 V, K 为

0.5, d 为 20 mm. 利用(2)式, 可以计算出 N^{5+} 、 N^{4+} 、 C^{4+} 、 C^{3+} 的最可几平动能分别为 566、427、237、53 eV.

C 原子的价电子为 $2s^2 2p^2$, N 原子的价电子为 $2s^2 2p^3$. 外层电子全部剥离的 C^{4+} 和 N^{5+} 的出现表明实验中激光与乙腈分子之间有非常强的耦合. 由于乙腈扩散束进样没有任何高价离子的产生, 而扩散束常用以提供单体分子, 可推测这种强的能量耦合作用可能只发生在激光与脉冲分子束进样形成的乙腈团簇之间. 为了进一步研究团簇在高价离子产生中的作用, 进行了下面激光与脉冲阀的延迟实验.

2.2 脉冲束不同位置的影响

团簇的浓度和大小在脉冲束不同位置的分布不同, 通过调节激光相对于脉冲阀开启的时间延迟(以下简称激光延时), 使激光作用于脉冲束的不同位置, 考察了团簇的数量和尺寸对这一过程的影响, 得到的结果如图 2 所示. 当激光延时为 0.3 ms, 对应于激光作用于脉冲束前端时, 只有 H^+ 、 C^+ 产生, 这些离子是乙腈多光子电离的典型产物; 当延时为 0.5 ms 时, 出现高价离子; 延时为 0.75 ms 左右时, 激光作用在脉冲束中段, 高价离子的强度达到最大, 乙腈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 1.0 ms 时, 高价离子、母体离子消失, 乙腈的团簇离子也消失. 图 3 给出了高价离子的积分强度随激光延时的关系, 可以看出不同高价离子的变化趋势基本一致, 其最高强度都集中在延迟时间为 0.75 ms 附近. 增大质谱的质量数范围, 在延迟为 0.75 ms 的质谱中, 确实观察到较弱的团簇离子, 如 $(\text{CH}_3\text{CN})_n\text{H}^+$ ($n=2, 3$), 因此可以得出结论: 这些高价态的离子是因为分子束中存在团簇引起的, 激光与团簇之间有非常强的相互作用.

3 讨论与分析

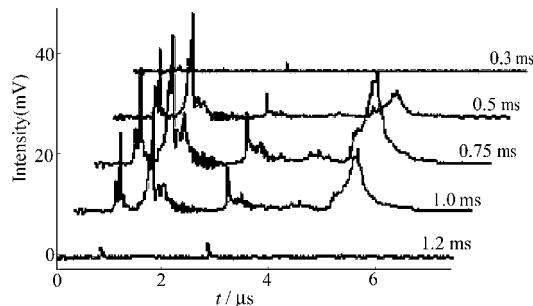


图 2 不同激光延迟下的飞行时间质谱图

Fig.2 Time-of-flight mass spectra under different laser delay times

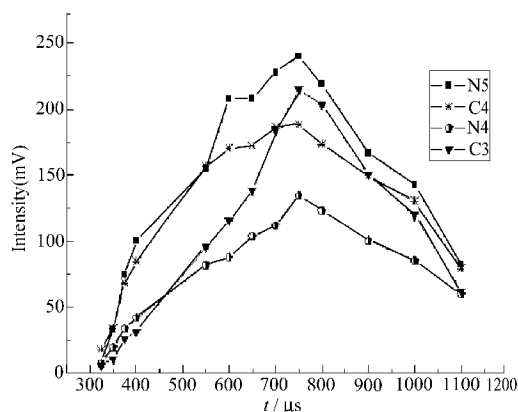


图3 不同激光延时下的谱峰强度

Fig.3 Integrated intensities of multicharged ions under different laser delay times

激光场中分子或原子的电离行为是多光子电离还是场致隧道电离,由 Keldysh 系数 $\gamma^{[13-14]}$ 来判断:

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_p}{2U_p}} \quad (3)$$

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

式中 E_p 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, λ 为激光的波长. 若 $\gamma \gg 1$, 则电离属于多光子电离过程; 若 $\gamma < 1$, 则电离以隧道电离为主. 在实验条件下, 激光的功率密度大约是 $8.3 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $U_p \approx 8.2 \times 10^{-3} \text{ eV}$, 乙腈分子的 $E_p = 12.2 \text{ eV}$, 对应的 γ 值大约是 26. 因此, 初始的电离过程以多光子电离为主. 单个 1064 nm 的光子的能量是 1.165 eV, 电离 N 原子至 N^{5+} 需要的能量为 267 eV, 产生平均能为 566 eV 的 N^{5+} 至少需要吸收 715 个 1064 nm 的光子, 考虑到电离区域内空间电荷效应本身也可导致离子平均动能的上升, 吸收光子数会比 715 小一些, 在 $10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光强下, 这对于乙腈分子来说是不可能的. 但是由于团簇的存在, 激光与电离后的团簇之间产生强耦合-激光逆韧致吸收 (IB)^[2], 却有可能吸收如此多的光子, 产生这些高价离子. 下面详细讨论团簇增强高价电离过程的机理.

多光子电离是激光与乙腈团簇作用中的“点火器”, 中性乙腈团簇通过多光子电离吸收 11 个光子而被电离. 当团簇内部的乙腈被电离时, 其产生的电子可以因为团簇的“笼子效应”而被囚禁在其内部, 这些电子在与中性分子和离子的碰撞中, 通过 IB 机制逐步吸收激光能量被加速; 当电子被加速至具有

足够能量时, 可能与分子、离子发生碰撞电离出更多的电子, 同时形成高价态的分子离子; 产生的电子重复加速-电离这一过程, 以致分子离子中 C、N 的所有价电子均被剥离, 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剥离碎片离子 C^{4+} 和 N^{5+} . 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^[9, 14]

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

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, $\Delta E \approx 2U_p$.

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

上式中 N_{neutral} 为团簇中乙腈分子的数密度; σ 为电子与中性乙腈分子的动量转移碰撞截面^[9, 14]. 若不计团簇的膨胀作用, N_{neutral} 可由乙腈的液体密度来估计, 约为 $1 \times 10^{22} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, σ 约为 10^{-16} cm^2 . 根据上面的公式和参数, 可以计算出能量为 1 eV 时, ν_{en} 为 $6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; 能量为 15 eV 时, ν_{en} 可达到 $6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. 可见把电子加速到足够发生碰撞电离, 仅需要几十皮秒, 小于激光脉宽的 1%.

当团簇内部分子被电离后, 电子-离子碰撞成为 IB 的重要部分. 电子-离子碰撞频率 ν_{ei} 可由式(7)来计算^[14],

$$\begin{aligned} \nu_{ei} &= \frac{4\sqrt{2} \pi N_e e^4 \langle q^2 \rangle}{3(4\pi\epsilon_0)^2 m_e^{1/2} (kT_e)^{3/2} \langle q \rangle} \overline{\ln \Lambda} \\ &= 2.9 \times 10^{-6} \frac{N_e \langle q \rangle}{T_e^{3/2}} \overline{\ln \Lambda} \end{aligned} \quad (7)$$

式中 T_e 为电子温度; N_e 为电子浓度; $\overline{\ln \Lambda}$ 被称为库仑对数, 可取 1 至 10 中的某值. 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 13 eV, 可得 N_e 为 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ν_{ei} 约为 $1 \times 10^{14} \text{ Hz}$.

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 $1000 \text{ eV} \cdot \text{ns}^{-1}$, 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地产生, 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.

4 结论

利用飞行时间质谱对乙腈分子束的强激光电离

过程进行了研究,发现团簇增强的激光电离现象,如产生高平动能的类氦离子 C^{4+} 和 N^{5+} . 团簇增强的高价电离的微观机制主要在于团簇内部多光子电离产生的电子通过逆韧致吸收被激光场加热,然后引起“雪崩式”碰撞电离,逐步电离出高价分子离子,随后发生库仑爆炸产生高平动能高剥离态的原子离子.

References

- 1 Wu, C. Y.; Xiong, Y. J.; Gao, Z.; Kong, F. A. *Chinese Science Bulletin*, **2000**, **45**(11): 1141 [吴成印, 熊铁嘉, 高 振, 孔繁放. 科学通报(*Kexue Tongbao*), **2000**, **45**(11): 1141]
- 2 Akiyosh, H.; Hirokazu, H.; Kaoru, Y. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2004**, **141**: 195
- 3 Luo, X. L.; Niu, D. M.; Pei, K. M.; Zhang, S. D.; Li, H. Y. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2004**, **17**(6): 660 [罗晓琳, 牛冬梅, 裴克梅, 张树东, 李海洋. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*), **2004**, **17**(6): 660]
- 4 Wang, J.; Wang, J.; Gao, H.; Zhang, Y. W.; Sheng, L. S. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2002**, **15**(5): 331 [王 进, 王 娟, 高 辉, 张允武, 盛六四. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*), **2002**, **15**(5): 331]
- 5 Sheng, L. S.; Qi, F.; Luo, Z. Y.; Gao, H.; Zhang, Y. W. *Chemical Journal of Chinese University*, **1995**, **16**(11): 1752 [盛六四, 齐 飞, 罗志勇, 高 辉, 张允武. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1995**, **16**(11): 1752]
- 6 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. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**(5): 469 [孔祥蕾, 罗晓琳, 张先益, 牛冬梅, 张树东, 阚瑞峰, 裴克梅, 李益民, 刘 颖, 李海洋. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**: 496]
- 7 Niu, D. M.; Liang, F.; Luo, X. L.; Wen, L. H.; Zhang, X. X.; Li, H. Y. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2004**, **17**(4): 375 [牛冬梅, 梁 峰, 罗晓琳, 温丽华, 张西威, 李海洋. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*), **2004**, **17**(4): 375]
- 8 Kong, X. L.; Luo, X. L.; Niu, D. M.; Li, H. Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **388**: 139
- 9 Niu, D. M.; Li, H. Y.; Liang, F.; Wen, L. H.; Luo, X. L.; Wang, B.; Hou, K. Y.; Zhang, X. X. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **403**: 218
- 10 Luo, X. L.; Niu, D. M.; Kong, X. L.; Wen, L. H.; Liang, F.; Pei, K. M.; Wang, B.; Li, H. Y. *Chem. Phys.*, **2005**, **310**: 17
- 11 Kong, X. L.; Niu, D. M.; Luo, X. L.; Zhang, X. Y.; Zhang, S. D.; Kan, R. F.; Li, H. Y. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2004**, **17**(5): 513 [孔祥蕾, 牛冬梅, 罗晓琳, 张先益, 张树东, 阚瑞峰, 李海洋. 化学物理学报(*Huaxue Wuli Xuebao*), **2004**, **17**(5): 513]
- 12 Kong, X. L.; Luo, X. L.; Niu, D. M.; Zhang, X. Y.; Kan, R. F.; Li, H. Y. *Acta Physica Sinica*, **2004**, **53**(5): 1340 [孔祥蕾, 罗晓琳, 牛冬梅, 张先益, 阚瑞峰, 李海洋. 物理学报(*Wuli Xuebao*), **2004**, **53**(5): 1340]
- 13 Keldysh, L. V. *Sov. Phys. JETP*, **1965**, **20**: 1307
- 14 Krainov, V. P.; Smirnov, M. B. *Phys. Report*, **2002**, **370**: 237

Cluster-assistant Multiply Ionization of Acetonitrile by Nanosecond Laser*

SHAO, Shi-Yong^{1,2} LI, Hai-Yang^{1,2} LUO, Xiao-Lin¹ XIAO, Xue¹ NIU, Dong-Mei¹ WEN, Li-Hua¹
WANG, Bin^{1,2} LIANG, Feng^{1,2} HOU, Ke-Yong²

(¹Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031; ²Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The photoionization of acetonitrile seeded in helium is studied by time-of-flight mass spectrometry using a 25 ns, 1064 nm Nd:YAG laser with intensity near $10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Multiply charged ions of N^{q+} ($q=1\sim 5$) and C^{q+} ($q=1\sim 4$) with hundreds of eV have been observed under laser beam irradiation with the densest portion of the pulsed molecular beam. An electron re-scattering and re-colliding ionization model is proposed to explain the generation of those multiply charged clusters under such low laser intensity.

Keywords: Acetonitrile, Cluster, Coulomb explosion, Multiply charged ion