

文章编号: 1000-0364(2003)04-0441-05

纳秒强光场下碘甲烷的 激光电离中高价离子产生研究*

孔祥蕾, 牛冬梅, 张先焱, 罗晓琳, 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 纳秒脉冲 Nd-YAG 532 nm 的激光, 在 $10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ 的光场强度下, 用飞行时间质谱对不同载气条件下碘甲烷的激光电离过程进行了研究。当利用氩作为载气时, 除观察到 H^+ , C^+ , CH^+ , CH_3^+ , I^+ , CH_3I^+ 等离子外, 还观察到很强的 C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 离子信号。这些高价离子的最可几平动能分别为 55.5 eV, 9.5 eV 和 27 eV。质谱峰形的分裂现象以及不同载气的实验结果表明这些高价离子可能来源于碘甲烷团簇的库仑爆炸过程。

关键词: 碘甲烷; 纳秒激光; 高价离子; 库仑爆炸

中图分类号: O644 **文献标识码:** A

1 引言

碘甲烷分子是 C_{3v} 对称性的代表性分子, 近十年来人们对其光电离解离过程进行了大量的实验和理论研究^[1~12]。Berstein 等在 266~307 nm 区域, 证实了单光子激发到 A 带后, CH_3I 主要离解成为中性碎片 I 和 CH_3 , 但他们并没有发现母体离子信号^[1]。Bobin 等在 530~710 nm 及其倍频波段对 CH_3I 分子的多光子电离进行了广泛的分析^[2]。刘颂豪等利用 308 nm 激光研究了碘甲烷的光电离, 观察到了 CH_3^+ , I^+ 和 CH_3I^+ , 并说明了同时存在两种通道产生碎片离子, 即母体分子解离中性碎片的电离和母体离子的解离^[3]。Dobber 等结合共振多光子电离和光电子能谱的方法, 在纳秒和皮秒的脉冲激光场下研究了碘甲烷分子的里德堡态^[4]。另一方面, 强激光场与原子、分子及团簇的相互作用以及产生的一些新的现象近年来已成为人们研究的热点^[9~14]。Castleman 等则研究了波长为 795 nm 和 397 nm 时飞秒强光场与 CH_3I 分子的相互作用, 其光场强度约为 $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ 。

利用反射式飞行时间质谱, 他们观察到了 C^{n+} ($n=1-4$) 和碘的高价离子 I^{n+} ($n=1-15$), 并确认这些高价离子来源于库仑爆炸过程^[10~12]。但利用纳秒激光, 在强度为 $10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ 左右的光场中对碘甲烷分子的光电离的有关报道并不多见。同时对于一些新的问题如: 惰性气体载带超声冷却碘甲烷分子束对电离的影响以及纳秒强光场下是否可以引发库仑爆炸, 尚未见文献报导。

2 实验装置

我们利用纳秒级的激光, 利用飞行时间质谱对不同条件下碘甲烷的激光电离过程进行了研究并发现了高价态的原子离子。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

* 收稿日期: 2003-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (批准号: 20073042)

作者简介: 孔祥蕾 (1974-), 男, 安徽广德人, 中国科学院安徽光机所助理研究员, 博士, 主要研究方向为原子与分子物理、激光化学等。

** 通讯联系人, hli@aiofm.ac.cn。

空接近 10^{-3} Pa, 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, 微通道板所加的电压为 -1800 V。双级加速可分别利用静态高压电场或脉冲高压电场来实现。在使用静电场时, 总加速电压为 1850 V。在使用脉冲电场时, 脉冲高压电源(上海原子核所生产)的峰值电压为 1000 V, 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。实验中, 使用的 YAG 激光器(Spectron 803)的输出激光脉冲的脉宽为 25 ns, 波长为 532 nm。激光能量的大小可通过调节振荡级和放大级的电压来调节, 实验中激光能量为 60 mJ/pulse。脉冲频率在 $1 \sim 30$ Hz 间可调, 实验中使用的频率为 10 Hz。激光束经一个焦距为 60 mm 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为 40 微米左右, 焦点处的功率密度约为 2×10^{11} W/cm²。实验中使用的样品为市售分析纯的碘甲烷(纯度 $> 98.0\%$, 上海试剂供应站), 未做进一步的提纯。

3 实验结果与讨论

图 1 是在静态电场的条件下, 直接利用碘甲烷的饱和蒸汽压力以及利用 0.2 MPa 的 Ar 作为载气, 用能量为 60 mJ/pulse 的 532 nm 激光电离得到飞行时间质谱图。直接利用饱和蒸汽压进样时, 观察到主要离子为 H^+ , C^+ , CH^+ , CH_3^+ , I^+ 。以及较

弱的 CH_2^+ , C_2^+ , $C_2H_2^+$ 和母体离子 CH_3I^+ 信号。当用 0.2 MPa 的 Ar 作为载气时, 我们发现所有离子信号都明显增强, 同时观察到了较强的 I^{2+} , I^{3+} 以及 C^{2+} 信号, 并观察到了较弱的 $CH_3(CH_3I)^+$ 信号。据我们所知, 这是在 10^{11} W/cm² 光场强度条件下碘甲烷光电离产生 I^{2+} , I^{3+} 和 C^{2+} 离子的首次报道。

从图 1(b) 中可以看出, I^{2+} 以及 I^{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。 I^{2+} 分裂为 270 ns, I^{3+} 离子峰分裂约 304 ns, 利用公式(1)可计算出离子产生时所具有的最可几动能 $E^{[12]}$ 。

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

式中, m 为离子的质量, d 为离子所带电荷数, U_1 和 U_2 分别为排斥极与引出极之间的电压, K 为对应的电压比, 在上面的实验中 U_1 为 1850 V, K 满足空间聚焦条件, 其值为 0.8 。 d 为排斥极与引出极之间的空间距离, 大小为 0.2 cm。 Δt 为双峰之间时间间隔。利用上式并结合实验中的有关数据, 可计算出对应的 I^{2+} 的最可几动能为 9.5 eV, I^{3+} 的最可几动能为 27 eV。同样观察到 C^{2+} 的峰型也出现了明显的峰分裂的现象, 但其峰型更为复杂,

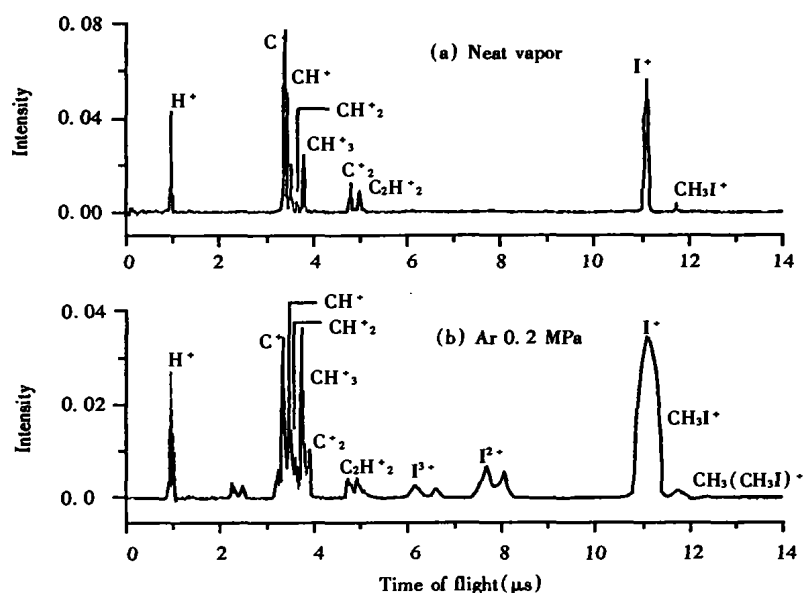


图 1 碘甲烷激光电离飞行时间质谱图

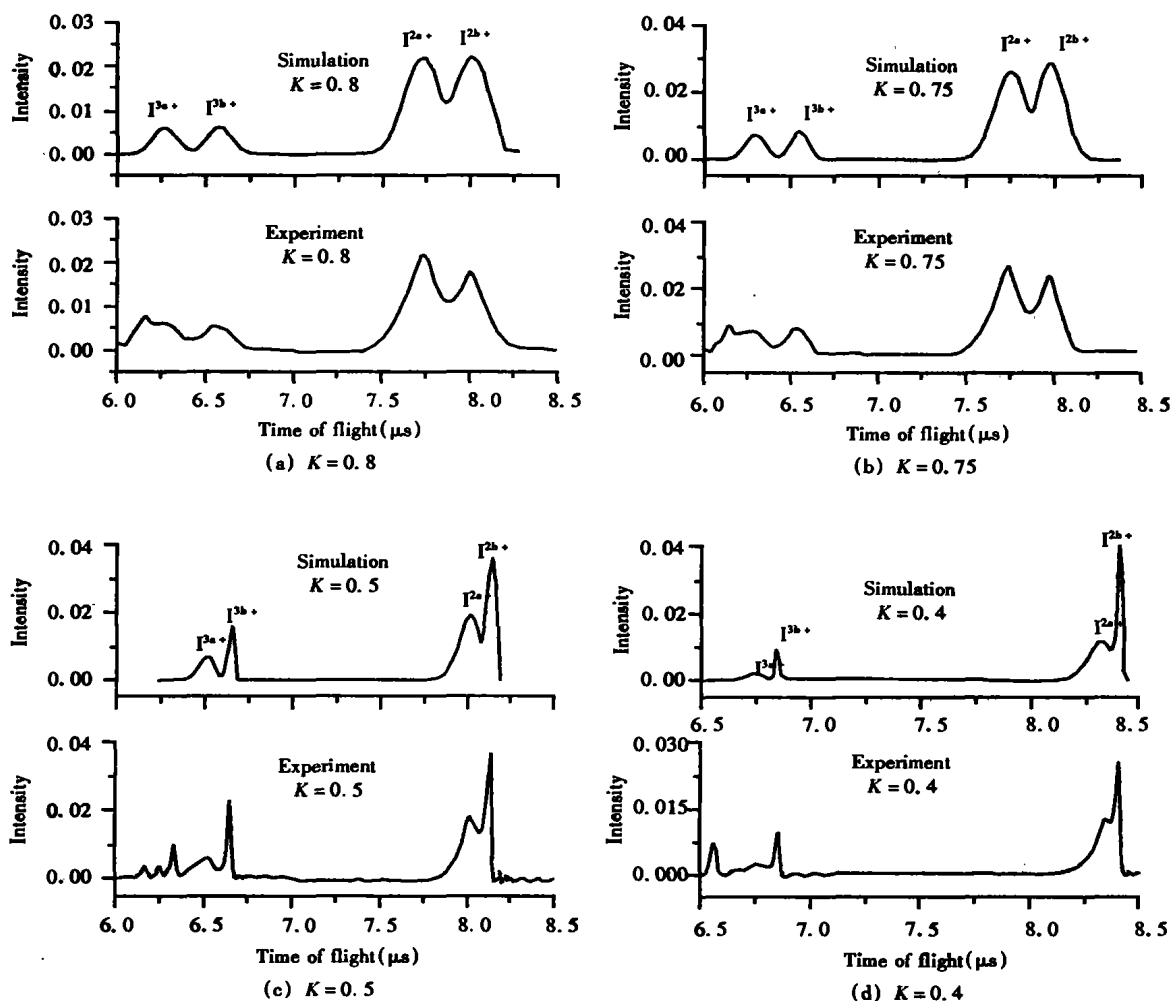


图 2 不同电压比条件下离子峰形, Ar 载气, 压强为 0.2 MPa

表明 C^{2+} 的产生存在着多个产生通道。 C^{2+} 对应两个峰的平均间距为 200 ns, 对应的最可几平动能 $E_p = 55.5$ eV。

为进一步地了解高价碘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碘离子在不同电压比的条件下的峰形进行了模拟。图 2 给出了不同电压比条件下实验和模拟计算的结果。我们假设高价离子在激光的焦点区域近似均匀产生, 且它们的平动能分布具有高斯分布的特征, I^{2+} , I^{3+} 的最可几平动能分别 9.5 eV 和 27 eV, 且平动能分布的半高全宽 (FWHM) 均为 30 eV。考虑到 I^{3+} 与其他离子存在的峰形重叠的现象, 可以看出实验结果与模拟计算的结果有着很好的一致, 表明模拟计算基于的简单模型是基本正确的。但较为仔细的观察会发现出计算与实验结果存在的区别, 即在离子峰形中对应“后向运动的离子”的信号强度的实验值都小于模拟的结果, 表明“后向离子”和

“前向离子”在实验中得到的强度关系是非对称的。这种现象在利用飞秒激光研究一些小分子的光电离的实验中也多次观察到^[11]。其原因是由于“后向离子”比“前向离子”多经历了一个回转的过程, 而在此过程中, 由于离子本身的速度以及与中性分子束的碰撞会使得“后向离子”的强度有一定的损失。另外, 从图(a)可以看出, 当电压比为 0.8 时, I^{3+} 与其他离子存在着峰形重叠的现象, 而电压比减小为 0.5 时, 这种峰形重叠的现象基本消除。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。

碘甲烷的电离势是 9.45 eV, 一个 532 nm 的光子的能量是 2.33 eV, C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 的电离势分别为 24.38 eV, 21.40 eV 和 32.20 eV。如果这些高价离子是多光子电离产生的, 产生平动能为 50

eV 的 C^{2+} 离子至少需要吸收 40 个的光子,这在实验条件下是很困难的。为进一步判断高价离子的产生是否为散射激光在引出极产生的光电子被加速后与碘甲烷的碰撞电离,我们又对脉冲电场进行了延迟实验,结果表明即使脉冲电场相对激光有 200 ns 的延迟,高价离子仍有较强的信号。即高价离子的产生不会来源于散射激光产生的电子在被加速后与碘甲烷分子或离子的碰撞电离。这是因为电子的速度很大,在 200 ns 的延迟后就会飞离加速场,而无法再与碘甲烷发生碰撞电离。且单独用 He、N₂ 或 Ar 进样时,未能观察到任何离子,所以 C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 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碘甲烷的碰撞电离^[5,6]。Castleman 等利用飞秒激光器,在 10^{15} W cm⁻² 光场中观察到 C^{n+} ($n = 1 - 4$) 和碘的高价离子 I^{n+} ($n = 1 - 15$), 并确认这些高价离子来源于 CH₃I 团簇分子的库仑爆炸中^[10-12]。Castleman 等在波长为 795 nm 的飞秒激光电离的实验中利用峰分裂的方法测出的 C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 离子最可几平动能分别为 201 eV, 26.3 eV 和 101 eV; 而利用波长为 397 nm 的飞秒激光得到三种离子的最可几平动能分别为 431 eV, 112 eV 和 334 eV。通过与飞秒激光的实验结果比较可看出,除 I^{2+} 的最可几平动能与 795 nm 飞秒激光实验报道的结果较接近外,其它的相差较多。但三种离子的平动能的大小关系是相同的,都满足 $E_{C^{2+}} > E_{I^{2+}} > E_{I^{3+}}$ 。因为观察到 C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 离子出现了明显的峰分裂的特征以及具有较大的平动能,与 Castleman 结果很相似,我们推测高价离子来源于碘甲烷团簇或与 Ar 的混合团簇的库仑爆炸。同时由于实验中使用的激光强度远低于 Castleman 等在实验中的激光强度,所以得到的平动能小于对应值,且未能观察到碳和碘原子的更高价离子。

由于在实验中仍然观察到了 H^+ , CH^+ , C_2^+ , $C_2H_2^+$ 等离子,因此可以相信在这种条件下多光子电离过程仍是激光与碘甲烷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,中性碘甲烷团簇吸收多个 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

碘甲烷团簇的高价离子。这些高价团簇很不稳定,会进一步发生解离,脱去中性分子,产生高价碘甲烷离子。高价碘甲烷离子发生库仑爆炸,产生高平动能的 H^+ , C^+ , C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 离子。利用 Ar 作为载气时,在分子束形成过程中,Ar 与碘甲烷分子进行弹性碰撞,形成了大量的碘甲烷团簇。而不使用载气时,单纯的碘甲烷分子并不能有效形成碘甲烷团簇,所以观察不到高价离子的产生。我们在其他条件相同时,又分别选用 0.2 MPa 的 N₂ 和 He 作为载气,进行了实验研究,结果如图 3 所示。

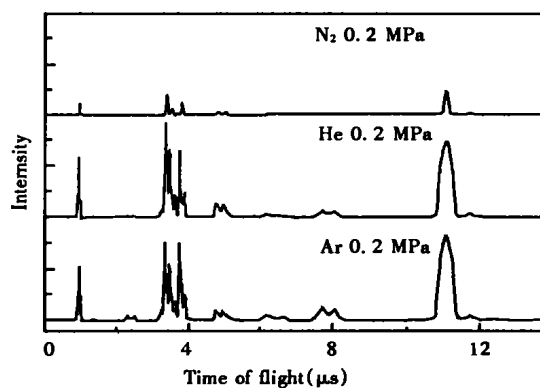


图 3 使用不同载气时碘甲烷的质谱图

从图 3 可以看出,在利用 He 作为载气时,尽管 I^+ , C_2^+ , H^+ 的强度未发现明显变化,但 C^+ 和 CH_3^+ 的相对强度关系发生了变化,同时 I^{2+} , I^{3+} 和 C^{2+} 的强度则低于利用 Ar 作为载气时结果。在利用氮气作为载气时,离子信号变得较弱,同时基本观察不到高价离子,离子峰的大小和分布与直接利用碘甲烷的饱和蒸汽压进样时的实验结果相似。Castleman 等利用 He 作为载气,在 10^{15} W cm⁻² 光场中观察到 C^{n+} ($n = 1, 2, 3, 4$) 和碘的高价离子 I^{n+} ($n = 1 - 7$), 其观察到的离子的最高价数及高价离子的数量亦低于或小于利用 Ar 作为载气时结果,但他们并未提及利用 N₂ 作为载气时的实验结果。不同载气条件下碘甲烷的实验结果表明高价离子产生应与碘甲烷团簇的产生有密切的关系,而不是直接来源于碘甲烷分子的库仑爆炸,同时碘甲烷团簇的产生又与载气的种类、压力等密切相关。

4 小结

本文中,我们利用 25 纳秒脉冲 Nd-YAG 532 nm 的激光,在 10^{11} W cm⁻² 的光场强度下,用飞行时间质谱对不同载气条件下碘甲烷的激光电离过

程进行了研究。当利用氩作为载气时,除观察到 H^+ , C^+ , CH^+ , CH_3^+ , I^+ , CH_3I^+ 等离子外,还首次在这种条件下观察到很强的 C^{2+} , I^{2+} 和 I^{3+} 离子信号。这些高价离子都有很高的平动能,其中 C^{2+} 的最可几平动能为 55.5 eV, I^{2+} 和 I^{3+} 的平动能分别为 9.5 eV 和 27 eV。质谱峰形的分裂现象以及脉冲电场的延迟实验和不同载气的实验结果表明这些高价离子可能来源于碘甲烷团簇的库仑爆炸过程。由于对纳秒光场下的库仑爆炸的实验和理论研究均未见有相关的报道,这些新的实验结果对于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] Jiang Y, Giorgi-arnazzi M R, Bernstein R B. Concurrent photodissociation and multiphoton ionization processes in CH_3I from 266-307 nm[J]. Chem. Phys., 1986, 106: 171~178.
- [2] Gedanken A, Robin M B, Yafet Y. The methyl iodide multiphoton ionization spectrum with intermedia resonance in the Ab and region[J]. J. Chem. Phys., 1982, 76(10):4 798~4 808.
- [3] 韩景诚,关一夫,刘颂豪. CH_3I 分子多光子电离和碎裂的机理[J]. 光学学报,1986,6(7):655~659.
- [4] Dobber M R, Burma W J, Lange C A. Resonance enhanced multiphoton ionization photoelectron spectroscopy on nanosecond and picosecond time scales of Rydberg states of methyl iodide[J]. J. Chem. Phys., 1993, 99(2):836~853.
- [5] Fairbrother D H, Briggman K A, Weitz E, *et al.* Ultraviolet photodissociation dynamics of methyl iodide at 333 nm[J]. J. Chem. Phys., 1994, 101(5):3 787~3 791.
- [6] 章莲芳,张冰,方黎,等. CH_3I 分子在 440~510 nm 激光作用下的多光子电离研究[J]. 物理学报,1998, 47(9):1 465~1 469.
- [7] Zhang B, Wang X, Lou N, *et al.* Mass resolved MPI spectra of methyl iodide in the 430~490 nm region[J]. Spectrochimica Acta Part, 2001, A57:1 759~1 765.
- [8] Choi Y K, Koo Y M, Jung K W. Multiphoton ionization and fragmentation processes of methyl iodide clusters at 266 and 355 nm[J]. J. Photochemistry and photobiology A:Chemistry, 1999, 127:1~5.
- [9] 郭锐,赵新生. 碘甲烷在强激光脉冲作用下的光解及其控制[J]. 化学物理学报,1998, 11(1):47~51.
- [10] Poth L, Zhong Q, Ford J V, *et al.* Charge stripping effects from highly charged iodide ions formed from Coulomb explosion of CH_3I clusters[J]. Chem. Phys., 1998, 239:309~315.
- [11] Ford J V, Zhong Q, Potn L, *et al.* Femtosecond laser interactions with methyl iodide clusters. I. Coulomb explosion at 795 nm[J]. J. Chem. Phys., 1999, 110(13):6 257~6 267.
- [12] Ford J V, Potn L, Zhong Q, *et al.* Femtosecond laser interactions with methyl iodide clusters. II. Coulomb explosion at 397 nm[J]. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1999, 192:327~345.
- [13] Wu C Y, Ren H Z, Liu T T, *et al.* laser-induced dissociation and explosion of methane and methanol[J]. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2002, 35: 2 575~2 582.
- [14] 吴成印,熊秩嘉,高振,等. 飞秒强激光场下乙晴分子的电离和解离[J]. 科学通报,2000, 45(11):1 141~1 144.
- [15] 王利,李海洋,白吉岭,等. 光发射电子与原子分子高 Rydberg 态的产生[J]. 科学通报,1998, 43(12)P:1 285~1 288.
- [16] 王利,李海洋,白吉岭,等. 高价离子的产生-光发射电子碰撞电离[J]. 科学通报,1998, 43(16):1 730~1 736.

Generation of multi-charge ions in laser-induced ionization of methyl iodide under intense nanosecond laser fields*

KONG Xiang-lei, NIU Dong-mei, ZHANG Xian-yi, ZHANG Shu-dong, KAI Rui-feng, LI Hai-yang**

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 23001, P. R. China)

Abstract: The photoionization of methyl iodide seeded in He, N_2 , Ar gases by a intense 25 ns Nd-YAG 532 nm laser has been studied by time-of-flight mass spectrometry. At the laser intensity about $10^{10} \sim 10^{11} W cm^{-2}$. multi-charged ions C^{2+} , I^{2+} and I^{3+} appeared in the mass spectra when Ar or He was used as carrier gas. From the peak splitting, the most probable kinetic energies of C^{2+} , I^{3+} and I^{3+} are calculated to be 55.5 eV, 9.5 eV and 27 eV respectively. From the results under different conditions, it is proposed that the multi-charge ions are come from the coulomb explosion of methyl iodide cluster ions.

Keywords: Methyl iodide; Nanosecond laser; Multi-charge ions; Coulomb explosion

* The Project supported by NSF (20073042)

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: hli@aiofm. ac. cn.