

文章编号: 0253-2239(2009)06-1577-05

激光辐照 C_{60} 分子中光束发散度对产物分布的影响

钱东斌^{1,2} 马新文^{1,2} 张大成^{1,2} 祖凯玲^{1,2} 刘惠萍^{1,2} 汶伟强^{1,2}

(¹中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000; ²中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 利用焦距为 300 mm 和 1500 mm 的透镜对纳秒激光束进行聚焦, 产生了在空间发散度上具有较大差别的两激光束, 采用飞行时间质谱计分别测量了两光束诱导 C_{60} 分子电离和碎裂时的离子产物分布随激光通量的变化特征。实验结果表明, 激光束的空间发散度越大, 轻碎片离子 C_n^+ ($n < 25$) 的总产额、 C_{60} 分子的碎裂程度以及延迟电离产额随激光通量的变化趋势就越快, 延迟电离成分占总电离成分的百分比就越高。该实验结果可用多光子吸收的内能分布理论给予合理解释。

关键词 光束发散度; 飞行时间质谱计; 内能分布; 延迟电离

中图分类号 O561 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092906.1577

Effect of Light Beam Divergence on Ionic Fragments Distributions of C_{60} Irradiated by Nanosecond Laser

Qian Dongbin^{1,2} Ma Xinwen^{1,2} Zhang Dacheng^{1,2} Zu Kailing^{1,2}
Liu Huiping^{1,2} Wen Weiqiang^{1,2}

(¹Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)
(²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Two laser beams with different divergences are obtained using 300 mm and 1500 mm lens. The ionic fragments distributions of the two laser beams are measured by a time-of-flight mass spectrometer. The results show that with the increasing divergence of laser beam, the fragmentation degree of C_{60} , the yield of delayed ionization of C_{60} and the total yield of the ionic fragment C_n^+ ($n < 25$) have steeper change depending on fluences. In addition, the yield of delayed ionization has a larger proportion than direct ionization. The experimental results are in reasonable agreement with the latest prediction by multiple photon absorption theory.

Key words divergence of laser beam; time-of-flight mass spectrometer; energy distribution; delayed ionization

1 引 言

富勒烯分子被发现后^[1], 研究人员对纳秒激光诱导 C_{60} 分子电离和碎裂时的离子产物分布随激光通量和波长的变化规律进行了较系统地研究^[2,3]。处于激发态的 C_{60} 分子在衰变过程中, 哪些衰变通道占主导地位, 取决于 C_{60} 分子内部沉积了多少能量。因此, C_{60} 分子的内能分布对衰变产物的分布特征具有重要的影响。

一直以来人们把激光束简化为均匀束, 认为 C_{60}

分子在激光束中吸收的光子能量遵循泊松分布^[4,5]。但是, 在一些富勒烯阴离子^[6]和阳离子^[7]的衰变实验中, 发现它们的衰变率并不是指数衰减形式, 而是遵循着 $1/t$ 或者 $1/t^p$ ($p < 1$) 的衰变规律, 该实验结果无法采用以上内能分布给予合理解释。直到 2004 年 Mehlig 等^[8]把分子束和激光束的具体空间分布^[9]考虑进去, 理论计算了分子被激光束辐照时吸收的光子数目分布, 结果发现分子吸收的光子数目分布远比泊松分布要宽, 并且与激光束的空

收稿日期: 2008-06-16; 收到修改稿日期: 2008-11-15

基金项目: “西部之光”人才培养计划西部博士科研启动项目资助课题。

作者简介: 钱东斌 (1979—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事激光与原子、分子以及团簇相互作用研究。

E-mail: qiandb@impcas.ac.cn

间发散度密切相关。因此,过去在不强调激光束空间发散度的情况下,讨论 C_{60} 分子的衰变产物分布随激光通量和波长的变化规律是不充分的。特别是,通过衰变产物的分布获得可表征 C_{60} 分子电离和碎裂动力学的物理参数(如解离能)^[10]时,为确保得到精确实验结果,实验探索激光束空间发散度对衰变产物分布的影响显得更为必要。

本文利用焦距为 300 mm 和 1500 mm 的透镜对纳秒激光束进行聚焦,产生了在空间发散度上具有较大差别的两种激光束,采用飞行时间质谱计分别测量了两激光束诱导气相 C_{60} 分子电离和碎裂时的离子产物分布随激光通量的变化特征,并作了对比性分析。采用 Mehlig 等发展的多光子吸收实验中的内能分布理论能够对实验结果给予合理解释。

2 实验设备

采用的实验装置在其它工作中已作了详细描述^[11],在此仅作简要介绍。主要包括飞行时间质谱计(TOFMS)、产生 C_{60} 分子束的分子炉和实现质谱采集的数字示波器。纯度为 99.5% 的 C_{60} 分子束由电阻加热式分子炉加热到 800 K 产生,通过三个限束孔准直后 C_{60} 分子束在作用区处的直径小于 3 mm。利用焦距为 300 mm 和 1500 mm 的透镜分别对 Nd:YAG 激光器的二次倍频激光束(532 nm, 7 ns)进行聚焦,产生了在空间发散度上相差 25 倍的两激光束。分别采用两激光束辐照 C_{60} 分子蒸气。产生的离子被垂直于激光束和分子靶束所在平面方向的静电场引出作用区,并经过加速后进入无场漂

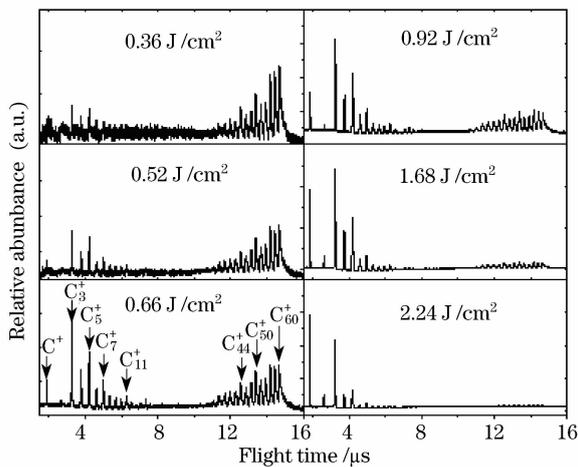


图1 气相 C_{60} 分子在焦距为 1500 mm 透镜形成的激光束中的离子飞行质谱

Fig.1 Time-of-flight mass spectrum of ionic fragments produced by different laser fluences

移管,然后由离子探测器^[12,13]接收并给出离子到达探测器的时间和产额信息,最后被数字示波器记录,获得包含所有离子的飞行时间质谱。

由于 C_{60} 分子在两激光束中离子产物的质谱形状类似,在此只给出焦距为 1500 mm 透镜形成的激光束中的离子飞行质谱,如图 1 所示。质谱具有典型的双峰分布特征,即富勒烯离子 C_{60-2n} ($n \leq 14$) 和轻碎片离子 C_n^+ ($n < 25$)。为了从飞行质谱中看清楚 C_{60} 分子的延迟电离过程,图 2 单独展示了激光通量为 0.52 J/cm^2 时测量到的 C_{60}^+ 离子的飞行质谱,其中谱中微量量级的离子尾巴正是延迟电离产生的结果。

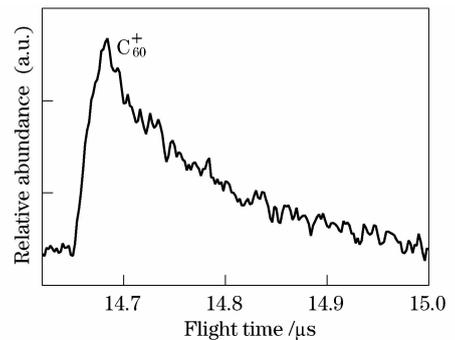


图2 激光通量为 0.52 J/cm^2 时 C_{60}^+ 离子的飞行质谱
Fig.2 Ionization mass spectrum of C_{60} produced by 0.52 J/cm^2 per laser pulse

3 数据分析原理

采用 Mehlig 等^[8]发展的多光子吸收实验中的内能分布理论,我们得到本实验条件下 C_{60} 分子的内能分布,总结如下:在焦距为 300 mm 透镜对应的激光束中, C_{60} 分子的内能分布满足以下关系:

$$\rho_E \propto F_0^{3/2} E^{-5/2}, \quad (E < \sigma F_0) \quad (1)$$

其中 σ 为光吸收截面, F_0 为峰值激光通量;焦距为 1500 mm 透镜对应的激光束中, C_{60} 分子的内能分布满足以下关系:

$$\rho_E \propto F_0^b E^{-1.5}, \quad (b < 1.5, E < \sigma F_0) \quad (2)$$

由(1)式和(2)式得知, C_{60} 分子被激光束辐照后的内能分布遵循着幂指数衰减形式。当激光束的空间发散度比较大时, C_{60} 分子的内能分布曲线相对陡峭,并且内能分布随激光通量的变化趋势更快。

纳秒激光诱导 C_{60} 分子电离和碎裂的实验中,只有激光强度超过 10^{13} W/cm^2 时质谱中才会由少量的二价离子出现^[11],而本实验使用的激光强度在 $10^8 \sim 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 范围内,远远低于产生高价态离子的条件,所以质谱中的每个碎片离子均来自于不

同的 C₆₀ 分子;另外,由最近的研究成果^[11]得知,在整个激光脉冲内 C₆₀ 分子吸收的总光子能量超过某一临界值 E_{sf} (对应的临界峰值激光通量为 F_{sf}) 后, C₆₀ 分子会通过级联发射 15 个 C₂ 分子和一个电子形成自身不稳定的 C₃₀⁺ 离子, C₃₀⁺ 会在皮秒时间尺度内笼型结构迅速瓦解进一步碎裂成轻碎片离子。以上两方面的描述,决定了轻碎片离子的总产额 Y_{sf} 可通过积分内能分布的高能区部分 ($E > E_{sf}$) 得到,即

$$Y_{sf} \propto \int_{E_{sf}}^{\infty} dE \rho(E, F_0). \quad (3)$$

将(1)式代入(3)式,得到焦距为 300 mm 透镜对应的激光束中轻碎片离子的总产额与激光通量之间的关系:

$$Y_{sf} \propto \left(\frac{F_0}{F_{sf}}\right)^{3/2} - 1. \quad (4)$$

(2)式代入(3)式,得到焦距为 1500 mm 透镜对应的激光束中轻碎片离子的总产额与激光通量之间的关系:

$$Y_{sf} \propto \frac{F_0^b}{\sqrt{F_{sf}}} - F_0^{b-1/2}. \quad (5)$$

为了较全面地分析纳秒激光诱导 C₆₀ 分子电离和碎裂中离子产物的分布随激光束空间发散度的变化特征,下面定义两个可表征离子产物分布的物理量。由图 1 可知,随着激光通量的增加,离子质谱的相对强度由富勒烯离子向轻碎片离子方向转移。在此定义轻碎片离子的相对强度,它可以表征富勒烯离子向轻碎片离子碎裂的程度。用公式表示为

$$\eta = \frac{\sum_{n=1}^{25} I(C_n^+)}{\left[\sum_{n=1}^{25} I(C_n^+) + \sum_{m=0}^{14} I(C_{60-2m}^+)\right]}, \quad (6)$$

式中 $I(C_n^+)$ 与 $I(C_{60-2m}^+)$ 分别为轻碎片离子 C_n⁺ ($n < 25$) 和富勒烯离子 C_{60-2m}⁺ ($m \leq 14$) 的产额。由图 1 中的轻碎片离子部分看出,随着激光通量的增加,轻碎片离子的相对强度向更轻质量的碎片方向转移。在此定义轻碎片离子的平均质量,它可以表征轻碎片离子 C_n⁺ ($n < 25$) 的进一步碎裂程度。用公式表示为

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_n n \cdot I(C_n^+)}{\sum_n I(C_n^+)}. \quad (7)$$

由于纳秒激光脉冲持续时间要远远长于 C₆₀ 分子的电子-声子耦合时间(约 250 fs)^[12,13],因此,在数据分析与处理过程中很难精确区分图 2 中 C₆₀⁺ 离子的延迟电离成分与非延迟电离成分(其中包括直接电离和统计电离)。在此,把 C₆₀⁺ 离子质谱中,80 ns 之后的部分看作是延迟电离的贡献。

4 结果与讨论

图 3 为两激光束中所有轻碎片离子 C_n⁺ ($n < 25$) 的总产额随激光通量的变化关系,实心方块和实心圆点分别为焦距为 300 mm 和 1500 mm 透镜对应激光束中的实验测量值。两种情况下,轻碎片离子的总产额随激光通量的增加迅速增加,且前者对应的轻碎片离子的总产额随激光通量的增长趋势更快。采用(4)式的形式对实心方块实验值进行拟和(实线为拟合曲线),结果显示实验中测量到的轻碎片离子总产额随激光通量的变化很好的符合理论计算规律。采用(5)式的形式对实心圆点实验值进行拟和(虚线为拟合曲线),结果显示,在焦距为 1500 mm 透镜形成的激光束中 C₆₀ 分子的内能分布随激光通量的变化趋势为 $\sim F_0^{0.83}$, 该实验结果与理论结果 ($b < 1.5$) 也可以较好的符合。

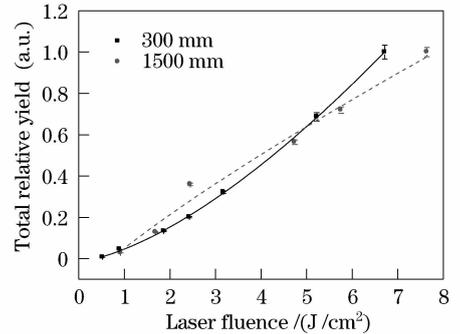


图 3 两激光束中所有轻碎片离子 C_n⁺ ($n < 25$) 的总产额与激光通量之间的关系

Fig. 3 Total yield of small ionic fragments C_n⁺ ($n < 25$) as a function of laser fluences

采用(6)式得到两激光束中轻碎片离子的相对强度 η 值,它们随激光通量的变化趋势如图 4 所示。在两种情况下, η 值随各自对应的激光通量增

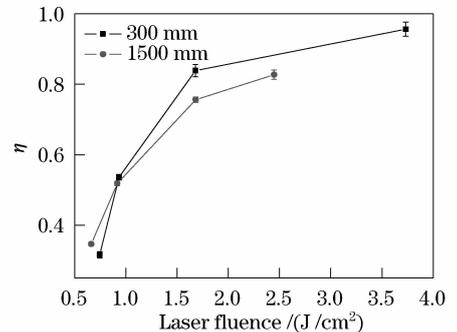


图 4 两激光束中所有轻碎片离子 C_n⁺ ($n < 25$) 的相对强度与激光通量之间的关系

Fig. 4 Relative intensity of all small ionic fragments C_n⁺ ($n < 25$) as a function of laser fluences

加具有迅速上升的趋势,激光通量升高到一定程度,其上升趋势趋于缓慢,主要原因是被激光束辐照区域内处于基态和低激发态的 C_{60} 分子数趋于饱和,无法提供更多的富勒烯离子向轻碎片离子方向转变。比较两实验条件下的结果发现,在 η 值趋于饱和之前,焦距为 300 mm 透镜对应的 η 值随激光通量的变化趋势更为明显,产生该结论的根源是 C_{60} 分子在本激光束中的内能分布随激光通量的增加趋势更快所致。图 5 和图 6 分别给出了两激光束中轻碎片离子的平均质量 $\langle n \rangle$ 和 C_{60}^+ 离子的延迟电离成分随激光通量的变化趋势。在达到饱和条件之前,都是焦距为 300 mm 透镜对应的实验测量值随激光通量的变化趋势更为明显,其结果同样是由激光束的空间发散度对 C_{60} 分子内能分布影响所致。

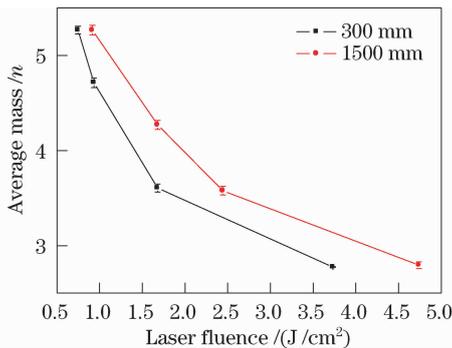


图 5 两激光束中轻碎片离子 C_n^+ ($n < 25$) 的平均质量与激光通量之间的关系

Fig. 5 Average mass of small ionic fragments C_n^+ ($n < 25$) as a function of laser fluences

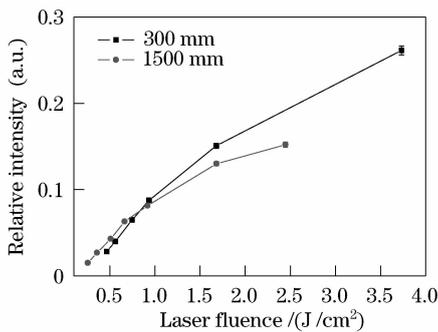


图 6 两激光束中 C_{60}^+ 离子延迟电离成分与激光通量之间的关系

Fig. 6 Relative yield of delayed ionization as a function of laser fluences

考虑到两激光束中 C_{60} 分子的内能具有很宽分布,并且 C_{60} 分子在衰变初期 ($< 10 \mu s$) 主要是蒸发中性 C_2 与发射热电子之间的竞争^[17,18],因此,飞行时间质谱中 C_{60} 分子的延迟电离部分应遵循 t^{-p} ($p < 1$) 衰减规律^[10]。图 7 展示了焦距为 1500 mm 透镜形成的

激光束中 C_{60} 分子的延迟电离质谱,质谱采用了双对数坐标形式。采用时间幂指数衰减形式,对两激光束中 C_{60} 分子的延迟电离质谱进行拟和,得到表 1 中的幂指数 p 。结果显示,两激光束中幂指数值 p 随激光通量的变化并不明显,该实验结果与文献^[10]中报道类似。比较两实验条件下的结果发现,焦距为 300 mm 透镜对应的激光束中,幂指数值 p 较小。

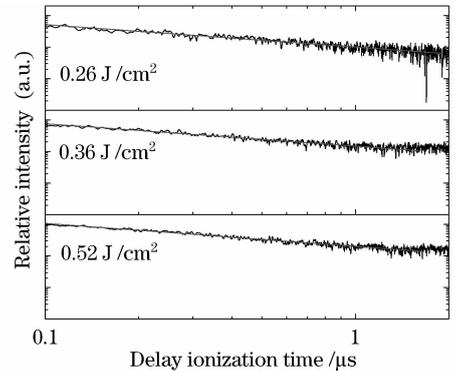


图 7 焦距为 1500 mm 透镜形成的激光束中的 C_{60} 分子的延迟电离质谱

Fig. 7 Delayed ionization mass spectrum of C_{60}^+ produced by different laser fluence

由 C_{60} 分子的电离机制可知,具有较低内能的 C_{60} 分子发生延迟电离的几率较大,而具有较高内能的 C_{60} 分子主要发生非延迟电离(直接电离或统计电离)。 C_{60} 分子的内能分布与激光束的空间发散度密切相关,焦距为 300 mm 透镜对应激光束的发散度较大,内能分布遵循 $\sim E^{-2.5}$ 规律,因此具有较低内能的 C_{60} 分子的相对数目较多,进而导致延迟电离成分的相对产额较大,即 C_{60}^+ 离子强度随延迟时间的衰减速度要缓慢。以上解释了焦距为 300 mm 透镜对应的激光束中幂指数值 p 较小的实验结果。该结论充分说明,文献^[10]中在不考虑激光束发散度的情况下,采用实验幂指数 p 值得到的 C_2 蒸发势垒具有较大的不可靠性。

表 1 不同激光通量下 C_{60}^+ 离子质谱中延迟电离成分的幂指数衰减值

Table 1 Power exponent value p of delayed ionization proportion at different laser fluence

Light beam	Laser fluence / (J/cm²)	Power value p
Focused by 300 mm lens	0.47	0.68 ± 0.01
	0.56	0.67 ± 0.01
	0.74	0.67 ± 0.01
Focused by 1500 mm lens	0.26	0.72 ± 0.01
	0.36	0.72 ± 0.01
	0.52	0.73 ± 0.01

5 结 论

利用不同聚焦透镜, 营造了在空间发散度上具有较大差别的两激光束。采用飞行时间质谱计分别测量了两激光束诱导 C₆₀ 分子电离和碎裂时的离子产物分布随激光通量的变化特征。实验结果表明, 激光束的空间发散度对电离和碎裂产物的分布具有不可忽视的影响。所有实验结果可用最近 Mehlig 等发展的多光子吸收实验中的内能分布理论给予合理解释。

参 考 文 献

- 1 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brein *et al.*. C₆₀: Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, **318**:162~163
- 2 Perer Wurz, K. R. Lykke. Multiphoton excitation, dissociation, and ionization of C₆₀ [J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**:10129~10139
- 3 H. Hohmann, R. Ehlich, S. Furrer *et al.*. Photofragmentation of C₆₀ [J]. *Z. Phys. D*, 1995, **33**:143~151
- 4 F. Rohmund, M. Hedén, A. V. Bulgakov *et al.*. Delayed ionization of C₆₀: The competition between ionization and fragmentation revisited [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**:3068~3073
- 5 Peter Stampfli, T. D. Mark. Comment on "Thermionic Emission and Fragmentation of C₆₀" [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**:459~459
- 6 K. Hansen, J. U. Andersen, P. Hvelplund *et al.*. Observation of a 1/t Decay law for hot clusters and molecules in a storage ring [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**:123401
- 7 E. E. B. Campbell, R. D. Levine. Delayed ionization and fragmentation en route to thermionic emission: statistics and dynamics [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2000, **51**:65~98
- 8 K. Mehlig, K. Hansen, M. Heden *et al.*. Energy distributions in multiple photon absorption experiments [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**:4281~4287
- 9 Chen Shouman, Shi Shunxiang, Dong Hongzhou. Evolution of gaussian beams in photorefractive crystal biased spatial modulation electric field [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1):166~170
- 10 陈守满, 石顺祥, 董洪舟. 高斯光束在外加空间调制电场的光折变晶体中的演化 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(1):166~170
- 11 K. Hansen, O. Echt. Thermionic Emission and Fragmentation of C₆₀ [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**:2337~2340
- 12 Qian Dongbin, Ma Xinwen, Zhang Dacheng *et al.*. Formation mechanisms of the small fragment ions in nanosecond laser induced fragmentation of C₆₀ [J]. *Acta Physica Sinica.*, 2008, **57**(9):5810~5816
- 13 钱东斌, 马新文, 张大成 等. 纳秒激光诱导 C₆₀ 分子碎裂中轻碎片离子 C_n⁺ (n<30) 的产生机制研究 [J]. *物理学报*, 2008, **57**(9):5810~5816
- 14 Niu Lihong, Liu Jinyuan, Peng Wenda *et al.*. Microchannel plate gated X-Ray nanosecond framing camera [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7):1274~1278
- 15 牛丽红, 刘进元, 彭文达 等. 微通道板选通 X 射线纳秒分幅相机的研制 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(7):1274~1278
- 16 Gu Mu, Wang Di, Ni Chen *et al.*. A pulsed X-Ray facility for fluorescent lifetime measurement based on microchannel plate photomultiplier tube [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(4):813~816
- 17 顾 牧, 王 迪, 倪 晨 等. 一种基于微通道板的脉冲 X 射线时间谱仪 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(4):813~816
- 18 J. Kou, N. Nakashima, S. Sakabe *et al.*. C₆₀^{q+} (q=1, 2, 3, 4) formation by intense femtosecond laser irradiation [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **289**:334~337
- 19 K. Hansen, K. Hoffmann, E. E. B. Campbell. Thermal electron emission from the hot electronic subsystem of vibrationally cold C₆₀ [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**:2513~2522
- 20 E. E. B. Campbell, K. Hansen, K. Hoffmann *et al.*. Tchapyguine, M. Wittmann, I. V. Hertel. From Above Threshold Ionization to Statistical Electron Emission; The Laser Pulse-Duration Dependence of C₆₀ Photoelectron Spectra [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**:2128~2131
- 21 J. U. Andersen, E. Bonderup. Classical dielectric models of fullerenes and estimation [J]. *Eur. Phys. J. D*, 2000, **11**:413~434
- 22 R. Mitzner, E. E. B. Campbell. Optical emission studies of laser desorbed C₆₀ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**:2445~2453