

飞行时间质谱中的空间电荷效应研究*

石勇 周晓国 赵英国 刘世林 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

摘要 在分子多光子电离实验中, 发现母体离子的飞行时间(TOF)质谱峰随激光强度的提高而展宽, 此现象归因于离子团内离子间库仑排斥作用的空间电荷效应. 为从理论上解释此现象, 尝试了从一个简单的理论模型进行推演, 得到飞行时间质谱峰的半高全宽(FWHM)与激光能量、样品气体的分压比、电极板的总电压、离子质量及所采用的透镜聚焦焦距之间关系的解析表达式, 所得的结果能够很好地说明实验现象.

关键词: TOF, 库仑膨胀, 空间电荷效应

中图分类号: O644

关于原子、分子多光子电离实验中的空间电荷效应以及这种效应对于离子质谱峰的影响, 前人在理论和实验上均有过报道^[1-9]. 带电粒子之间的库仑相互作用, 会对离子动量分布带来影响, 忽略这一相互作用有时甚至会导致错误的结论^[1,5,10-11]. 同时, 就飞行时间(TOF)质谱仪而言, 这一相互作用导致离子动能的增加, 从而使得采集的质谱峰变宽, 最终降低仪器的分辨率和接收效率^[3-4,7].

关于空间电荷效应对离子运动的影响, Ammosov等^[5-9]有过较为深入的研究, 他们主要采用两种模型, 即, 假设初始产生的离子团为球形或圆柱形, 且离子的分布是均匀的, 以此来考虑离子团的运动, 并解释实验上观察到的现象. 本文中, 我们仍然假定离子团为球对称分布. 所不同的是, 我们放弃离子在球内的均匀分布而代之以沿径向的高斯分布. 这是因为高斯分布更能反映中心离子密度高而周围密度更低的实际情况.

实验上, 离子团的库仑膨胀程度是通过 TOF 质谱峰的半高全宽(FWHM)来表现. 当电离激光作用于样品分子后, 由于仅在激光焦点邻近产生离子, 其数密度很高, 离子之间会发生库仑排斥作用, 直接导致离子团的膨胀, 随着离子团的膨胀, 离子的数密度也会随之降低, 最终, 初生离子之间的排斥势能完全转化成离子的动能, 而离子速度在飞行方向上的投影将造成 TOF 质谱峰的加宽. 本文研究上述物理过

程, 叙述了实验装置和实验观察到的现象, 介绍了理论模型处理, 最后将理论结果与实验结果进行对比.

1 实验装置和实验现象

实验装置主要由脉冲射流、脉冲激光系统和自制的 TOF 质谱仪组成, 详见文献[12]. 射流滞止压力为 1×10^5 Pa, 浓度比为 5% 的 CS_2/He 混合气经喉道直径为 0.5 mm 的脉冲喷嘴(general valve)喷入真空腔体, 喷嘴距激光-分子作用点约 7 cm. 真空腔体由束源室和电离室组成, 其真空抽运系统由两台直联机械泵(抽速 $15 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$, 2XZ-15D 型, 成都国投南光)和两台涡轮分子泵(抽速 $1500 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$, 一台是 F-250 型, 北京中科科仪; 另一台是 F-400 型, 成都国投南光)组成, 动态工作时腔体的真空度为 1×10^{-4} Pa.

激光光源为一台 Nd:YAG 激光器(Lab-190 型, Spectra Physics)输出波长为 266 nm 的四倍频激光. 该激光由焦距为 60 cm 的石英透镜聚焦后进入实验腔体内, 经多光子过程电离射流中的 CS_2 分子, 所产生的离子经电场引出、加速后, 沿长度为 50 cm 的时间飞行管飞行, 最后被微通道板(MCP)接收. MCP 输出的信号由存储示波器(500 MHz, TDS3052B, Teltronix)记录.

实验发现, 当激光能量增大时, 母体离子 CS_2^+ 的 TOF 质谱峰会变宽, 如图 1 所示. 图中两个质谱峰分别对应不同的激光能量, 其中较宽的对应的激光

2005-05-11 收到初稿, 2005-06-17 收到修改稿. 联系人: 刘世林(E-mail: slliu@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3602323). * 国家重点基础研究发展规划项目(1999075304)和国家自然科学基金(20273063)资助项目

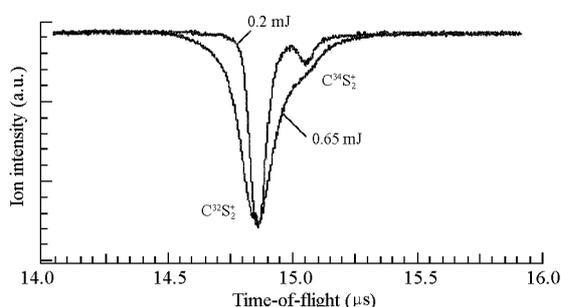


图1 激光波长为 266 nm 时母体离子 CS_2^+ 的飞行时间质谱图

Fig.1 The TOF mass spectra of CS_2^+ at 266 nm

The narrow and broad peaks were recorded at laser pulse intensity of 0.2 mJ and 0.65 mJ, respectively.

能量较大. 实验还发现, 固定其它条件不变, 只增加气体的滞止压力或降低引出场电压, 也会看到上述现象. 这些都暗示着离子团膨胀的存在, 下面将从理论和实验上分别叙述这一现象.

2 理论模型

2.1 质谱峰宽度 Δt 与离子膨胀的特征速率 v_0^* 之间的关系

考虑一般情形, 即一束激光激发中性分子使其电离, 产生的离子分别经过引出场、加速场和自由飞行区, 最后由 MCP 检测. 离子团的膨胀可以分为两种情形: 一种情形是离子团在飞出引出场之前就已经足够膨胀, 即 $v_0^*t_1 \gg R_0$, 其中 t_1 是离子在引出场的时间, R_0 是离子团的初始半径大小(离子团看成是一个球形), 则质谱峰加宽应为

$$\Delta t \approx \frac{2mLv_0^*}{ZeU_1} \quad (1)$$

式中 m 是离子质量, Z 是离子所带的电荷个数, e 是单位电荷, L_1 是引出场电极板间的距离, U_1 是引出场的电压; 另外一种情形是离子团在飞出电极板后才开始足够膨胀, 即 $v_0^*t_1 \ll R_0$, 则

$$\Delta t \approx \frac{mLv_0^*}{ZeU} \quad (2)$$

其中 L 是总飞行距离, U 是电极板所加的总电压.

为了考察离子团库仑膨胀导致的 Δt 大小, 即寻求 Δt 与涉及这一过程的物理量之间的关系, 由(1)式或(2)式可知, 其核心问题也就是对特征速率 v_0^* 进行估计.

2.2 v_0^* 的估计

2.2.1 模型

假设离子团为球对称分布, 且其电荷分布为高

斯型. 即离子团的电荷密度

$$\rho(r) = \frac{Q}{\pi^{3/2}R^3} e^{-r^2/R^2} \quad (3)$$

式中 Q 为离子球所带的总电荷, R 为离子团的有效半径. 可以验证, $\rho(r)$ 满足

$$\int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr = Q \quad (4)$$

2.2.2 势函数和势能表达式

利用上述模型, 可以得出离子团的势函数 $\varphi(r)$. 由泊松方程

$$\nabla^2 \varphi(r) = -4\pi\rho$$

$$\text{有 } \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = -4\pi\rho \quad (5)$$

考虑边界条件 $\varphi(\infty) = 0$, 得势函数

$$\varphi(r) = 4\pi \left\{ \frac{1}{r} \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' + \int_r^\infty r' \rho(r') dr' \right\} \quad (6)$$

由此可求出势能

$$\begin{aligned} V &= \int_0^\infty \varphi(r) \rho(r) 4\pi r^2 dr \\ &= 16\pi^2 \left\{ \int_0^\infty r \rho(r) dr \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' + \int_0^\infty r^2 \rho(r) dr \int_r^\infty r' \rho(r') dr' \right\} \\ &= 32\pi^2 \int_0^\infty r^2 \rho(r) dr \int_r^\infty r' \rho(r') dr' \quad (7) \end{aligned}$$

上式推导过程中应用到 $\int_0^\infty r \rho(r) dr \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' =$

$\int_0^\infty r^2 \rho(r) dr \int_r^\infty r' \rho(r') dr'$. 将(3)式代入(7)式, 积分后得

$$V = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Q^2}{R} \quad (8)$$

2.2.3 v_0^* 的表达式

利用势能表达式(8), 根据能量守恒, 初生离子团所具备的势能最终将全部转化为离子的动能, 即

$$V_0 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \frac{Q^2}{R_0} = \frac{1}{2} N m v_0^2 \quad (9)$$

(9)式右端为无限膨胀所对应的离子团内部动能, N 是总的离子数目, $m v_0^2 / 2$ 为每个离子获得动能的平均值.

令特征速率 $v_0^* = \sqrt{v_0^2}$, 同时考虑到 $Q = ZeN_0$, 得

$$v_0^* = \sqrt{v_0^2} = \left(\frac{8}{\pi} \right)^{1/4} \cdot \sqrt{\frac{ZeQ}{mR_0}} \quad (10)$$

2.3 v_0^* 对参数的依赖关系

(10)式右端各量可以简单地与实验条件参数联系起来. 例如初始有效半径 R_0 应正比于激光焦斑半径 w_0 , 而 w_0 又正比于聚焦透镜的焦距 f , 故有

$$R_0 \propto w_0 \propto f \quad (11)$$

又, 离子团总电荷 $Q=ZeN_e$, 而总离子数 N_e 则应等于作用区的中性分子数 N 乘以作用区内每脉冲分子平均多光子电离几率 η , 即 $N_e=N\eta$. 而 $N=nV_{im}$, n 为作用区中性分子密度, $n \propto p_0$ (p_0 为滞止区中性分子分压), V_{im} 为有效作用区体积, 它正比于 R_0^3 , 故

$$Q=ZeN_e \propto ZeR_0^3 p_0 \eta \propto Ze f^3 p_0 \eta \quad (12)$$

最后, 在一定光强范围内

$$\eta \propto I^{\bar{n}} \propto \left(\frac{E}{w_0^2}\right)^{\bar{n}} \propto \left(\frac{E}{f^2}\right)^{\bar{n}} \quad (13)$$

式中, E 为每脉冲激光能量, \bar{n} 为多光子电离平均光强指数. 联合式(12)、(13)和(10), 得

$$v_0^* \propto \frac{Ze\sqrt{p_0}}{\sqrt{M}} \cdot \frac{E^{\bar{n}/2}}{f^{\bar{n}-1}} \quad (14)$$

应用式(14), 式(1)和(2)转化为

$$\Delta t \approx \frac{2mL_1 v_0^*}{ZeU_1} \propto \frac{L_1 \sqrt{Mp_0} E^{\bar{n}/2}}{U_1 f^{\bar{n}-1}}, (v_0^* t_1 \gg R_0) \quad (15)$$

$$\Delta t \approx \frac{mL_1 v_0^*}{ZeU} \propto \frac{L \sqrt{Mp_0} E^{\bar{n}/2}}{U f^{\bar{n}-1}}, (v_0^* t_1 \ll R_0) \quad (16)$$

考虑到实验中 L_1, L 为定值不再改变, 而 $U_1 \propto U$, 故 Δt 可统一表示为

$$\Delta t \propto \frac{\sqrt{Mp_0} E^{\bar{n}/2}}{U f^{\bar{n}-1}} \quad (17)$$

至此, (17)式给出了由于离子团的库仑膨胀导致质谱峰形加宽 Δt 与实验物理参数之间的关系, 下面将给出实验中的观察结果.

3 实验

实验采用 266 nm 激光多光子电离 CS_2 分子, 产生的离子中主要考察空间电荷效应对母体离子 CS_2^+ TOF 质谱峰的影响.

3.1 质谱峰 FWHM(Δt)与激光能量(E)间的关系

实验分别记录不同激光能量对应的 TOF 质谱, 并计算出各个峰形的面积(离子信号强度), 将峰形面积和激光能量分别取对数后作图, 如图 2 所示. 对实验数据进行线性拟合, 获得平均光强指数为 1.8.

根据表达式(17), 存在关系式 $\ln(\Delta t) \propto \frac{\bar{n}}{2} \ln E$, 即质谱峰的 Δt 和激光能量(E)分别取对数后, 两者的

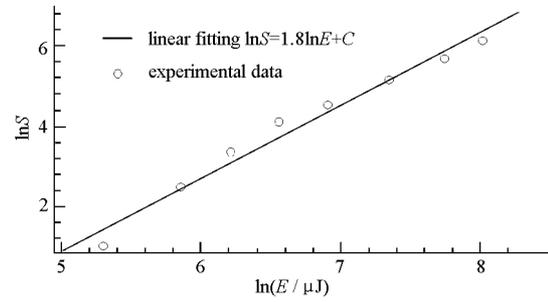


图 2 CS_2^+ 离子的信号强度 S 与激光能量 E 取对数的关系及其线性拟合

Fig.2 Dependence of the CS_2^+ intensity (S) on the laser intensity E

The mixture gas was 5% CS_2 seeded in He with total pressure of 1×10^5 Pa. The laser wavelength was 266 nm and the laser pulse intensity varied from 0.2 mJ to 3 mJ.

线性比例系数应该是平均光强指数的一半, 即等于 0.9. 实验结果也证明了这一点, 如图 3 所示. 图中实验数据和图 2 是来自同一实验采集的质谱峰形, 只不过这次考察的是质谱峰形 Δt 与激光能量 E 之间的变化关系, 对两者取对数后作图, 并对实验数据进行线性拟合, 得出斜率为 0.8. 尽管这一实验结果(0.8)同(17)式得到的结果(0.9)存在一定的误差 (~12%), 但是考虑到代入(17)式的光强指数本身就是来自实验的测量值, 含有一定的实验误差, 故图 3 给出的实验值同(17)式的计算值在实验误差允许范围内符合得还是很好, 从而验证了表达式(17)中 $\Delta t \propto E^{\bar{n}/2}$ 成立.

3.2 质谱峰 FWHM(Δt)与样品分子的分压(p_0)间的关系

根据(17)式, 有 $\Delta t \propto p_0^{1/2}$, 为了验证这一关系式, 实验上需要改变气体分压 p_0 的大小. 实验上改变气

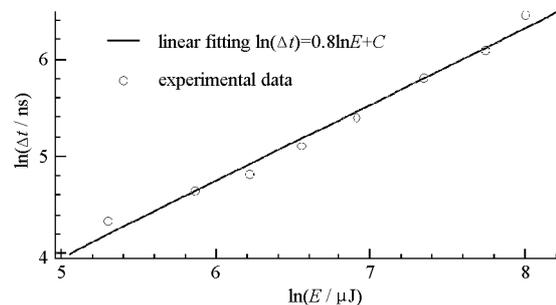


图 3 质谱峰半高全宽 Δt 与激光能量 E 取对数的关系及其线性拟合

Fig.3 Dependence of the FWHM (Δt) on the laser pulse intensity E

The experimental condition was the same as Fig.2.

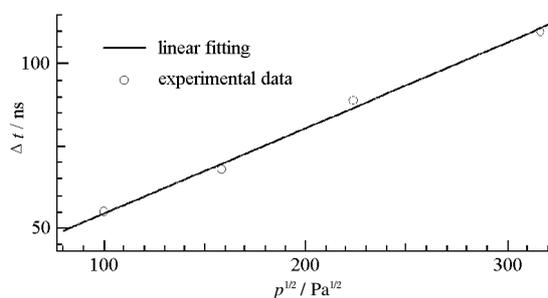


图4 质谱峰的半高全宽 Δt 与滞止压力的平方根 $p^{1/2}$ 的关系及其线性拟合

Fig.4 Dependence of the FWHM (Δt) on the stagnation pressure p

The laser wavelength was 266 nm and the laser pulse intensity was about 0.55 mJ. The mixture gas was 5% CS_2 seeded in He.

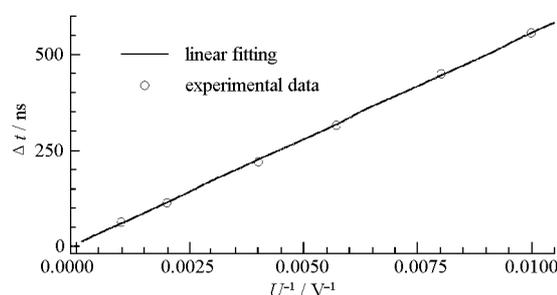


图5 质谱峰的半高全宽 Δt 与电极板总电压的倒数 $1/U$ 的关系及其线性拟合

Fig.5 The FWHM(Δt) dependence on the total voltage U applied to the electrode plates

The laser wavelength was 266 nm and the laser pulse intensity was about 0.55 mJ. The mixture gas was 5% CS_2 seeded in He with total pressure of 1×10^5 Pa.

体的分压 p_0 有两种途径,一种是固定配气浓度 c 不变,改变配气池滞止压力 p 大小;另一种是固定滞止压力 p 不变,改变配气浓度 c 大小. 实验中,选择改变气体滞止压力 p ,这时需要验证的关系式就转化为 $\Delta t \propto p^{1/2}$. 实验上维持配气浓度为 5% 的 CS_2/He 不变,分别取滞止压力 p 为 1×10^5 、 0.5×10^5 、 0.25×10^5 、 0.1×10^5 Pa 时,用示波器记录相应的 TOF,并测量出此时 CS_2^+ 质谱峰的 Δt ,将得到的实验数据对 $p^{1/2}$ 作图,如图 4 所示. 从图中的实验数据可以明显看出, Δt 与 $p^{1/2}$ 成一线性关系.

3.3 质谱峰 FWHM(Δt)与电极板总电压(U)之间的关系

在表达式(17)中, Δt 与 U 成反比关系,即 $\Delta t \propto 1/U$,为了验证这一关系,实验维持其他条件不变,分别取电极板的总电压为 100、125、175、250、500、1000 V,将所得 CS_2^+ 的 Δt 对电压的倒数($1/U$)作图,如图 5 所示. 从图中的关系曲线可以看出, Δt 与 $1/U$ 成一线性关系.

4 讨论

4.1 峰宽 Δt 随激光能量 E 的变化

既然峰宽来源于排斥能所转化的离子动能,那么激光能的增加将提供更多离子(非饱和电离的情形),使得排斥能更高,转化的动能更大,从而导致更大的峰宽. 所以在定性上并不难理解. 本文提供了定量的描述,即

$$S \propto N_e \propto I^n \propto E^n$$

$$\Delta t \propto E^{n/2}$$

这是一个有趣的结果.

4.2 峰宽 Δt 随被电离中性分子滞止分压 p_0 的变化

中性分子密度的上升同样导致离子数的上升,并最终使得峰宽 Δt 加大. 这也是合乎情理的. 我们提供了定量的描述,即

$$\Delta t \propto p_0^{1/2}$$

4.3 峰宽 Δt 随总电压 U 的变化

U 越大,总飞行时间越短,离子飞行的时间差也因之缩短. 这是一种具有普遍性的效应,并非空间电荷效应所特有. 也就是说,只要峰宽由初始速度分布引起的, $\Delta t \propto 1/U$ 是离子峰宽的普遍规律.

4.4 总结

在全部讨论中,我们均将母体离子的峰宽 Δt 主要归由于离子团的空间电荷效应. 这是因为单个母体离子的初始速度分布为射流中低温下的 Maxwell 速度分布,其热运动平均速度($T=10$ K, $\bar{v} \approx 53$ m·s⁻¹)比 v_0^* 小许多. 此外,激光脉宽也应引起谱峰展宽,但它只具有脉宽的量级(~ 10 ns),而我们测量所对应的峰宽处于 76~636 ns 范围,它们显然也不是激光脉宽所能引起的.

References

- 1 Crance, M. J. *Phys. B*, **1986**, **19**: L267
- 2 Crance, M. J. *Phys. B*, **1986**, **19**: L671
- 3 Giammanco, F. *Phys. Rev. A*, **1987**, **40**: 5160
- 4 Giammanco, F. *Phys. Rev. A*, **1987**, **40**: 5171
- 5 Ammosov, M. V.; Ilkov, F. A.; Malakhov, M. G.; Mukhtarov, C. K. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1989**, **6**: 1961

- 6 Ammosov, M. V. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1991**, **8**: 2260 1353
- 7 Ammosov, M. V.; Zhuk, A. A. *Laser Physics*, **1992**, **2**: 928 11 Lompre, L. A.; L'Huillier, A.; Mainfray, G.; Manus, C. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1985**, **2**: 1906
- 8 Walsh, T. D. G.; Ammosov, M. V.; Ilkov, F. A.; Chin, S. L. *J. Phys. B*, **1994**, **27**: 1115 12 Xu, H. F.; Li, Q. F.; Zhou, X. G.; Dai, J. H.; Liu, S. L.; Ma, X. X. *Acta. Phys. Sin.*, **2004** **53**: 1759 [徐海峰, 李奇峰, 周晓国, 戴静华, 刘世林, 马兴孝. 物理学报(*Wuli Xuebao*), **2004** **53**: 1759]
- 9 Ammosov, M. V. *Laser Physics*, **1994**, **4**: 431
- 10 Fabre, F.; Petite G.; Agostini, P.; Clement, M. *J. Phys. B*, **1982**, **15**:

An Investigation on Space-charge Effect in the Time-of-flight Mass Spectrometry*

SHI, Yong ZHOU, Xiao-Guo ZHAO, Ying-Guo LIU, Shi-Lin MA, Xing-Xiao

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract In the multi-photon ionization experiment, the parent ion peak of time-of-flight (TOF) was observed to become broader with increasing laser power. Briefly, this phenomenon is caused by the space-charge effect of ions. A qualitative theoretical model, that the ion cloud created by the laser has a spherical form and the initial charge distribution is Gaussian, is used to evaluate the full width at half maximum (FWHM), which depends on the laser intensity, the pressure of the sample gas, the extraction electric field, the ionic mass, and the focal length of the lens employed. The proposed model agrees well with the experimental data.

Keywords: TOF, Coulomb expansion, Space-charge effect