

355 nm 激光光电离甲醛飞行时间质谱的研究*

王燕¹⁾ 姚志¹⁾ 冯春雷¹⁾ 刘佳宏²⁾ 丁洪斌^{1)†}

1) (大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

2) (大连民族学院理学院, 大连 116024)

(2011 年 1 月 18 日收到; 2011 年 3 月 15 日收到修改稿)

利用脉宽为 5 ns 脉冲 Nd: YAG 355 nm 激光在功率密度为 $10^{11} - 10^{12}$ W/cm² 条件下实现了甲醛含水团簇多光子电离, 并用飞行时间质谱对其电离产物和电离过程进行了研究. 实验中观测到了甲醛的质子化团簇系列 $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n = 1-4$), 甲醛的去质子化团簇系列 $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CHO}^+$ ($n = 1-3$), 以及两个起源于 H_2CO 去质子和质子化的含水团簇系列 $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 3, 5$) 和 $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 3, 5$), 并对其的一些团簇结构构型进行了猜测. 研究在不同的激光功率密度下甲醛团簇质谱峰的变换情况, 当激光密度达到 9.3×10^{11} W/cm², 开始出现 CH_2O 和 H_2O 本体及其光致碎片的信号, 但对应的各质量峰没有明显地分开, 而是以包络的形式出现, 这是激光电离产生高能离子释放的一种表现, 提出认等离子体动力学鞘层加速机制 (模型) 来解释高能离子形成的物理机制.

关键词: 甲醛, 团簇, 飞行时间质谱, 激光电离

PACS: 33.80.-b, 36.40.-c

1 引言

分子团簇一般是通过 van der Waals 力结合或 H 键结合形成的团簇, 在许多化学和生物过程中具有重要意义. 目前对于 H 键团簇的研究相当的广泛, 不仅溶剂和水中存在 H 键, 许多有机分子也通过 H 键和水发生相互作用产生团簇. 随着激光器的发展, 特别是超短脉冲技术的逐渐成熟, 激光在与分子和团簇的相互作用时出现了许多新现象, 所以强光场与原子、分子和团簇的相互作用越来越受到人们的关注^[1-8].

甲醛是非常重要的有机分子, 在化学、医学、环境科学上都具有重要的作用, 它还是星际媒介普遍存在的有机分子, 在星云中有很高的含量^[9-11]. 甲醛作为一种重要的分子, 它的团簇也被广泛研究. 早在 1975 年, Bone 和 Garrett 研究甲醛团簇的实验中, 利用四级杆质谱和高气压电离源结合研究了甲醛多聚物团簇的形成过程, 以及在不同气压下产生甲醛团簇电离率的差别. 但由于当时质谱仪分辨率的限制, 他们并未给出甲醛团簇确定的质谱图^[12]. 1992 年, Fukunaga 和 Morokuma^[13]

计算了在甲醛水溶液中 H 键结合的甲醛水团簇 $\text{HCHO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-3$) 的跃迁能, 以及各团簇可能构型中原子的键角. 2004 年 Mihean^[14] 等利用红外激光共振吸收的方法对甲醛水溶液的凝聚态进行光电离质谱研究时, 观察到了很多系列的甲醛含水团簇, 例如 $M(\text{H}_2\text{O})_n$, ($M = \text{HCO}^+$), H_3CO^+ 等, 并对这些含水团簇的形成和速度分布进行了讨论. 但有关甲醛含水团簇在纳秒激光场情况下光电离的质谱研究的报道还很少. 飞行时间质谱结合超声分子束研究甲醛团簇是一种快速、可靠的检测手段^[15-17]. 超声分子束是产生团簇最有效的方法, 可使处于相对高压的气体向真空室膨胀, 这种绝热膨胀过程把气体内能转换成平动能, 从而“冷却”分子, 凝结成团簇. 飞行时间质谱仪具有分析速度快、分析质量范围宽等优点, 实验证明它是研究团簇有力的手段. 本文通过脉冲 Nd: YAG 355 nm 激光结合超声分子束飞行时间质谱技术对甲醛进行光电离研究时得到了甲醛水氢团簇的质谱信号, 验证了甲醛可以和水相互作用产生水合质子团簇的可能性. 通过对质谱峰的讨论和归纳, 认为它们主要来自于多个甲醛团簇系列. 并在研究激

* 国家自然科学基金 (批准号: 10875023)、辽宁省科学基金 (批准号: 20082168)、教育部科技重点项目 (批准号: 108034) 和教育部博士点基金 (批准号: 20081411040) 资助的课题.

† E-mail: hding@alut.edu.cn

光强度对电离产物的影响时, 意外观察到当激光能量密度达到 $9.3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 时, 有以包络形式存在的质谱峰出现. 通过和其他质谱峰对比, 我们认为这个包络的形成与质谱仪本身的分辨率无关, 而是来源于甲醛本体和水分子激光电离产生的高速离子群. 最后对离子包络产生的物理机理进行了定性的解释.

2 主要仪器和装置

本文的实验装置是一套自制的激光电离分子束飞渡时间质谱, 如图 1 所示. 该装置是由分子束进样系统、激光电离系统、飞行时间质谱以及数据采集和控制系统组成. 为了防止离子在飞行过程中的猝灭和损失, 飞行时间质谱采用差分抽空的方法来保证良好的真空条件. 进样系统没有开启的状态下(静态下), 一区、二区的真空度可达 $4.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 左右, 三区的真空度可达 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 左右. 一区、二区分别由两个扩散泵保持真空, 前级泵分别为抽速 15 L/s 和 8 L/s 的成都南光生产的机械泵. 三区采用一台中科仪生产的 1200 L/s 的分子泵. 当脉冲阀以 0.2 MPa 的压力进样时, 二区的气压为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 左右, 三区的气压为 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 左右.

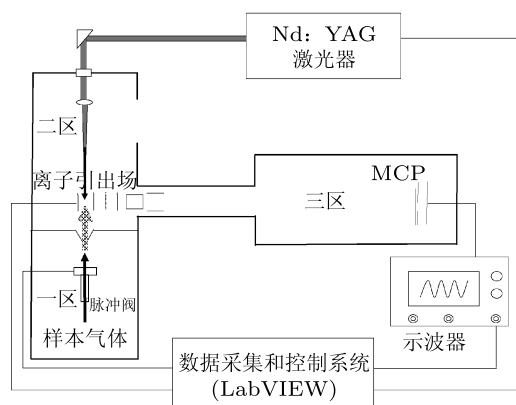


图1 激光电离分子束飞行时间质谱装置

激光光源为一台 Nd: YAG 激光器, 输出波长为 355 nm 的三倍频激光, 输出脉宽为 5 ns , 经 175 mm 的透镜聚焦在脉冲束中心. 本实验甲醛进样方式为鼓泡法, 高纯载气携带甲醛样品分子通过脉冲阀(Bosch133 025 A 喷口直径为 0.5 mm), 在经由滤栅(口径为 2 mm) 形成超声分子束进入电离区, 再由激光对分子束进行电离, 产生的离子在引出场的作用下进入到无场飞行区, 最后到达信号探测器(MCP), 信号输出至数字示波器并由计算机

采集和处理. 脉冲阀的开启、激光器的触发、脉冲引出场、以及示波器的时序控制由 DG645 (Stanford Research Systems) 来控制. 数据采集过程由本实验室自行编制的 LabVIEW 程序来控制^[18]. 实验中的载气 Ar 气的纯度大于 99.99% , 使用的样本为市售的福尔马林溶液(甲醛的含量为 $37\%—40\%$, 丹东市龙海试剂厂, 未做进一步的处理).

3 结果与讨论

3.1 波长 355 nm 不同激光能量的影响

图 2 是激光在不同的强度下对甲醛进行多光子电离典型的飞行时间质谱图, 激光可重复频率为 10 Hz . 当激光强度为 $5.8 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 时, 如图 2 所示, 产生团簇离子信号强度都比较小, 且没有甲醛本体和光致电离碎片离子出现. 随着激光强度从 $9.3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 逐渐增加到 $5.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, 在质量数为 $15—40$ 的区域有包络质谱信号出现. 包络信号和其他区域质谱信号的强度随着激光强度的增加逐渐加强, 峰形也明显加宽, 说明离子的能量也随激光强度的增加逐渐增大. 质量数 $15—40$ 的区域正是 H_2O 和 CH_2O 本体及其光致碎片信号出现的范围, 但是这些离子信号不能明显地被分辨开, 只观察到一个巨大的质谱信号包络.

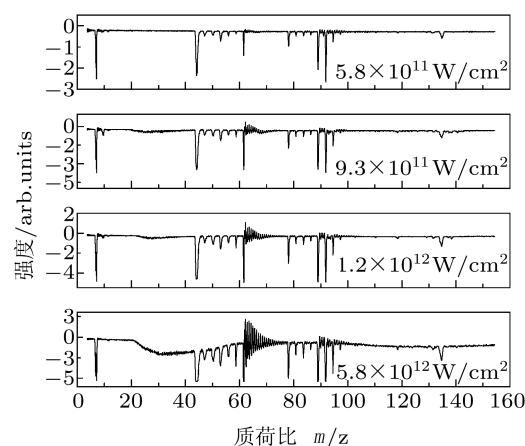


图2 不同激光强度下甲醛团簇的飞行时间质谱图

3.2 355 nm 激光光电离甲醛团簇物质的分析

图 3 是 355 nm 激光能量密度为 $5.8 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 时典型的质谱图. 通过对质谱信号的归纳和分析, 认为离子信号主要来源于以下三个甲醛团簇系列.

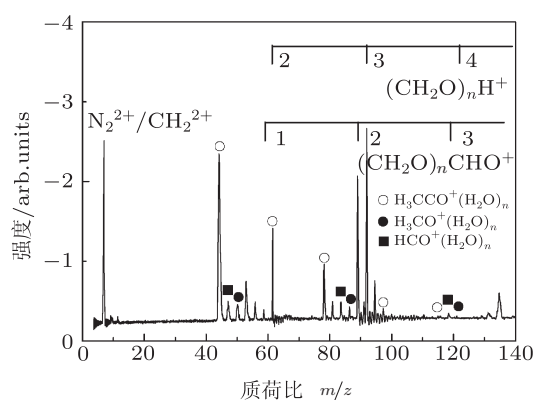
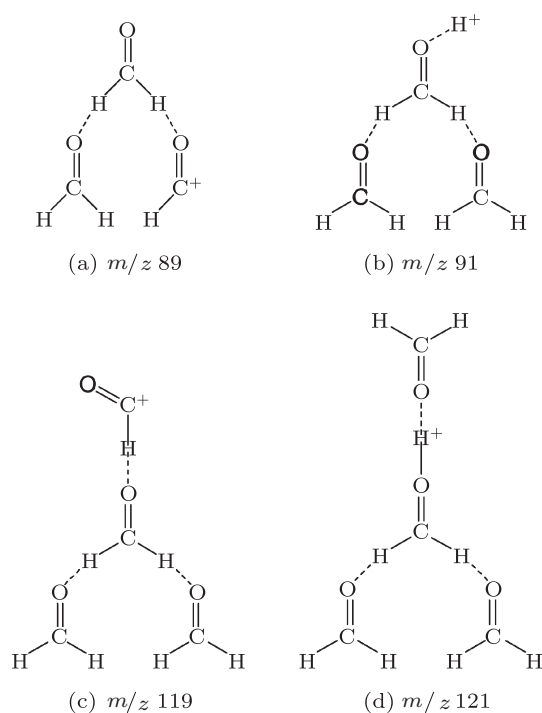


图3 355 nm 激光电离甲醛团簇质谱图

图4 部分团簇结构示意图 (a) $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CHO}^+$; (b) $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}^+$; (c) $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CHO}^+$; (d) $(\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}^+$

1) 甲醛的质子化团簇 $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n = 2 - 4$), 以及甲醛的去质子化团簇 $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CHO}^+$ ($n = 1 - 3$). 通过质谱图观察到这两个团簇系列中强度最大的质谱峰 m/z 为 89 和 91, 分别对应的分子式为 $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CHO}^+$ 和 $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}^+$, 它们的母体都是甲醛的三聚物, 这说明分子束中形成的甲醛各团簇中, 三聚甲醛团簇的含量是比较丰富的, 而且它具有稳定的三角形结构, 不易在激光电离时发生解离, 如图 4 (a), (b).

m/z 为 119 和 121 的高质量峰值则来自于甲醛四聚体团簇 $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CHO}^+$ 和 $(\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}^+$, 但是它们的峰值强度很弱, 如图 4(c), (d). 它们为直线式 H 键连接的对称性结构, 这种结构容易在激光电

离时发生断裂, 形成两个二聚体的形式. 在实验中没有观察到甲醛更高阶聚合物的质子化和去质子化团簇. m/z 为 59 和 61 的信号来自于甲醛的二聚体团簇.

Bone 和 Garrett 利用四级杆质谱和高压电离源对甲醛多聚物团簇的产生过程进行研究时, 也观察到了上面所述的甲醛质子化团簇, 同时还探测到甲醛的五聚体和六聚体以及它们所对应的质子化团簇^[12]. 而在我们的实验中观察到 Bone 和 Garrett 并未发现的甲醛去质子化团簇 $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CHO}^+$ ($n = 1 - 3$). 由于他们的实验受到质谱仪的限制, 每种团簇的测量都必须改变实验条件, 团簇信号是在不同的气压条件下得到的. 而我们实验中采用的是飞行时间质谱仪, 一次激光电离就可以扫出一幅全谱图, 并且我们电离区的气压保持不变. 因此我们认为不同的气压条件是造成电离产物不完全相同的主要原因.

2) 两个起源于 H_2CO 去质子和质子化的含水团簇系列, 它们的化学式分别是 $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 3, 5$) 和 $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 3, 5$), 相对应的质谱峰强度随着水分子数量的增加呈现逐渐减小的趋势. 但是我们发现一个有趣的现象, 就是只观察到这两个团簇系列水分子个数为奇数的团簇, 而没有观察到水分子个数为偶数的团簇. 这可能是由于含奇数个水分子的甲醛团簇比含偶数个水分子的甲醛团簇结构更加稳定, 不易在激光电离时发生解离. 但更详细的解释, 需要进一步利用理论来计算这些团簇分子的稳定构型, 进而验证我们的猜测.

3) 其中 m/z 为 43, 61, 79, 97, 115 系列团簇, 它们的化学式可以写成 $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0 - 4$), 其中 H_3CCO^+ 的生成反应式为^[17]

$\text{H}_2\text{C} = \text{O} + \text{H}_2\text{C} = \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, 它是由两个甲醛分子脱去一个水分子之后重新组合的结果. 从图 3 中可以看到随着水分子数的增加, 所对应团簇的质谱强度逐渐降低, 这说明 $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0 - 4$) 这一系列团簇产生的数量是随着水分子数的增加逐渐减小的. 如图 5 所示, 质谱峰强度的变化几乎是呈线性减小. 我们在处理水分子数目对质谱相对强度的影响时, 把 m/z 为 61 的离子信号全部当成是 $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})$ 的贡献, 从而画出 $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0 - 4$) 系列在激光强度 $5.8 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 时不同水分子数对应的团簇质谱峰强度的关系图, 如图 5. 随着水分子数的增加, 分子核心部分对水分子的束缚力逐渐减弱, 因此具有多个水分子的 $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 更容易在激光电

离子中发生离解, 它们的信号强度也就随着水分子的增加而呈现递降的趋势.

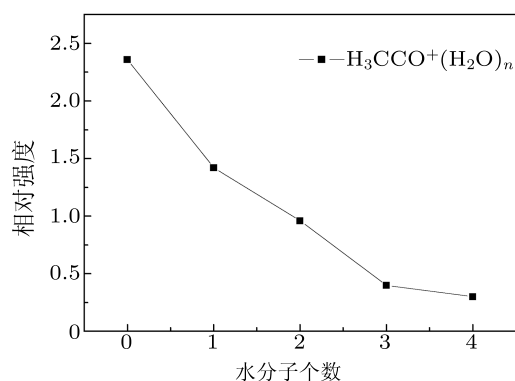


图 5 $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0-4$) 系列在激光强度 $5.8 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 时不同水分子数对应的团簇质谱峰的强度

3.3 对质谱出现包络的分析

图 6 是当激光为 $1.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 时的质谱图. 如图所示, m/z 为 15—40 的范围内出现大的离子包络, 包络信号的峰尖大约位于 m/z 为 18 和 30 的位置, 所对应的是样品中含量最多的物质 H_2O 和 H_2CO . 我们认为大的包络信号可能主要来自于两个离子群, A 群是由 H_2O 的电离产物 H_2O^+ , H_3O^+ 以及自由基 OH^+ 组成, B 群成分为 H_2CO 本体电离产生的离子 CO^+ , HCO^+ , H_2CO^+ 以及甲醛质子化离子 H_3CO^+ . 通过对质谱图分析, 发现这些物质的离子信号不能被完全分辨开, 与 m/z 在 40 以后分辨率较高的质谱峰信号形成了鲜明的对比. 我们认为离子包络这一现象的形成与质谱仪本身的分辨率没有关系, 而是纳秒强激光场与团簇相互作用产生的高能离子群造成的.

强激光与团簇相互作用产生高能离子, 需要考虑在激光脉冲时间内发生的各种过程, 包括激光能量吸收、电子离化和团簇膨胀. Ditmire 等^[19] 较详细地给出了这些相互作用的模型, 及把脉冲强激光和团簇的相互作用看成是与一个高密度等离子体微球的相互作用, 离子的高能量来自于它们之间发生的 Coulomb 爆炸. 国内相关研究利用等离子体模拟方法来计算激光和等离子体相互作用下等离子体的运动情况, 计算结果表明, 激光对等离子体的相互作用区域由于密度的不均匀性产生了等离子体空泡和高速离子群, 对于每个泡前沿的高速离子, 在泡的前沿中心处其速度值最大^[20].

但是纳秒脉冲激光场功率密度比上面的理论模拟的短脉冲激光场功率密度低至少 4—5 个数量级, 此光强下场致电离的几率很小, 上述产生高能

离子的模型已经不适合解释我们实验中产生的现象, 但是目前尚无理论可以较好地解释这种中等功率密度下激光场产生高速离子的现象. 本实验以 Ar 气作为缓冲气体, 在恒定的载气压力下, 利用脉宽为 5 ns 脉冲 Nd: YAG 355 nm 激光对甲醛进行研究. 本实验中主要观测到低价离子 (未观察高价离子及离子峰分裂现象), 并在质谱图中观察到明显离子包络 (来自于高速离子群), 这一新的结果以前报道较少, 对其产生的机制需要进行探讨. 这里我们初步提出等离子体动力学鞘层加速模型来解释离子包络的产生机制.

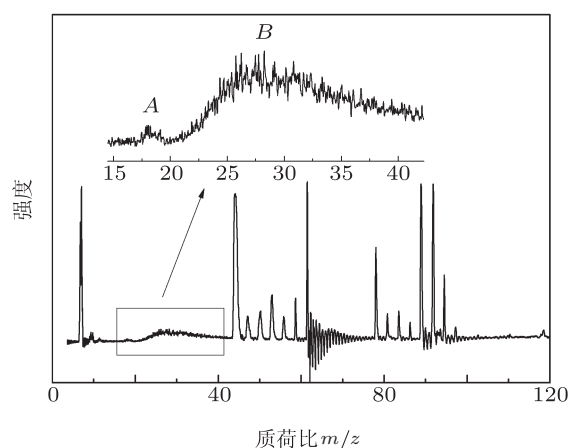


图 6 激光功率密度为 $1.2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 的质谱图

国内李海洋课题组利用波长为 532 nm 或 1064 nm, 脉宽为 25 ns 的 Nd: YAG 激光器, 对苯、呋喃、碘甲烷、甲醇等团簇进行电离时, 在激光功率密度为 $10^9-10^{11} \text{ W/m}^2$ 时观察到高平动能的高价离子并发现了高价离子质谱峰分裂现象. 他们提出“多光子电离引发 - 逆韧致吸收加热 - 电子碰撞电离”的三步理论模型来解释纳秒光场中高价离子的产生, 他们认为多光子电离是激光与团簇作用时的“点火器”, 中性团簇内的部分分子通过多光子电离过程吸收若干光子而被电离, 产生一定数量的电子. 这些电子一部分逃逸出团簇, 另一部分则由于与相邻的大密度的中性原子和分子碰撞后反弹, 以及中心离子核对电子的 Coulomb 吸引而被束缚在团簇内部, 这部分电子在与中性分子和离子的弹性碰撞中, 通过逆韧致吸收机制逐步吸收激光的能量而被加速. 但加速的电子具有足够的能量时, 可能和分子、离子发生碰撞产生更多的电子, 并形成高价态的离子. 产生的电子再被加速电离 - 加速 - 离子, 最后离子中的一些原子的部分价电子被剥离, 最终在 Coulomb 作用下发生 Coulomb 爆炸, 形成高平动能的高价碎片离子^[21-26].

我们认为本实验观察到的离子包络的产生机制不适合用“多光子电离引发-逆韧致吸收加热-电子碰撞电离”的三步理论模型进行解释. 理由如下: 首先, 我们实验用的激光能量密度相对较低, 在实验中并没有观测到高价态离子, 表明我们实验中多光子吸收处在较低的水平 (4 光子), 激光场密度及等离子体温度较低, 逆韧致吸收效率比较低 (逆韧致吸收物理本质上属于相对论效应, 即场能转化为“有质力”加热电子, 要求激光必须满足高场阈值), 而高能热电子碰撞电离必然产生多电荷态离子; 其次, 我们并没有观察到 O^{q+} 和 C^{q+} 这些甲醛光电离的高价碎片离子, 这些都与我们实验观察结果相矛盾, 也说明电子并没有经过逆韧致辐射吸收, 从激光中得到足够能量并和甲醛团簇中的分子和离子发生碰撞电离, 产生单元素的高价离子过程; 最后, 现有的实验数据无法直接证明“三步理论模型”, 因此我们在这里给出一种更简单的等离子体动力学壳层结合甲醛 (水) 团簇的 Coulomb 爆炸离子加速机制的理论模型, 可以更自然地解释我们观察的实验现象, 从而在不同侧面丰富我们对该问题的物理解释.

本实验中惰性气体 Ar 气以鼓泡法携带样本分子通过脉冲阀门的细小喷嘴喷入真空中, 气体经过绝热膨胀过程, 其随机热能转化为径向的定向动能, 导致气体内部温度下降, 当阀门内气体的压力达到一定值时, 喷出的气体会变得过饱和, 在这个过程中形成了一定尺寸的团簇. 在本实验所用样本中 H_2O 和 H_2CO 是最主要的成分, 它们也在分子束中凝聚, 分子之间的距离更加紧密 (\AA 量级), 因而具有了凝聚相的性质. 当纳秒脉冲激光与团簇相互作用时, 就像和一个“微固体”相互作用. 团簇与激光作用的瞬间, 产生微等离子体球, 其外层的电子吸收光场中的能量成为富能电子, 它们摆脱了原子核的束缚向团簇外部运动, 内部的离子质量很大, 由于惯性作用还来不及运动, 这样离子和电子就被分离开, 从而形成等离子鞘层电场 E 来阻止电子和离子的这种分离. 但是由于电子的质量小, 它比离子的运动速度快, 这就在作用区域形成了动态等离子鞘层. 利用图 6 中离子包络的半峰宽我们估算出 H_2O^+ , CO^+ 和 H_3CO^+ 的能量分别大约为 61, 147 和 233 eV, 因为它们的密度已接近固体密度, 如果我们假定产生的鞘层厚度约为 1 nm, 那么鞘层电场的强度可达 10^{10} — 10^{11} V/m, 从而团簇离子沿着等离子球的径向方向得到大幅度的加速, 如图 7 所示. 被等离子鞘层电场加速的离子拥

有几十到几百电子伏特的能量, 一般飞行时间质谱仪引出场的二阶聚焦是没有能力把这些离子分辨开的. 因此 H_2O 的电离产物 H_2O^+ , H_3O^+ 以及自由基 OH^+ 和 H_2CO 本体光电离产生的离子 CO^+ , HCO^+ , H_2CO^+ 以及甲醛质子化离子 H_3CO^+ 由于数量多, 彼此的相对质量数又很接近且都具有较高能量, 在这种情况下它们共同组成的高速离子群一起到达探测器, 最终形成了大的离子包络.

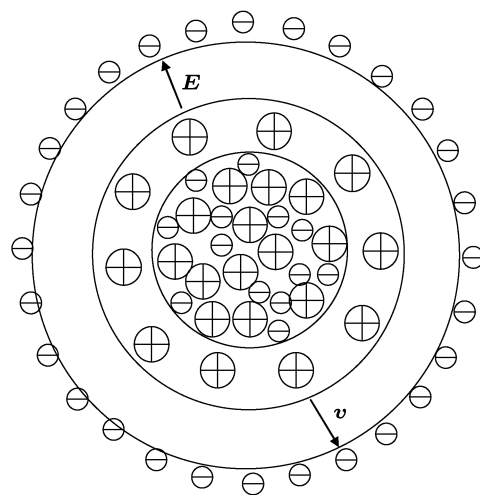


图 7 等离子鞘层加速模型

对于激光等离子体相互作用产生的离子的速度, 主要有直接测量和间接测量两种方法. 如采用 RCF^[27] 和 CR39^[28] 可以直接测量逃逸出来的离子的空间分布, Thomson 质谱仪可以测量能谱. 但是 CR39 只能对能量高于 100 keV 的高能带电离子敏感. 我们观测的飞行时间高能离子谱峰加宽的实验现象, 也能提供一种间接测量能量为几十到几百电子伏特离子可行的方法. 在今后的工作中, 我们将进一步优化实验条件和理论模型, 使这一方法成为在纳秒激光和等离子体相互作用中测量离子能量的方法.

4 结论

利用脉冲 Nd: YAG 355 nm 的激光多光子电离技术结合超声分子束飞行时间质谱对甲醛进行研究时, 发现了不同系列的甲醛 H 键团簇, 并且当激光的能量密度在 $1.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 时, 在质谱图上观察到 m/z 为 20—40 的区域内产生了质谱峰包络 (加宽), 并且提出等离子体动力学鞘层加速是产生质谱包络的主要原因.

- [1] Purnell J, Snyder E M, Wei S, Castleman Jr A W 1994 *Chem. Phys. Lett.* **229** 333339
- [2] Lin J Q, Zhang J, Li Y J, Chen L M, Lü T Z, Teng H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 457 (in Chinese) [林景全, 张杰, 李英骏, 陈黎明, 吕铁铮, 腾浩 2001 物理学报 **50** 457]
- [3] Gao L R, Ji N, Xiong Z J, Tang X P, Kong F A 2003 *Chin. Sci. Bull.* **48** 1290 (in Chinese) [高丽蓉, 吉娜, 熊轶嘉, 唐晓萍, 孔繁敖 2003 科学通报 **48** 1290]
- [4] Wu C Y, Ren H Z, Liu T T, Ma R, Yang H, Jiang H B, Gong Q H 2002 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **35** 2575
- [5] Kim S K, Pedersen S, Zewail A H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 477
- [6] Buzza S A, Snyder E M, Card D A, Folmer D E, Castleman Jr A W 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 7425
- [7] Buzza S A, Snyder E M, Castleman Jr A W 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 5040
- [8] Li S H, Wang C, Liu J S, Wang X X, Zhu P P, Li R X, Ni G Q, Xu Z Z 2005 *Chin. Phys.* **12** 215
- [9] Zuckerman B, Buhl D, Palmer P, Snyder L E 1970 *Astrophys. J.* **160** 485
- [10] Jeffrey G M, Jeremy D, Karl M M, Christian H 2008 *Astrophys. J.* **673** 832.
- [11] Woon D E 2002 *Astrophys. J.* **569** 541
- [12] Bone L I, Garrett M A 1976 *J. Phys. Chem.* **64** 3892
- [13] Fukunaga H, Morokuma K 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 59
- [14] Mihean C, Lebrun N, Ziskind M, Chazallon B, Focsa C, Destombes J L 2004 *Surf. Sci.* **566-568** 650
- [15] Johnston R L 2002 *Atomic and Molecular Clusters* (London: Taylor and Francis) pp1–81
- [16] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [17] Posthumus J 2001 *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields* (New York: Cambridge University Press) pp84–112
- [18] Liu J H, Wang L P, Xiao Q M, Yao Z, Ding H 2010 *Plasma Chem. Plasma Process* **30** 349
- [19] Ditmire T, Donnelly T, Rubenchik A M, Falcone R W, Perry M D 1996 *Phys. Rev. A* **53** 3379
- [20] Ma Y Y, Chang W W, Yin Y, Cao L H, Yue Z W 2002 *Chin. J. High Pressure Phys.* **16** 147 (in Chinese) [马燕云, 常文蔚, 银燕, 曹莉华, 岳宗五 2002 高压物理学报 **16** 147]
- [21] Wang W G, Li H Y, Niu D M, Wen L H, Zhang N Z 2008 *Chem. Phys.* **352** 111
- [22] Niu D M, Li H Y, Wang W G, Xiao X, Luo X L, Zhang N Z, Hou K Y 2008 *Mol. Phys.* **106** 1389
- [23] Luo X L, Kong X L, Niu D M, Qu H B, Li H Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 606 (in Chinese) [罗晓琳, 孔祥蕾, 牛冬梅, 渠洪波, 李海洋 2005 物理学报 **54** 606]
- [24] Niu D M, Li H Y, Liang F, Wen L H, Luo X L, Wang B, Hou K Y, Zhang X Y 2005 *Chem. Phys. Lett.* **403** 218
- [25] Kong X L, Luo X L, Niu D M, Zhang X Y, Kan R F, Li H Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1340 (in Chinese) [孔祥蕾, 罗晓琳, 牛冬梅, 张先, 阚瑞峰, 李海洋 2004 物理学报 **53** 1340]
- [26] Xiao X, Li H Y, Luo X L, Niu D M, Wen L H, Wang B, Liang F, Hou K Y, Dong C, Shao S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 661 (in Chinese) [肖雪, 李海洋, 罗晓琳, 牛冬梅, 温丽华, 王宾, 梁峰, 侯可勇, 董璨, 邵士勇 2006 物理学报 **55** 661]
- [27] McLaughlin W L, Dong C Y, Soares C G, Miller A, van Dyk G, Lewis D F 1991 *Nucl. Instr. Meth. A* **302** 165
- [28] Cartwright B G, Shirk E K, Price P B 1978 *Nucl. Instr. Meth.* **315** 457

355 nm laser photoionization of formaldehyde time-of-flight mass spectroscopic study*

Wang Yan¹⁾ Yao Zhi¹⁾ Feng Chun-Lei¹⁾ Liu Jia-Hong²⁾ Ding Hong-Bin¹⁾†

1) (Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams Ministry of Education, Dalian University of Technology School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (College of Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116605, China)

(Received 18 January 2011; revised manuscript received 15 March 2011)

Abstract

Multiphoton ionization of formaldehyde hydrated clusters is studied by time-of-flight mass spectrometry using 5 ns, 355 nm Nd:YAG laser beam with a power intensity of $10^{11} - 10^{12}$ W/cm². The main products including protonated formaldehyde cluster series (CH₂O)_nH⁺ ($n = 1-4$), deprotonated formaldehyde clusters series (CH₂O)_nCHO⁺ ($n = 1-3$), and two series based on molecules originating from H₂CO (the deprotonated and protonated forms), H₃CO⁺(H₂O)_n ($n = 1, 3, 5$) and HCO⁺(H₂O)_n ($n = 1, 3, 5$) are observed, and the simple structures are given for some clusters. The transformation of formaldehyde mass peak is studied in different laser power density conditions. We find the ion peaks of formaldehyde monomer and water molecule at a laser intensity of about 9.3×10^{11} W/cm². Those mass peaks exist in envelope form and cannot be resolved under our experiment condition. The simple dynamic plasma sheath accelerating model is proposed to explain the physical mechanism of the envelope phenomenon.

Keywords: formaldehyde, cluster, time-of-flight mass spectrum, laser ionization

PACS: 33.80-b, 37.40.-c

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10875023), the Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20082168), the Research Foundation for Ministry of Education, China (Grant No. 108034), and the Specialized Research Foundation for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 200801411040).

† E-mail: hding@alnt.edu.cn