

脉宽对飞秒强激光场中甲烷离子解离几率的影响

王 操^{①②③} 宋 迪^{①③} 刘煜炎^② 孔繁敖^{①*}

(① 中国科学院化学研究所, 北京 100080; ② 中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉 430071; ③ 中国科学院研究生院, 北京 100049. * 联系人, E-mail: kong@iccas.ac.cn)

摘要 从实验和理论两方面研究了超快激光脉宽对强激光场中甲烷离子解离的影响. 所用飞秒激光波长是 800 nm, 峰值强度是 $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. 解离初级碎片离子 CH_3^+ 的相对产量随脉宽增加而增加, 当激光脉宽大于 120 fs 时趋于饱和. 在理论方面, 我们运用场致解离模型和准经典轨线方法计算了甲烷离子的解离几率; 另外还在分子的取向效应和激光强度空间分布两方面对解离几率进行了修正. 修正后的结果表明甲烷离子 C—H 键解离至少需要 23 fs, 并在 100 fs 以上脉宽时饱和. 理论结果与实验观察大致相符.

关键词 飞秒激光 强激光场 甲烷 解离几率 激光脉宽 场致解离

超短强激光的电场强度能达到甚至超过分子内维系分子稳定的库仑场强(10^8 V/cm 量级). 在如此强的激光场中, 分子会变得不稳而发生解离. 关于强激光场中分子解离的实验研究和理论模型已经被广泛报道^[1~11]. 一般认为, 在强激光场中分子先电离成分子离子然后再解离^[2~8]. 在中等强度激光场中($10^{13} \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$), 分子通常首先隧道电离产生分子离子和自由电子^[12]. 然而, 很少有关于强激光场中分子解离过程的时间特征的研究报道. 在本文中, 我们通过研究解离几率与激光脉宽关系来认识这个问题. 为此, 我们用峰值强度为 $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, 波长为 800 nm 的飞秒激光脉冲研究了甲烷的解离. 激光脉宽在 60~180 fs 间变化. 理论方面, 我们根据场致解离模型计算了不同脉宽下甲烷离子解离几率.

实验装置在文献^[9,10]中已作详细描述. 样品分子通过毛细管连续流进实验腔, 与聚焦激光束(800 nm,

1 kHz)垂直相交作用, 作用后产生的碎片离子由飞行时间质谱仪检测.

图 1 是不同脉宽下甲烷的质谱图. 激光峰值强度保持在 $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. 每个质谱图都有 3 个离子峰: CH_4^+ (16 amu), CH_3^+ (15 amu) 和 CH_2^+ (14 amu). 甲烷离子解离是一个逐步过程^[10]: $\text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ \rightarrow \text{CH}_2^+$. CH_3^+ 离子是甲烷离子的初级碎片离子, CH_2^+ 离子产自 CH_3^+ 离子. 因为本研究致力于研究甲烷离子的初级解离过程, 故只关注 CH_3^+ 离子的相对产量. 由于甲烷离子解离是逐步的, CH_3^+ 离子的相对产量可以定义为 CH_3^+ 和 CH_2^+ 两离子产量和与 CH_4^+ , CH_3^+ 和 CH_2^+ 三离子产量总和之比. CH_3^+ 离子的相对产量与脉宽关系如图 2 中曲线 1 所示. 曲线表明解离强烈地依赖于脉宽, 在脉宽为 120 fs 时, 解离饱和. 当脉宽从 60 fs 增加到 120 fs 时, CH_3^+ 离子的相对产量至少增加 1 倍.

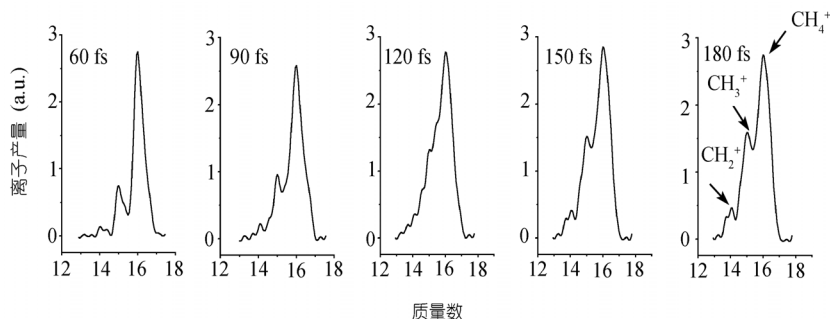


图 1 不同脉宽(60, 90, 120, 150, 180 fs)激光作用下甲烷解离的飞行时间质谱图

激光峰值强度保持在 $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. 实验时甲烷气压维持在 $3.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 背景气压为 $3.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. 激光脉宽的变化通过调节多通掺钛蓝宝石激光放大器中的压缩光栅位置来实现. 用自制的自相关仪测量脉宽

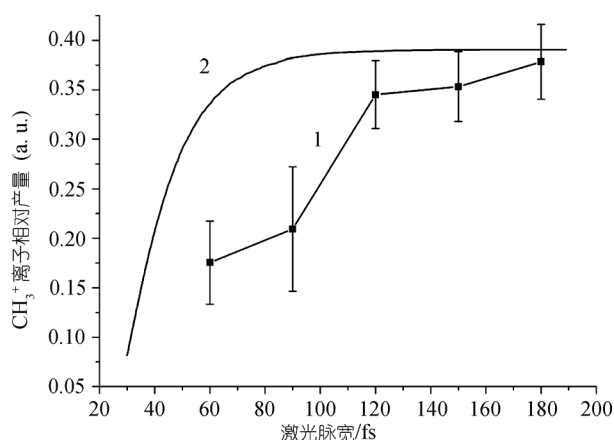


图2 实验测量的 CH_3^+ 离子相对产量(1)与理论计算的甲烷离子解离几率(2)的比较
曲线2是图3中曲线3的一部分

理论计算包括三部分. 第一部分, 直接根据场致解离模型计算甲烷分子离子的解离几率. 第二部分, 考虑分子随机取向后的解离几率修正计算. 第三部分, 进一步考虑激光强度空间分布后的解离几率修正计算.

根据场致解离模型, 解离几率计算要按照三步骤来进行, 详细步骤已在文献[10]中叙述. 第一步是计算修饰势能面. 在这步计算中, 激光场矢方向假定与甲烷分子的一个C—H键轴平行. 沿解离C—H键的基态势能面计算用高斯98软件包[13]中“FIELD”选项. 采用Hartree-Fork (RHF或UHF) 方法, 基组是6-31G. 我们计算了42个不同激光场强下的甲烷离子基态的修饰势能面. 在强激光场中, 分子的势能面会发生畸变[14,15], 在峰值强度为 $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 的激光场中, 甲烷离子基态的修饰势能面受振荡激光场的调制. 第二步是对C—H键解离进行序列的准经典轨线计算. 核运动可由修饰势能面上高斯波包运动表示. 考虑到修饰势能面是随时而变的, 我们实际上是用不同修饰势能面做一系列准经典轨线计算. 波包周期性地经历一系列受光场调制的修饰势能面. 第三步就是计算甲烷离子不同脉宽下的解离几率. 解离几率定义为解离轨线权重数与轨线总数之比. 对于固定峰值强度, 甲烷离子解离几率与脉宽有关. 图3中曲线1显示这两者的关系.

在上面的计算中, 甲烷离子的一个C—H键假定沿激光场矢排列. 事实上, 甲烷离子C—H键在空间取向是随机的, 对于C—H键不平行于激光场矢

的甲烷离子而言, 解离几率肯定要低一些. 所以有必要对解离几率作分子取向分布修正. 假定一个半球(如图4中插图)被分成10个等体积的锥壳层, 同样用准经典轨线计算方法算出每个壳层里C—H键的解离几率(如图4). 平均10个壳层里的解离几率, 得到修正的甲烷离子解离几率(如图3中曲线2). 很明显, 平均解离几率比没考虑分子取向分布计算所得的解离几率(如图3中曲线1)低很多.

甲烷离子解离仅仅在激光束腰附近一个小空间内发生. 由于激光强度的不均匀空间分布, 在激光束

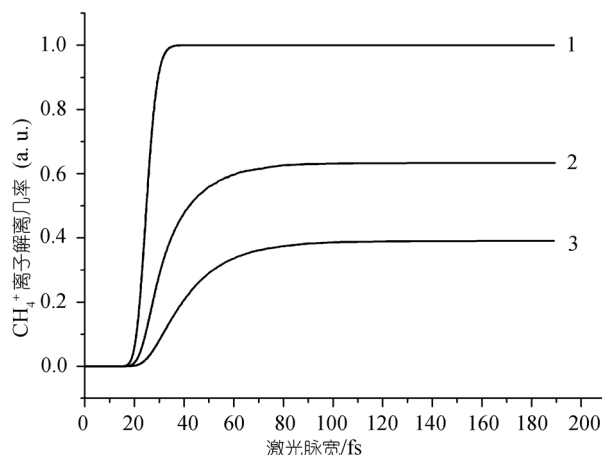


图3 根据场致解离模型计算的甲烷离子解离几率与激光脉宽关系图

1, 无修正; 2, 对分子取向效应进行修正; 3, 进一步对激光强度的空间分布进行修正

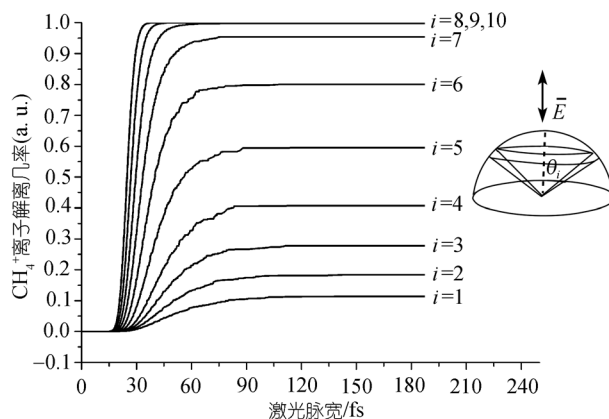


图4 10个不同锥壳层中甲烷离子解离几率与激光脉宽关系图

插图为一半球, 被分成10个等体积的锥壳层, 在任意的第*i*个壳层中, 解离C—H键键轴与激光场矢成一确定角 θ_i , 作用在C—H键上有效场幅是 $E_{0i} = E_0 \cos \theta_i$ (E_0 是激光场幅, 相应于激光峰值强度 $8.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\cos \theta_i = 0.1i$)

的不同区域甲烷离子的解离几率不同. 为了作空间修正, 我们把焦点区域分成 5 个激光强度分布看成是均匀的等体积柱壳层(激光强度依次是 6.6×10^{13} , 4.4×10^{13} , 3.0×10^{13} , 2.0×10^{13} , 1.3×10^{13} W/cm²). 每个壳层里解离几率用准经典轨线计算方法算出, 5 个壳层里解离几率平均即得修正后的解离几率(如图 3 中曲线 3).

图 2 中曲线 1 显示 CH₃⁺ 离子的相对产量, 曲线 2 显示计算的甲烷离子的解离几率. 实验观察和理论计算都表明解离几率受脉宽影响, 实验曲线和计算曲线变化趋势相同. 随着激光脉宽的增加甲烷离子解离增强, 这是因为在长脉冲激光作用下, 更多的甲烷分子离子的 C—H 键经激光场较长时间的拉伸后断裂. 然而修正后的理论结果与实验结果仍存在较大差异, 这种差异可能来自于计算中只考虑了电子基态的甲烷离子解离以及激光脉冲的矩形波假设. 同时我们采用的是准经典轨线计算, 没有考虑量子效应, 这也可能造成偏差.

实验和理论结果的大致相符证明甲烷离子的初级解离过程能用场致解离模型处理, 实验和理论结果的比较也说明在计算解离几率时, 应该考虑分子取向及激光强度的空间分布. 图 3 中曲线 3 表明在激光峰值强度 8.0×10^{13} W/cm² 下, C—H 键的解离至少需要 23 fs. 解离几率随脉宽增加而迅速增加, 增长趋势在 100 fs 附近变得平缓. 因为我们激光脉宽不能压缩到 20 fs 以下, 因此实验上不能观察甲烷离子的阈值解离.

综上所述, 实验和理论结果的确表明激光脉宽影响甲烷离子的解离. 在固定的激光峰值强度下, 甲烷离子解离会随脉宽增加而增强, 在较长脉宽时不再增强.

致谢 感谢王素凡博士在准经典轨线计算方面的帮助和中国科学院化学研究所夏安东在激光系统维护方面的帮助. 本工作为国家自然科学基金(批准号: 29973052)和国家重点基础研究发展规划(973)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Seideman T, Ivanov M Y, Corkum P B. Role of electron localization in intense-field molecular ionization. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 2819—2822[DOI]
- 2 Dietrich P, Corkum P B. Ionization and dissociation of diatomic molecules in intense infrared laser fields. *J Chem Phys*, 1992, 97: 3187—3198[DOI]
- 3 Zavriyev A, Bucksbaum P H, Muller H G, et al. Ionization and dissociation of H₂ in intense laser fields at 1.064 μ m, 532 nm, and 355 nm. *Phys Rev A*, 1990, 42: 5500—5513 [DOI]
- 4 Smith D J, Ledingham K W D, Kilic H S, et al. Ionization and dissociation of benzaldehyde using short intense laser pulses. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 2519—2526[DOI]
- 5 Posthumus J H, Frasinski L J, Giles A J, et al. Dissociative ionization of molecules in intense laser fields: a method of predicting ion kinetic energies and appearance intensities. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 1995, 28: L349—L353 [DOI]
- 6 Frasinski L J, Codling K, Hatherly P A. Covariance mapping: A correlation method applied to multiphoton multiple ionization. *Science*, 1989, 246: 1029—1031
- 7 Bandrauk A D, Atabek O. Semiclassical methods in multiphoton diatomic spectroscopy: Beyond perturbation theory. *J Phys Chem*, 1987, 91: 6469—6478[DOI]
- 8 Chelkowski S, Bandrauk A D. Two-step Coulomb explosions of diatoms in intense laser fields. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 1995, 28: L723—L731[DOI]
- 9 Tang X P, Wang S F, Elshakre M E, et al. The field-assisted stepwise dissociation of acetone in intense laser fields. *Phys Chem A*, 2003, 107: 13—18 [DOI]
- 10 Wang S F, Tang X P, Gao L R, et al. The dissociation of methane in intense femtosecond laser fields. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 6123—6129[DOI]
- 11 Elshakre M E, Gao L R, Tang X P, et al. Dissociation of acetaldehyde in intense laser fields: Coulomb explosion or field-assisted dissociation? *J Chem Phys*, 2003, 119: 5397—5405[DOI]
- 12 Chin S L. From multiphoton to tunnel ionization. In: Lin S H, Villaeys A A, Fujimura Y, eds. *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy*. Singapore: World Scientific, 2004. 249—272
- 13 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 98*. Revision A7. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc, 1998
- 14 Meng Q T, Yang G H, Sun H L, et al. Theoretical study of the femtosecond-resolved photoelectron spectrum of the NO molecule. *Phys Rev A*, 2003, 67: 063202-1—063202-4
- 15 Wunderlich C, Kobler E, Figger H, et al. Light-induced molecular potentials. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(12): 2333—2336[DOI]

(2005-12-07 收稿, 2006-03-21 接受)