

[综述]

多原子分子在强飞秒激光场中的解离*

王 操 孔繁敖

(中国科学院化学研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 强场化学是一个新的研究领域, 分子在强激光场中解离则是该领域中的一个重要课题. 本文阐述分子在强飞秒激光场($10^{13} \sim 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)中的解离规律以及我们所提出的场致解离(FAD)理论. 在模型中我们考虑的是分子离子的解离, 而且只考虑那些键轴平行于激光场方向的离子. 此模型要求先计算出分子离子的缀饰势能面(Dressed PES), 再计算键长随时间变化的准经典轨线(QCT). 以甲烷、丙酮为例进行了实验和理论研究, 理论计算的结果能很好地阐明观察到的实验结果.

关键词: 强飞秒激光场, 飞行时间质谱, 场致解离, 甲烷, 丙酮

中图分类号: O643

自 20 世纪 90 年代以来, 随着超短脉冲激光技术的迅速发展, 新领域不断扩展. 过去无法研究的强场作用下分子的物理和化学过程都被观察到. 超短激光脉冲能短到飞秒($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$)量级, 相应激光场电场强度可达到很高, 峰值强度可以达到甚至超过分子内的库仑场强度.

一般分子内的原子实与价电子之间的库仑场非常强, 其量级为 $10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. 通常激光的电场强度远小于此量级, 而飞秒激光由于其脉冲宽度极窄, 峰值功率密度可达很高. 如果飞秒激光的脉冲宽度为 100 fs, 单脉冲能量为 100 μJ , 聚焦后的焦斑面积为 10^{-4} cm^2 , 其峰值功率密度就能达到 $10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 激光强度 I 和相应的电场强度 E 之间的关系为

$$I = \epsilon_0 c E^2 / 2$$

式中 ϵ_0 是真空中介电常数, c 是光速. 当激光强度的单位是 $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电场强度的单位是 $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时,

$$E = 27.4 I^{1/2}$$

当激光的峰值功率密度为 $1 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 所产生的电场强度即为 $2.7 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. 因此用飞秒激光技术所得到的激光的电场强度能够接近、达到、甚至超过分子内的电场强度. 在这样强的激光作用下, 人们观察到很多新现象: 对于原子而言, 有

高次谐波 (high harmonic generation)^[1-3], 阈上电离 (above threshold ionization)^[4-7]; 对于分子而言, 有阈上解离 (above threshold dissociation)^[8], 库仑爆炸 (Coulomb explosion)^[9-12], 场致电离, 场致解离等. 因此形成了强场化学这一新的领域.

当激光的强度达到 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 分子在瞬间电离成带多个电荷的分子离子, 后者在库仑力的排斥下, 同时发生若干个化学键的断裂, 产生具有较大动能的多电荷原子和多电荷分子碎片, 即发生库仑爆炸. 其特征是产生多电荷母体离子和多电荷小碎片离子, 并具有较大的动能. 我们将在另文中研讨这一现象.

当在稍低的激光强度 ($10^{13} \sim 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下, 分子会在激光场中发生一种全新的解离——场致解离^[13-15]. 目前, 利用全量子 and 半经典方法, 只能对氢分子和氢分子离子在强激光场中的行为进行比较精确的研究^[16-23], 而多原子分子的含时薛定谔方程的精确求解是很困难的, 所以人们至今对这种解离过程了解很少.

我们对若干多原子分子进行了实验研究, 测量了碎片质谱和激光强度的关系, 考察了碎片的方向和激光偏振方向之间的关系. 根据大量事实, 总结出这种场致解离具有如下的一些特点: 在较低的激

2004-04-30 收到初稿, 2004-05-31 收到修改稿. 联系人: 孔繁敖 (E-mail: kong@iccas.ac.cn; Tel: 010-62555347). * 国家重点基础研究发展规划项目 (973) 和国家自然科学基金 (29973052) 资助

光场下, 分子只发生单电荷电离, 因此不是库仑爆炸式的解离; 这种解离只受单次飞秒激光脉冲的作用, 因此不是多步光解; 分子的解离和激光的波长无关, 因此不是多步共振光激发过程; 分子最终能解离成各种原子, 因此各种化学键都能断裂; 分子的解离效率和碎裂程度强烈地依赖于激光的强度, 暗示导致分子的解离是强电场; 初级碎片离子的飞行方向强烈地依赖于线偏振激光的偏振方向, 说明分子的解离是由特定方向的电场引起的。

我们继而发展了一些新理论来研究原子和分子在强场的解离, 提出了场致解离 (field-assisted dissociation, FAD) 的理论, 建立了模型并作了动力学计算。这些理论诠释和计算结果成功地解释了多原子分子场致解离的特殊现象, 揭示了发生场致解离的物理本质。本文即对这些开创性的工作作一总结, 前人对此所作的一些少量研究报导可参见我们以前发表文章中的引文。本文首先介绍实验方法、理论模型和计算程序, 再以几个分子的场致解离为例, 详细介绍如何弄清解离的全过程。

1 实验方法

自建的飞秒激光振荡器, 由 Nd:YVO₄ 激光器 (Verdi V-5, Coherent) 输出倍频光 (2.50 W, 532 nm) 泵浦, 输出重复频率 84 MHz、波长 800 nm、脉冲宽度 50 fs 的飞秒激光脉冲序列。此脉冲序列作为种子光输入到由 Nd:YLF 激光器 (DPH-527, Quantronix) 输出的倍频光 (10 W, 527 nm) 泵浦的钛蓝宝石多通放大器 (Odin, Quantronix) 放大, 最后得到最短脉宽为 70 fs、频率为 1000 Hz 的放大激光脉冲。此激光脉冲通过焦距为 15 cm 的透镜聚焦到飞行时间质谱系统的真空室内, 焦斑直径为 40 μm 左右。气体样品通过直径为 500 μm 的毛细管连续喷入真空室, 与激光束垂直相交, 分子发生电离和解离后产生的电子和离子由飞行时间质谱系统检测。

分子在极板之间被强激光电离和解离, 产生的离子先被 200 V 的偏压加速, 再被 900 V 的电场加速, 然后自由飞行 500 mm 到达双微通道板 (MCP) 检测器。MCP 接受信号并放大 10^6 倍, 输入到 100 MHz 的瞬态采集卡, 将信号累加。

有一部分实验是为了研究解离碎片随激光偏振方向而变化, 在进行这些实验时我们在距离激光与分子相互作用区 8 mm 处加一个直径为 3 mm 的小孔, 并将偏压设置为 0 V, 离子自由飞行 8 mm 后才被 900 V 的电压加速, 然后又自由飞行 500 mm。飞

行方向与 TOF 飞行管轴向的角度小于 11° 的离子才能被检测。用已知偏振方向的激光和格兰棱镜确定半波片的初始位置。实验中, 通过转动光路中半波片的角度来改变激光的偏振方向。半波片每改变 1° , 激光偏振方向改变 2° 。

利用飞秒激光系统和飞行时间质谱系统, 对分子在强场发生的电离和解离现象进行了研究, 所研究的分子包括: 单原子分子, 例如氦气, 氩气; 双原子分子, 例如氢气, 氧气, 氮气; 多原子分子, 例如甲烷, 乙烷, 乙烯, 乙炔, 丙酮等。

2 理论模型和计算方法

多原子分子的电离通常发生在较低的激光场中 ($10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), 因此我们考虑的是分子离子而不是中性分子的解离。当激光作用于分子时, 只考虑那些能解离的化学键的键轴平行于激光外场方向的分子离子。假设只有沿激光外场方向的键的键长发生变化, 而分子的其它几何构型不发生改变。同时还假设只考虑解离分子的电子基态。相应的计算结果表明, 在足够强的激光场中, 由于化学键被外加电场拉伸而使分子可以自行解离。此模型称为场致解离 (FAD) 模型。

此模型应用于强激光场中分子的解离过程包括下列步骤: 在不同激光强度下, 分子离子的缀饰基态势能面 (Dressed PES) 的计算; 键长随时间变化的准经典轨线 (QCT) 计算; 平均解离时间和解离几率的计算。

2.1 缀饰基态势能面的计算

首先优化中性分子和分子离子的几何模型。假设解离键键轴与所加激光的电场方向平行。用高斯 98 软件包中的 "FIELD" 选项, 以 Hartree-Fock (RHF 或 UHF)/6-31G 基组计算了在不同激光强度下解离键的缀饰基态势能面。以上计算是在不同激光强度下, 沿解离键键轴以两个相反方向进行。计算结果表明, 所有的势能面都被外加电场扭曲, 尤其是在键距较大的一侧。在计算中场强小于 0.2 a. u. , 此时微扰理论仍旧成立。

2.2 准经典轨线计算

分子离子的解离动力学可以看作是核在由激光外场调制的基态势能面上的运动。这时化学键在激光场中被拉伸, 而高斯波包的运动可代表核的运动。波包以许多条轨线表示, 其轨迹由牛顿力学决定。波包的运动开始于自由场中的势能面, 周期性地经过在不同激光强度下的各种势能面。在一段很短的

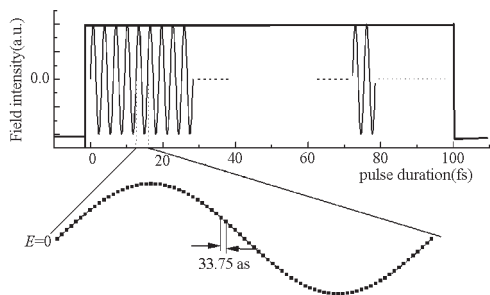


图1 激光脉冲波形示意图

Fig. 1 Rectangular envelope of the 100 fs laser pulse divided into 37 sinusoidal optical cycles. Each cycle has a time duration of 2.7 fs. In the calculation, each cycle consists of 80 steps^[14]

时间间隔中,它沿某一缀饰势能面上运动,然后在下一个时间间隔中,它在另一个缀饰势能面上运动.

基于以上假设,我们考虑了脉冲宽度为 100 fs 的激光场. 实验中激光的波长为 800 nm, 一个光学周期为 2.7 fs. 整个激光脉冲模拟为矩形方波, 这样, 有 $100/2.7 = 37$ 个光学周期(如图 1 所示). 在计算中把 2.7 fs 分割为 80 个时间等份, 每个等份的时间为 33.75 as, 即 0.03375 fs. 此时间为波包在一个势能面上运动的时间. QCT 计算从 R_0 处开始. 考虑 Frank-Condon 原理, 我们假设在非常快的电离过程中分子的几何构型不发生变化, 将 R_0 取为中性分子的平衡键距. 同时还假设波包的初始速度为零. 波包在无场的势能面上运动了 33.75 as 后, 转向第一个缀饰的势能面上, 以下类推. 在前半个光学周期中, 外加电场在某一个方向上与解离键轴相平行, 波包运动经历过 40 个势能面, 从无场势能面到被最高电场调制后的势能面, 然后再回到无场的势能面上. 在下半个光学周期中, 波包进行着与在前半个光学周期中一样的运动, 只是外加电场的方向指向相反方向. 在全部 100 fs 的激光脉冲中, 波包重复着同样的运动.

数以千计的轨线加权的平均轨线反映了解离键长随时间的改变. 在中等强度的激光场中, 键长随时间振荡, 但在强场中键长是单调增加. 可以认为键长达到 0.6 nm 时化学键已发生解离. 解离几率可定义为解离的轨线数与总轨线数的比值. 此外不妨规定, 造成 1% 轨线解离时所对应的激光强度为解离阈值强度.

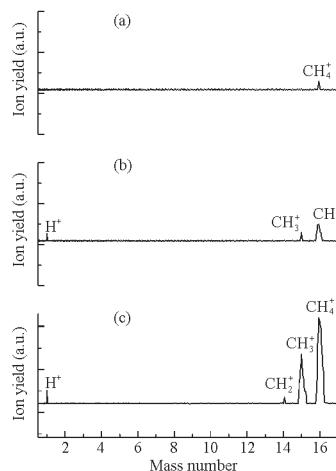


图2 甲烷在强飞秒激光场中的飞行时间质谱图

Fig. 2 TOF mass spectrum of methane irradiated by an intense laser (160 fs pulses at 800 nm)^[14] the laser intensity: (a) $7.6 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, (b) $8.0 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, (c) $1.0 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

3 甲烷在强飞秒激光场中的解离

3.1 初级解离通道

图 2a 显示当激光强度为 $7.6 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 出现了质量数为 16 amu 的质谱峰, 对应于母体离子 CH_4^+ , 说明此时只有中性分子 CH_4 发生了电离. 增加激光强度到 $8.0 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时(图 2b), 表明了 C-H 中有一个键发生了解离. 在更高的激光强度下(图 2c), 质谱图出现了 CH_2^+ (14 amu) 的峰.

可用场致解离模型计算 CH_4^+ 离子的初级解离过程. 在不同的激光外场下, 分子的势能面发生了扭曲, 如图 3 所示. 在此基础之上, 准经典轨迹线的计算表明即使当激光强度为 $5.6 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,

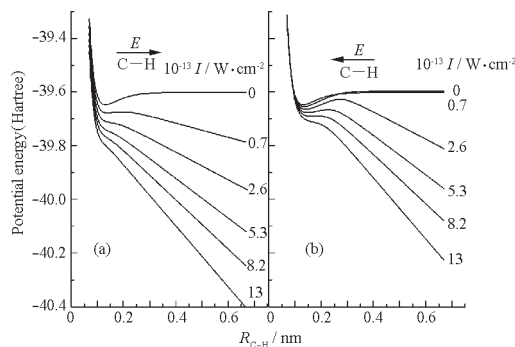


图3 CH_4^+ 离子在不同激光强度下, 在两个方向相反的外场作用下的势能面

Fig. 3 Potential energy surfaces (PESs) of the CH_4^+ at different laser intensities and in two opposite laser field direction^[14]

The field vector is shown by the arrows: (a) $\text{C} \rightarrow \text{H}$; (b) $\text{H} \rightarrow \text{C}$

H⁺也可从母体离子中脱离出来. 场致解离模型可以预言分子离子在反应过程中的电荷分布, 或者优先发生的解离通道.



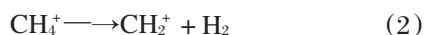
或



图 3a 和 3b 分别表明了外场方向和外场强度对势能面的影响. 当电场的方向如图 3a 所示指向 H 原子时, 势能面变形程度较大, 解离的倾向性高, 产生初级碎片 H⁺ 和 CH₃. 相反的, 图 3b 显示了势能面受外加电场的影响较小, 因此发生解离的倾向性较低. 也就是说, 反应 1b 是优先的通道, 在本文后面部分所述的角度分布实验也证实了这种通道的优选性.

3.2 次级解离通道

当升高激光强度时, 初级碎片离子 CH₃⁺ 进一步解离而生成更小的碎片离子, 图 2(c) 显示了当激光强度升高到 $1.0 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 出现了质量数为 14 即对应于 CH₂⁺ 离子的峰, CH₂⁺ 离子可以通过两种解离通道产生, 即



或



继续增加激光强度到 $1.3 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 如图 4 所示, 出现了质量数为 13 和 12 的质谱峰, 分

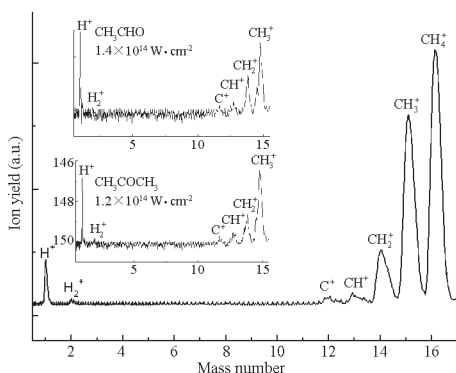


图 4 $I = 1.3 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 甲烷分子的飞行时间质谱图

Fig. 4 TOF mass spectrum of methane irradiated by a 160 fs, 800 nm laser at the intensity $1.3 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

The inset shows the mass spectra of CH₃CHO and CH₃COCH₃, verifying the similarity of the dissociation threshold and dissociation profile of the CH₃⁺ ion into the secondary fragments CH₂⁺, CH⁺, and C⁺, among the CH₃-carrying molecules^[14]

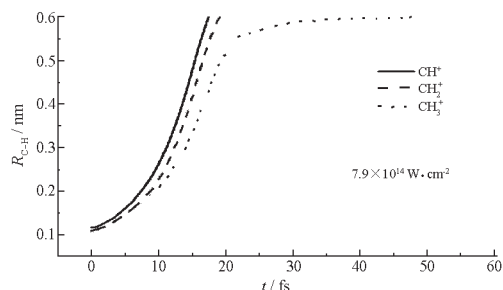


图 5 在 $I = 7.9 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的强激光场中, CH⁺、CH₂⁺ 和 CH₃⁺ 离子中 C-H 键平均键长的准经典轨线

Fig. 5 Quasi-classical trajectory of the averaged C-H distances of CH⁺, CH₂⁺, and CH₃⁺ ions at the laser intensity of the field ($I = 7.9 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[14]

别对应于 CH⁺ 和 C⁺ 离子. 有两种可能的通道产生 CH⁺ 碎片离子.



对于以上这些解离通道, FAD 理论计算表明, 无论是 CH₃⁺、CH₂⁺ 或 CH⁺ 离子, 在强激光场下都能脱去 H 原子. 图 5 是我们用 QCT 方法计算上述三个离子中 C-H 键长随时间而变化的计算结果.

3.3 碎片离子的角度分布

运用线偏振激光探测了碎片离子的角度分布. 在 $I = 1.8 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光场中, 当激光偏振方向平行于飞行筒的轴方向时, H⁺ 的产量最大, 而当两者垂直时, H⁺ 离子的产量最少 (图 6). 而其它离子例如 CH₃⁺、CH₂⁺、CH⁺ 和 C⁺ 没有显示出这样的角度分布. 对于此角度分布唯一可能的解释就是: 激光场的方向与 CH₄ 分子中一个 C-H 键的键轴方向相同, 强激光场造成键的断裂, 使得作为初级

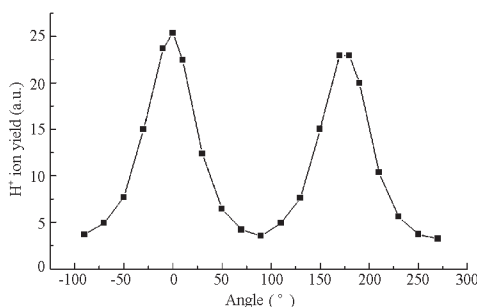


图 6 $I = 1.8 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时 H⁺ 的角度分布图
Fig. 6 Dependence of the H⁺ yield on the angle between the laser polarized plane and the TOF axis. The field intensity $I = 1.8 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[14]

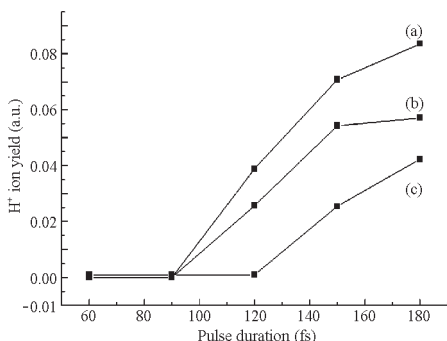


图7 H⁺产量与激光脉宽关系
Fig. 7 Dependence of the H⁺ yield on the laser pulse duration
 the laser intensity (a) $9.3 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,
 (b) $8.0 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, and (c) $6.6 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

产物的 H⁺ 离子沿激光外场方向解离, 也就是说, 此实验结果也证实优选反应通道是 1b 的理论预言.

3.4 碎片离子 H⁺ 随激光脉宽变化

准经典轨线计算表明 C-H 键解离需要一定的时间 (图 5), 我们测量了三个不同的功率密度下 H⁺ 产量与激光脉宽关系 (图 7). 其结果证明了这一预言. 图 7 表明 C-H 键的解离至少需要大约 100 fs 的时间. 由图 7 还可看到随着激光强度的增加, 解离所必需的时间减少. 这点又是场致解离的特征, 也和我们计算的结果一致.

4 丙酮在强飞秒激光场中解离

4.1 不同激光强度下的飞行时间质谱

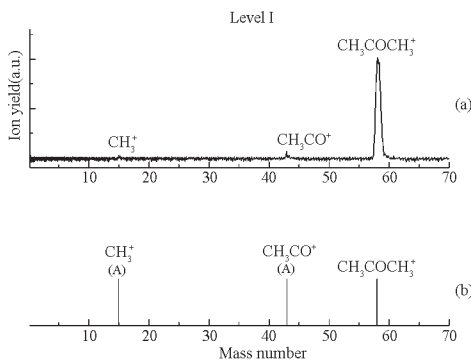


图8 (a)丙酮在激光强度为 $0.72 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (等级 I) 时的飞行时间质谱; (b)丙酮在激光强度为 $2.2 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (等级 I) 时的模拟质谱

Fig. 8 (a) the experimental mass spectrum of the dissociation of acetone at the laser intensity of $0.72 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (level I); (b) simulated mass spectrum of the dissociation of acetone at the threshold intensity of $2.2 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (level I). The dissociation channel refers to channel A in Table 1^[13]

我们研究了丙酮在三个不同激光强度 (0.72×10^{14} 、 0.96×10^{14} 和 $1.1 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 时的解离情况, 分别用 I 到 III 等级来表示. 当激光强度为等级 I 时 ($0.72 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), 如图 8a 所示, 观察到初级碎片 CH_3^+ (15 amu) 和 CH_3CO^+ (43 amu), 表明 C-C 键开始断裂. 当增加激光强度到等级 II ($0.96 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), 出现新的质谱峰, $\text{CH}_3\text{CCH}_3^+$ (42 amu) 和 O^+ (16 amu) 离子, 如图 9a 所示. 这表明在此激光强度下, 母体离子分子中 C=O 键发生了解离. 因为没有观察到 CH_3C^+ (27 amu) 的质谱峰, 因此 O^+ 离子不是来源于 CH_3CO^+ 离子. 继续增加激光强度到等级 III ($1.1 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), 如图 10a 所示, 在质谱图上观察到新峰 H^+ (1 amu), 表明 C-H 键的断裂. 另外, 出现了质量数为 27 和 14 的两个峰, 我们指认前者为 CH_3C^+ 离子, 后者为 CH_2^+ 离子. 再继续增加激光强度到 $1.5 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 我们可以观察到所有的由初级和次级通道解离产生的碎片离子. 结果说明了丙酮分子在功率密度为 $10^{13} \sim 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的强飞秒激光场中发生解离的顺序性.

4.2 解离动力学的理论计算

运用 FAD 模型可成功地预言实验中所观察到丙酮的不同解离通道及其产物. 为此, 首先计算了在不同强度激光下, 母体离子 C-C 键的被外场调制的势能曲线 (图 11a 和 11b). 再以准经典轨线方法计算了分子离子的理论解离几率. 丙酮分子中有

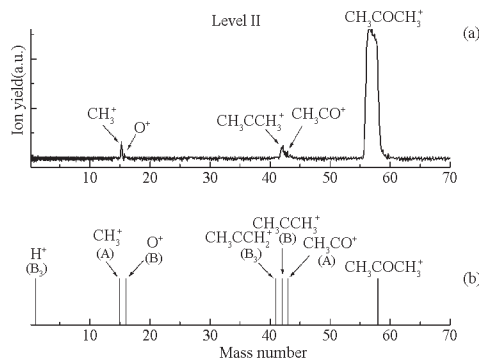


图9 (a)丙酮在激光强度为 $0.96 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (等级 II) 时的飞行时间质谱; (b)丙酮在激光强度为 $2.3 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (等级 II) 时的模拟质谱

Fig. 9 (a) the experimental mass spectrum of the dissociation of acetone at the laser intensity of $0.96 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (level II); (b) simulated mass spectrum of the dissociation of acetone at the threshold intensity of $2.3 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (level II). The dissociation channels refer to channel A, B, B2, B3 or C₆ in Table 1^[13]

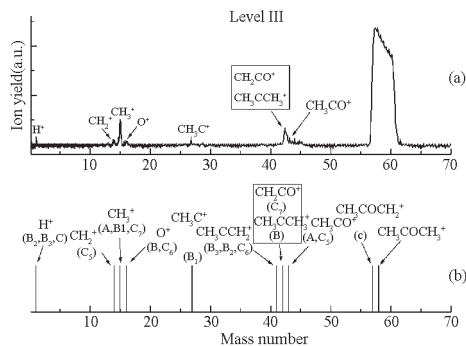


图 10 (a)丙酮在激光强度为 $1.1 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (等级 III) 时的飞行时间质谱; (b)丙酮在激光强度为 $2.5 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (等级 III) 时的模拟质谱

Fig. 10 (a) the experimental mass spectrum of the dissociation of acetone at the laser intensity of $1.1 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (level III); (b) simulated mass spectrum of the dissociation of acetone at the threshold intensity of $2.5 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (level III). The simulated mass spectrum reproduces the experimental mass spectrum via channel A, B, C, B1, B2, B3, and C₆^[13]

四种类型的化学键, 即 C-C 键、C-O 键、C-H₍₁₎ 和 C-H₍₂₎ 键, 如图 12 中的插图所示. 我们的 QCT 计算都基于激光外场的偏振方向平行于各个解离键的键轴. 结果表明, 激光强度为 $3.5 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 在特定的时间间隔 (例如 100 fs) 内 C-C 键的平均键长增加最多, 最快达到 0.6 nm, 因此最容易发生断键. 而 C-O、C-H₍₁₎ 和 C-H₍₂₎ 键的键长的

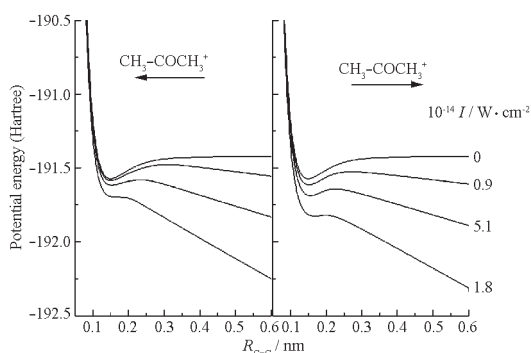


图 11 (a)外加电场方向为 CH_3 基团指向 CH_3CO 时, 母体离子 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 中 C-C 键的势能曲线; (b)外加电场方向为 CH_3CO 基团指向 CH_3 时, 母体离子 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 中 C-C 键的势能曲线

Fig. 11 The PES of the C-C bond dissociation of the parent ion $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ with the laser field vector direction indicated by the arrow (a) from the CH_3 group to the CH_3CO group; (b) from the CH_3CO group to the CH_3 group^[13]

增加很少, 因此解离几率较低. 此计算结果解释了在激光强度为 I 等级时, 为什么只观察到 CH_3^+ 和 CH_3CO^+ 碎片. (解离阈值 $2.2 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 对应于解离几率为 1%).

在等级 II (激光强度 $0.96 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 时, 计算表明母体离子的 C-O 发生解离, 产生了 $\text{CH}_3\text{CCH}_3^+$ 和 O^+ 碎片, 计算解离阈值为 $2.3 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 阈值强度下解离方式如图 9b 所示. 图 10b 显示了在激光强度为等级 III 时模拟得到的质谱图. 根据我们的理论计算, C-H 键的解离阈值为 $2.5 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 当激光强度为 $5.1 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 大量解离产生了作为初级碎片离子的 $\text{CH}_3\text{COCH}_2^+$ 和 H^+ . 运用上述模型, 我们还计算了在等级 III 时, 次级解离通道的解离几率. 这些过程涉及 $\text{CH}_3\text{CCH}_3^+$ 和 $\text{CH}_3\text{COCH}_2^+$ 的解离, 分别生成观察到的碎片 $\text{CH}_3\text{C}^+ + \text{CH}_3^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CCH}_2^+ + \text{H}^+$ 和 $\text{CH}_2^+ + \text{CH}_3\text{CO}^+$.

当激光强度高于等级 III 时, 更多的次级解离通道发生了解离, 大部分产生出 H^+ . 通过计算确认了 CH_3CO^+ 解离产生 $\text{COCH}_2^+ + \text{H}^+$ 和 $\text{CH}_3^+ + \text{CO}^+$, 而 $\text{CH}_3\text{COCH}_2^+$ 解离分别产生 $\text{CH}_3\text{COCH}^+ + \text{H}^+$ 、 $\text{CH}_2\text{CCH}_2^+ + \text{H}^+$ 和 $\text{CH}_2\text{COCH}^+ + \text{H}^+$.

我们把在各个等级的激光强度下, 理论预言的解离方式与飞行质谱作了对比, 有很好的一致性. 其结果总结在表 1 中. 然而, 需要指出的是实验解离阈值即碎片离子开始出现时所对应的激光强度, 要远远低于理论解离阈值. 如果定义产生 1% 碎片离子所对应的激光强度为解离阈值, 则理论和实验阈值接近. 例如, C-C、C-O 和 C-H₍₁₎ 的理论阈

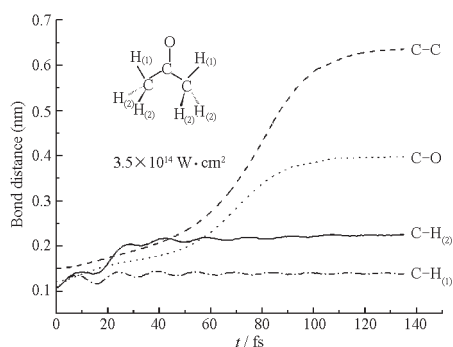


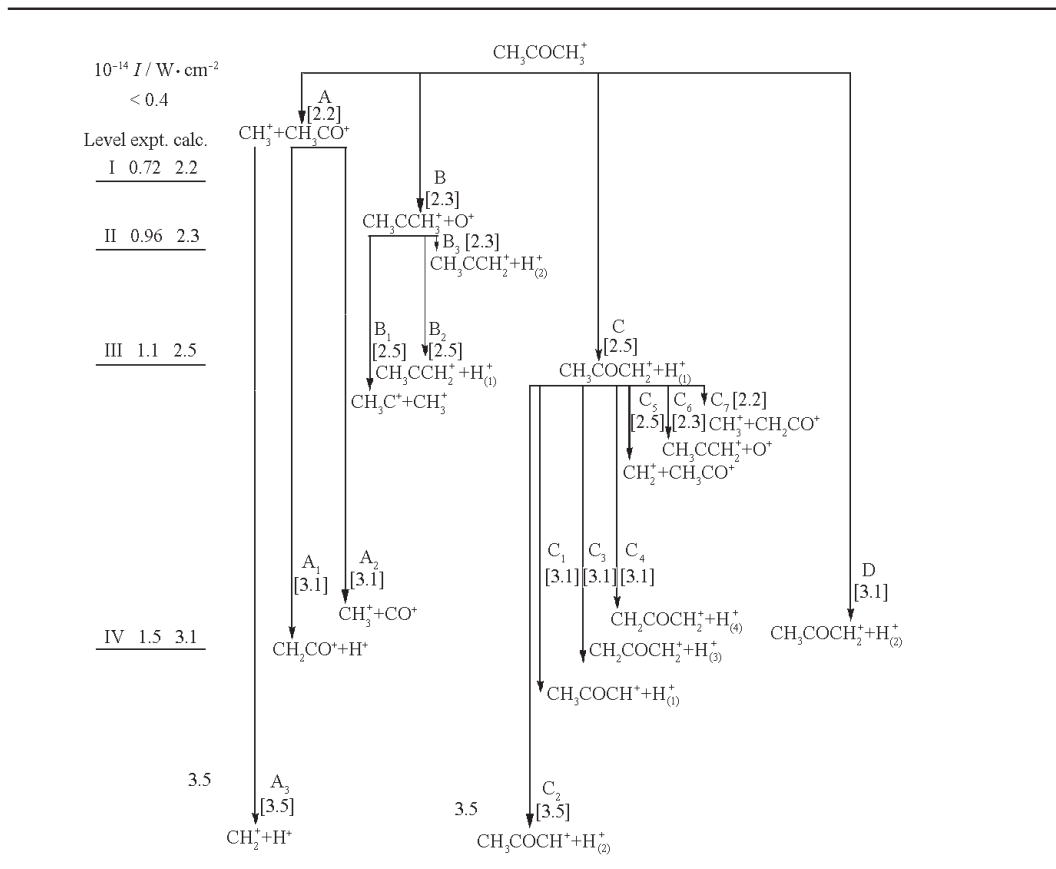
图 12 激光强度为 $3.5 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 丙酮分子不同键长的轨线

Fig. 12 Trajectory of the dissociation of the different bonds of acetone at the intensity of $3.5 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

The numbering of the H atoms of the different C-H bonds is shown in the inset of the figure^[13].

表 1 在四种强度的激光场中, 母体离子 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ 的初级和次级解离通道

Table 1 The possible primary and secondary dissociation channels of the parent ion, $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$, shown with the experimental and theoretical levels I ~ IV of laser intensity^[13]



I: threshold laser intensity

值 2.2×10^{14} 、 2.3×10^{14} 和 $2.5 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 分别对应于观察到的实验阈值 0.72×10^{14} 、 0.96×10^{14} 和 $1.1 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

5 总结

总而言之, 质谱研究结果表明, 多原子分子的骨架在强飞秒激光场中会逐步瓦解, 形成一个碎片。这种解离方式是新型的。我们提出了强场场致解离 (FAD) 理论, 认为分子在强飞秒激光场中能改变自身的构型, 再以准经典轨线计算来证实分子会发生解离。本文以甲烷和丙酮分子为例阐述了理论和实验符合一致的研究结果。

References

- 1 L'Huillier, A.; Lompre, L. A.; Mainfray, G.; Manus, G. Atoms in intense laser fields. Boston: Academic Press, Inc., 1993, 137-206
- 2 Norreys, P. A.; Santala, M.; Clark, E.; Zepf, M.; Watts, I. Physics of Plasmas, 1999, 6(5): 2150
- 3 Hay, N.; Springate, E.; Mendham, K.; Marangos, J. P.;

- Castillejo, M. Rutherford Appleton Laboratory Annual Report, 1998, 99: 92-93
- 4 Agostini, P.; Fabre, F.; Mainfray, G.; Petite, G.; Rahman, N. K. Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 1127
- 5 Freeman, P. R.; Bucksbaum, P. H.; Milchberg, H.; Darak, S.; Schumacher, D. Phys. Rev. Lett., 1987, 59: 1092
- 6 Mevel, E.; Breger, P.; Trainham, R.; Petite, G.; Agostini, P. Phys. Rev. Lett., 1993, 70: 406
- 7 Zietkiewicz, C. J.; Gu, Y. Y.; Farkas, A. M.; Eden, J. G. J. Chem. Phys., 1994, 101: 86
- 8 Zavriyev, A.; Buckbaum, P. H.; Squier, J.; Salane, F. Phys. Rev. Lett., 1993, 70: 1077
- 9 Cornaggia, C. Phys. Rev. A, 1995, 52: R4328-R4331
- 10 Hering, Ph.; Cornaggia, C. Phys. Rev. A, 1998, 57(6): 4572
- 11 Ledingham, K. W.; Singhal, P. R.; Smith, D. J.; McCanny, T.; Graham, P.; Kilic, H. S.; Peng, W. X.; Wang, L. S.; Langely, A. J.; Taday, P. F. J. Phys. Chem. A, 1998, 102: 3002
- 12 Wu, C. Y.; Ren, H. Z.; Liu, T. T.; Ma, R.; Yang, H.; Hongling, J.; Gong, Q. H. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2002, 35: 1

- 13 Tang, X. P.; Wang, S. F.; Elshakre, M. E.; Gao, L. R.; Wang, Y. L.; Wang, H. F.; Kong, F. A. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**(1): 13
- 14 Wang, S. F.; Tang, X. P.; Gao, L. R.; Elshakre, M. E.; Kong, F. A. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**(32): 6123
- 15 Elshakre, M. E.; Gao, L. R.; Tang, X. P.; Wang, S. F.; Kong, F. A. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **119**(11): 5397
- 16 Trump, C.; Rottke, H.; Korm, G.; Sandre, W.; Lein, M.; Engel, V. *Phys. Rev. A*, **2000**, **62**: 063402
- 17 Dietrich, P.; Ilkov, M. Yu.; Corkum, P. B. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 4150
- 18 Talebpour, A.; Vijayalakshmi, K.; Bandrauk, A. D.; Nguyen-Dang, T. T.; Chin, S. L. *Phys. Rev. A*, **2000**, **62**: 042708
- 19 Frasiniski, L. J.; Posthumus, J. H.; Plumridge, J.; Coding, K. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, **83**: 3625
- 20 Bandrauk, A. D.; Lu, H. Z. *Phys. Rev. A*, **2000**, **62**: 053406
- 21 Kawata, I.; Kono, H.; Fujimura, Y.; Bandrauk, A. D. *Phys. Rev. A*, **2000**, **62**: 031401(R)
- 22 Lin, J. T.; Jiang, T. F. *Phys. Rev. A*, **2000**, **63**: 013408
- 23 Shao, Y. L.; Fraser, D. J.; Hutchinson, M. H. R.; Larsson, J.; Maragos, J. P.; Tisch, J. W. G. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **1996**, **29**: 5421

Dissociation of Polyatomic Molecules in the Intense Femtosecond Laser Field*

Wang Cao

Kong Fan-Ao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Chemistry in strong laser fields is a new research field in which dissociation of molecules in the intense laser field is a current topic of interest. Our results, including the theoretical model of field-assisted dissociation (FAD) and the experimental investigations on the dissociation of CH_4 and CH_3COCH_3 in the intense femtosecond laser field are presented. Some assumptions are made in the model. When a laser field applies to a molecule, only the change of the one bond length, which lies along with the laser field, is taken into account and the rest of the molecular geometry is fixed. In addition, only molecular ions in the ground electronic state are considered. *Ab initio* potential energy surfaces in the external fields indicate that chemical bond tends to dissociate. QCT (quasi-classical trajectory) calculations clearly show the processes of bond breaking. It was found that the calculations based on the theoretical model are in excellent agreement with the experiment data.

Keywords: Intense femtosecond laser field, TOF-MS, Field-assisted dissociation, Methane, Acetone