

乙酸甲酯在强激光场下的电离*

熊轶嘉 吴成印 高 振 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)

杨晓东 陆海鹤 徐至展

(中国科学院上海光机所强光光学开放研究实验室, 上海 201800)

关键词: 乙酸甲酯, 飞秒激光, 隧道电离, Keldysh 因子

学科代码: B030402

强场下分子的电离与解离研究是一个新的研究领域. 分子内的分子实与价电子之间的库仑场强度为 $10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 量级. 通常激光的电场强度远小于这个量级, 因此可以采用微扰理论来解释分子在激光场中的电离与解离. 如果激光场的功率密度达到 $10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上, 其电场强度就能到 $8.7 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 达到甚至超过分子内的电场强度. 此时微扰理论已经不太适用, 分子的电离机理及研究方法将有所不同^[1-5].

关于强场电离与解离的理论没有统一的解释^[2,3]. 在强场下通常用 Keldysh 因子 γ 来判断原子的电离方式^[6]:

$$\gamma = \frac{\omega_0 \sqrt{2E_{\text{IP}}m_e}}{eE_0}$$

其中 ω_0 为激光圆频率, E_{IP} 为分子的电离能, m_e 电子质量, e 电子电荷, E_0 为激光的功率密度. 如果 $\gamma \ll 1$ 表示分子的电离途径大体上是隧道电离, 如果 $\gamma \gg 1$ 是多光子电离. 当 $\gamma \sim 1$ 时两种电离机理都是可能存在的.

Keldysh 公式建立在一个过于简化的模型之上. 假设原子实形成一个无限深并无限窄的势阱, 而势垒则是无限宽的. 在电场作用下势垒被压低, 宽度成为有限的. 电子在势阱中具有动能, 可能穿过势垒, 这样原子就电离了. 由于激光场是交变的. 如果电子穿过势垒所需的时间太长, 大于半个激光周期, 电子就不能穿过势垒电离. Keldysh 公式的实质就是比较电子穿过势垒的时间与激光周期的关系.

Levis 等^[4,5,7]指出对于分子而言利用 Keldysh 公式得到的 γ 值是偏高的. 因为分子的势阱是有宽度的. 他们通过量子力学从头算方法得到分子势阱的宽度, 然后对 Keldysh 因子进行修正. 同时还利用量子力学中的 WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) 理论来计算分子在这种情况下电离几率:

$$T = \exp(-2 \int [2(E - V(x))]^{1/2} dx)$$

2000-01-18 收到初稿, 2000-03-01 收到修改稿. 联系人: 孔繁敖 (E-mail: kong@mrldlab.icas.ac.cn).

* 国家自然科学基金

和国家重点基础研究专项基金资助项目

其中 E 是电子的动能, $V(x)$ 是经激光场压低后的势能, 上式中的变量采用原子单位.

我们采用飞秒激光研究了乙酸甲酯在强场下的电离. 使用的激光功率密度在 $4.8 \times 10^{13} - 1.3 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之间. 我们希望结合理论分析能够对隧道电离与多光子电离两种机理做一个对比, 研究乙酸甲酯在这样的激光功率密度下电离的机理.

1 实验

飞秒激光振荡器为实验室自建. 采用 Ar^+ 激光器 (Spectra Physics, BeamLok 2060) 泵浦, 输出重复频率 80 MHz、脉宽 30 fs 的飞秒脉冲序列. 然后通过由 YLF (Quantronix, DPH-527) 泵浦的钛宝石多通放大器 (Quantronix, Odin) 放大, 最后可得到脉宽 50 fs, 频率 1 kHz, 单脉冲能量为 0.3 mJ 的飞秒激光. 激光通过焦距为 15 cm 的透镜聚焦到自行设计建造的飞行时间质谱 (TOF) 系统中, 焦斑直径 75 μm . 飞行时间质谱系统采用两级加速, 其极板间距和加速电压满足一级空间聚焦条件. 离子自由飞行长度为 50 cm. 离子信号由微通道板放大 10^6 倍并通过 100 M 瞬态卡采集. 每幅质谱平均 3000 个激光脉冲.

2 结果与讨论

乙酸甲酯在不同激光功率密度下的质谱如图 1 所示. 图 2 中的圆点是乙酸甲酯质谱图上

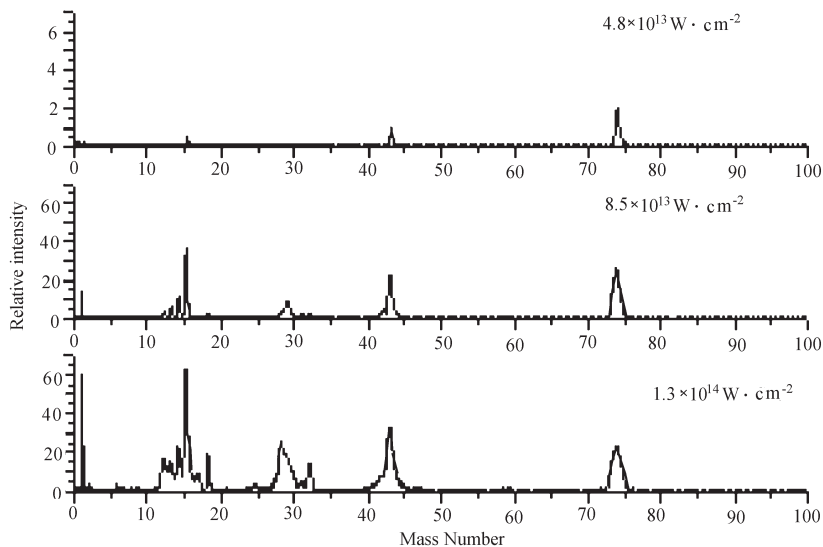


图 1 乙酸甲酯在不同激光功率密度下的质谱

Fig. 1 The mass spectra of methyl acetate at different laser density

各离子峰面积总和与激光功率密度的双对数关系. 我们使用的激光脉宽只有 50 fs, 短于分子的解离时间. 解离完成前激光就停止了, 故碎片不会进一步电离. 因此所有离子峰面积的总和就代表了乙酸甲酯分子电离的多少.

在这种情况下乙酸甲酯可能有两种电离方式: 隧道电离或者多光子电离. 如果是多光子电离过程, 图 2 的数据点应该在一条直线上, 直线的斜率就是光强指数. 用激光功率密度小于 $1 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的点来做直线拟合, 可以得到图 2 中虚线的结果, 斜率是 6.4. 乙酸甲酯的电

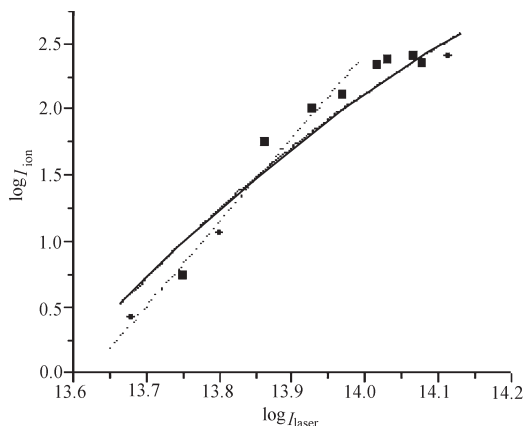


图 2 乙酸甲酯的电离与激光功率密度的关系

Fig. 2 Integrated ion yield of methyl acetate as a function of laser intensity

Dots are experimental data. Line is the theoretical curve simulated by tunneling ionization. Dash line is the line fit of the first 6 points.

由计算结果可见, 如果不进行修正, 在我们大部分的实验条件下 Keldysh 因子是大于 1 或者接近于 1. 然而修正之后的 Keldysh 因子在整个激光功率密度范围内约小了 1.4 倍, 除功率密度最低的点外都小于 1. 可见在我们的实验条件下乙酸甲酯已经进入了隧道电离的区域. 通过理论计算可以得到隧道电离几率. 为和实验数据对比, 还要考虑实验时仪器的接收系数. 我们把这个系数当做可调参量引入, 得到隧道电离几率与激光功率密度之间的模拟曲线, 如图 2 实线所示. 可见隧道电离模型也大致可以模拟实验曲线.

离势是 10.27 eV^[8], 相当于 7 个 800 nm 光子的能量. 光强指数与多光子电离所需的光子数相符合, 说明在这种情况下多光子电离可能存在.

我们也分别计算了在实验中激光功率密度下乙酸甲酯的 Keldysh 因子, 修正的 Keldysh 因子以及隧道电离的几率. 计算过程如下: 首先通过量子力学从头算得到乙酸甲酯的分子构型. 分子的价电子被束缚在分子实 M^+ 的电场中. 利用 Gaussian 程序计算分子沿某一方向电离时 M^+ 的静电势, 即电子在这个方向上的势能曲线. 通过酮类分子的光电子能谱^[9]确定电离方向是沿着分子内的 $C=O$ 双键. 由势能曲线计算电子穿越势垒所需的时间, 得到修正的 Keldysh 因子^[4-7]. 隧道电离的几率则用 WKB 理论来计算^[7]. 结果如表 1 所示.

表 1 乙酸甲酯 Keldysh 因子及隧道电离几率计算结果

Table 1 The modified Keldysh parameters and tunneling ionization probability

Laser intensity ($10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Unmodified Keldysh parameter	Modified Keldysh parameter	Tunneling ionization probability
13.0	0.85	0.50	0.026
12.0	0.88	0.53	0.019
11.6	0.90	0.55	0.017
10.7	0.94	0.58	0.012
10.4	0.95	0.60	0.010
9.3	1.00	0.65	0.0063
8.5	1.05	0.70	0.0041
7.3	1.13	0.78	0.0019
6.3	1.22	0.87	0.00087
5.6	1.29	0.94	0.00045
4.8	1.40	1.05	0.00016

从上面的分析可见, 在本实验中多光子电离过程与隧道电离过程的特征很难区分. 这两种电离机理都可能存在. 当激光功率密度小于 $10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时可能以多光子电离为主, 而激光功率密度大于 $10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时则以隧道电离为主.

致谢: 感谢朱起鹤、何勇和吉娜的有益建议及王进雄的帮助。

参 考 文 献

- 1 Ledingham K W D, Singhal R P. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, **163**: 149
- 2 Singhal R P, Kilic H S, Ledingham K W D, *et al. Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **292**: 643
- 3 Kumar G R, Mathur D. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **292**: 647
- 4 DeWitt M J, Levis R J. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, **81**: 5101
- 5 DeWitt M J, Levis R J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **110**: 11368
- 6 Keldysh V V. *Sov. Phys. JEPT.*, **1965**, **20**: 1307
- 7 DeWitt M J, Levis R J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 7739
- 8 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition
- 9 Kimura K, Katsumata S, Yamazaki T. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1975**, **6**: 41

Ionization of Methyl Acetate in Ultra-intense Laser Field

Xiong Yijia Wu Chengyin Gao Zhen Kong Fan'ao

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

Yang Xiaodong Lu Haihe Xu Zhizhan

(*Laboratory for High Intensity Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

Abstract The tunneling ionization of methyl acetate in the laser intensity range of $4.8 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ to $1.3 \times 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ was studied. The modified Keldysh parameter was calculated by the *ab initio* method. The tunneling probability was calculated by the WKB method. When the laser intensity was larger than $10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, methyl acetate mainly took tunneling ionization mechanism. When the laser intensity was lower than $10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ multiphoton ionization occurred.

Keywords: Methyl acetate, Tunneling ionization, Femtosecond laser,
Keldysh parameter