飞秒强激光场下乙腈分子的电离和解离

吴成印① 熊轶嘉① 高 振① 陆海鹤② 杨晓东② 徐至展② 孔繁敖①*

(①中国科学院化学研究所, 北京 100080; ②中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800. * 联系人, Email: kong@mrdlab.icas.ac.cn)

摘要 利用飞行时间质谱, 研究了乙腈分子在脉宽 50 fs, 波长 800 nm, 强度为 6.3×10^{13}~11.3×10^{13} W/cm^2 的激光脉冲作用下的光电离和解离情况. 测量了主要产物离子 CH_3CN^+, CH_2CN^+, $CHCN^+$ 和 CCN^+ 的光强指数, 分别为 8.6, 10.5, 11.5 和 13.8, 与通过多光子电离、解离过程产生上述离子所需要的光子数一致. 这意味着母体离子主要是通过非共振多光子电离产生, 而碎片离子则由母体分子同时吸收多个光子到达若干超激发态, 在这些激发态上各自解离而形成的.

关键词 飞秒激光 多光子电离 场致电离 超激发态

近几年来, 由于超短激光脉冲放大技术的日益成熟, 聚焦后的激光强度可以达到 10^{13} W/cm^2, 它所产生的交变电场为 8.7×10^7 V/cm, 这已接近甚至超过分子内的原子实与价电子间的 Coulomb 场. 这样强的激光场和多原子分子相互作用, 出现了一些新的现象[1~8], 如能够产生较强的母体离子峰.

1964 年, Keldysh[9]研究原子在外电场作用下的电离机理时认为, 当外电场较弱时, 可以采用微扰理论, 这时发生的是多光子电离(multiphoton ionization). 当外加电场接近分子内原子实与价电子间的 Coulomb 场时, 微扰近似不再成立. 外加电场和 Coulomb 场的叠加, 削弱了分子的势垒, 使得价电子可以通过隧道效应穿过势垒, 脱离分子. 这种情况下发生的是隧道电离(tunneling ionization). Augst 等人[10]研究惰性气体原子在强激光场下的电离机理时指出, 当激光强度进一步增加, 它所产生的交变电场和 Coulomb 场的叠加最终导致价电子可以从势垒上面自由通过, 脱离分子. 这种情况下发生的是势垒抑制电离(barrier suppression ionization). 后两种情况统称为场致电离(field ionization).

对于多原子分子在强激光场下的光电离机理, 目前分歧比较大. Singhal 等人[4]研究 NO_2 在强激光场下的电离机理时认为发生的是多光子电离, 而 Kumar 等人[5]在同样的激光强度区域同样研究 NO_2 分子, 则认为场致电离是主要的光电离机理. Willey 等人[3]研究 $Cr(CO)_6$ 的光电离机理时认为, 当激光强度较低时发生的是多光子电离, 随着激光强度的增加, 则直接进入势垒抑制电离区域. 但是上述对光电离机理的讨论都缺乏理论上的支持. 最近 Dewitt 等人[11,12]提出了一个理论模型用来预测多原子分子在强激光场下光电离机理.

和强激光场下多原子分子的光电离相比, 人们对分子离子解离的了解相对贫乏. 本文报道了乙腈分子在 800 nm, 50 fs 的强激光作用下的电离和解离情况, 并根据实验结果对其机理进行了讨论.

1 实验

Ar^+ 激光器(Spectra Physics, BeamLok 2060)泵浦本室自建的飞秒钛宝石振荡器, 产生 30 fs 的振荡脉冲序列. 经光栅展宽后由 YLF 倍频光(Quantronix, DPH-527)泵浦的钛宝石多通放大器(Quantronix, Odin)放大, 最后经光栅压缩可得到脉宽 50 fs 激光脉冲输出. 通过焦距为 15 cm

的透镜聚焦，光斑为 75 μm. 气体样品通过直径为 230 μm 的毛细管连续喷入，与进入的激光束垂直相交，产生的离子由飞行时间质谱计检测. 离子首先被两级电压加速，再通过 50 cm 的自由飞行距离，由微通道板转换为电信号后通过 400 M 的数字示波器(Tektronix, TDS380)采集，送计算机存储和进一步分析. 为提高信噪比，信号取 256 个激光脉冲的平均结果. 质谱图中各离子信号强度取以 Gauss 函数拟合该质谱峰所得的面积.

2 结果与讨论

图 1 是乙腈分子在 3 个典型的激光强度作用下的飞行时间质谱图，横坐标为质量数(M)，纵坐标为信号强度(S). 主要谱峰是 CH_3CN^+, CH_2CN^+, $CHCN^+$ 和 CCN^+. 当激光强度较高时，在低质量数附近还有几个弱峰，可归属为 CH_n^+ (n = 0~3). 本文主要探讨 CH_nCN^+ (n = 0~3)的形成机理. 图 2 是 CH_nCN^+ (n = 0~3)信号强度对激光强度(I)的双对数依赖关系，直线的斜率即为光强指数. 由图中可以拟合出母体离子 CH_3CN^+和主要碎片离子 CH_2CN^+, $CHCN^+$, CCN^+的光强指数分别是 8.6, 10.5, 11.5 和 13.8.

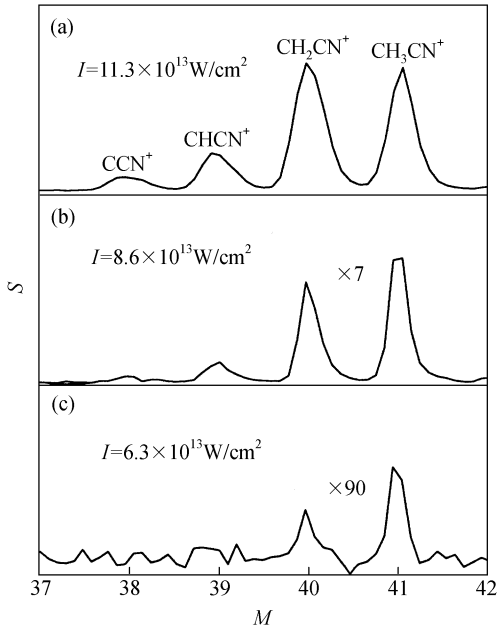

图 1 乙腈分子在 50 fs, 800 nm 的强激光作用下的飞行时间质谱谱图
(b)和(c)中的信号分别被放大了 7 倍和 90 倍

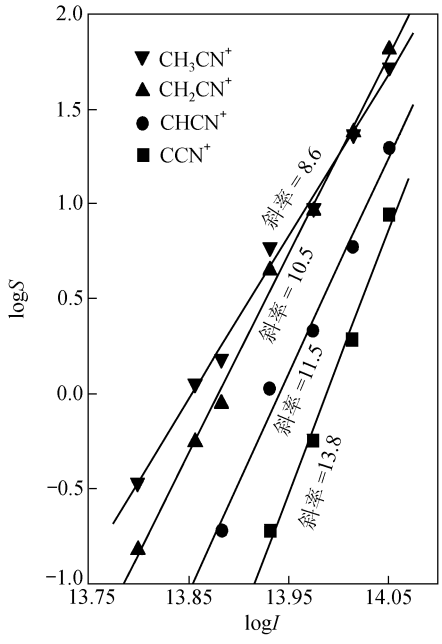

图 2 离子强度和激光强度的双对数关系

乙腈分子的电离势为 12.20 eV, 1 个 800 nm 的光子能量为 1.55 eV, 因此乙腈分子要吸收 8 个光子才能到达电离态，这和我们实验观察到的乙腈分子离子的光强指数为 8.6 基本一致. 因此非共振多光子电离是主要的光电离机理.

下面讨论主要碎片 CH_2CN^+, $CHCN^+$和 CCN^+的形成过程. 由于解离所需要的时间一般要大于激光的脉冲宽度(50 fs)，中性碎片在同一个激光脉冲内难以再吸收光子电离. 因此我们所观察到的碎片离子是通过母体离子或超激发态分子直接解离而来的.

Harland 等人[13]用单色电子轰击乙腈分子，获得了形成 CH_2CN^+，$CHCN^+$和 CCN^+所需要的最低能量，依次为 14.40，15.90 和 20.00 eV(见图 3)，分别相当于 10，11 和 13 个 800 nm 光子的能量，和我们实验所测量的这些离子的光强指数基本一致．这意味着乙腈分子是同时吸收多个光子到达若干超激发态，在这些超激发态上各自解离并形成不同的碎片离子．

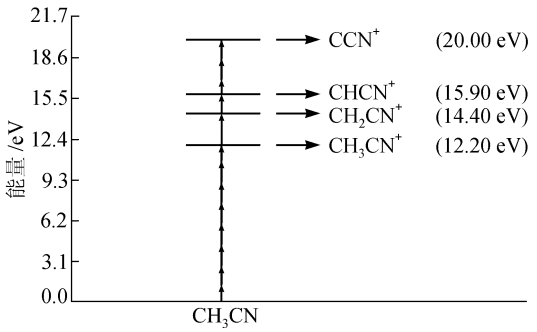

图 3 乙腈分子在电离势以上能量允许的解离通道

最近 Talebpour 等人[14]研究乙烯分子在 2×10^{14} W/cm^2 的飞秒强激光场作用下的电离解离机理时认为，乙烯分子吸收多个光子，打掉内层电子电离而形成电子激发态的分子离子．处于电子激发态的乙烯分子离子通过无辐射跃迁至基电子态的高振转激发态，最后解离产生碎片离子．在我们的实验条件下，不能排除这种电离解离通道的存在．

致谢 感谢和朱起鹤研究员、何勇博士的有益讨论．本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号：29973052)和国家重点基础研究专项资助项目及科学技术部重点基础研究项目．

参 考 文 献

1 Kilic H S, Ledingham K W D, Kosmidis C, et al. Multiphoton ionization and dissociation of nitromethane using femtosecond laser pulses at 375 and 750 nm. J Phys Chem, A, 1997, 101: 817~823

2 Dewitt M J, Peters D W, Levis R J. Photoionization/dissociation of alkyl substituted benzene molecules using intense near-infrared radiation. Chem Phys, 1997, 218: 211~223

3 Willey K F, Brummel C L, Winograd N. Photoionization mechanisms for $Cr(CO)_6$ using high intensity laser pulses in the near-IR. Chem Phys Lett, 1997, 267: 359~364

4 Singhal R P, Kilic H S, Ledingham K W D, et al. Comment on "On the ionization and dissociation of NO_2 by short intense laser pulses". Chem Phys Lett, 1998, 292: 643~646

5 Kumar G R, Mathur D. Reply to Comment on "On the ionization and dissociation of NO_2 by short intense laser pulses". Chem Phys Lett, 1998, 292: 647~650

6 Castillejo M, Couris S, Koudoumas E, et al. Subpicosecond ionization and dissociation of benzene and cyclic alkanes at 800 and 400 nm. Chem Phys Lett, 1998, 289: 373~380

7 Castillejo M, Couris S, Koudoumas E, et al. Ionization and fragmentation of aromatic and single-bonded hydrocarbons with 50 fs laser pulses at 800 nm. Chem Phys Lett, 1999, 308: 373~380

8 Ledingham K W D, Smith D J, Singhal R P et al. Multiply charged ions from aromatic following irradiation in intense laser fields. J Phys Chem, A, 1999, 103: 2952~2963

9 Keldysh L V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. Sov Phys JETP, 1965, 20:1307~1314

10 Augst S, Meyerhofer D D, Strickland D, et al. Laser ionization of noble gases by Coulomb-barrier supperssion. J Opt Soc Am B, 1991, 8: 858~867

11 Dewitt M J, Levis R J. Observing the transition from a multiphoton-dominated to a field-mediated ionization process for polyatomic molecules in intense laser fields. Phys Rev Lett, 1998, 81: 5101~5104

12 Dewitt M J, Levis R J. Concerning the ionization of large polyatomic molecules with intense ultrafast lasers. J Chem Phys, 1999, 10: 11368~11375

13 Harland P W, McIntosh B J. Enthalpies of formation for the isomeric ions H_xCCN^+ and H_xCNC^+ (x = 0 ~ 3) by monochromatic electron impact on C_2N_2, CH_3CN and CH_3NC. Int J Mass Spectron Ion Processes, 1985, 67: 29

14 Talebpour A, Bondrauk A D, Yang J, et al. Multiphoton ionization of inner-valence electrons and fragmentation of ethylene in an intense Ti:sapphire laser pulse. Chem Phys Lett, 1999, 313: 789~794

(2000-01-18 收稿, 2000-04-04 收修改稿)