

西安石油大学优秀学术著作出版基金资助

飞秒强场下 有机分子**电离解离**过程的 实验与理论

吴 华 王 辉 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

西安石油大学优秀学术著作出版基金资助

飞秒强场下有机分子 电离解离过程的实验与理论

吴华 王辉 编著



中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

飞秒强场下有机分子电离解离过程的实验与理论 /
吴华, 王辉编著. —北京: 中国石化出版社, 2017. 11
ISBN 978-7-5114-4661-9

I. ①飞… II. ①吴… ②王… III. ①飞秒激光-
应用-有机化合物-分子结构-电离 IV. ①O656.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 249005 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方
式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号

邮编: 100020 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 7.5 印张 210 千字

2017 年 11 月第 1 版 2017 年 11 月第 1 次印刷

定价: 48.00 元

前 言

如今,飞秒激光已经成为研究和控制化学反应过程的有效手段。由于具有超短的脉冲持续时间和超强的瞬时峰值功率密度,飞秒激光在各种化学反应过程和物质组成的研究中受到了越来越多学者的关注。关于飞秒激光对有机分子(1,2-二溴乙烷分子、环己烷分子以及甲醇分子等)的分子消去反应和分子内氢转移过程的作用的研究更是引起了大量学者的关注,对这两种反应的研究有助于人们更好地理解和控制化学反应过程。

在光的激发下,溴原子中的孤对电子会跃迁到 C—Br 化学键的反键轨道,发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,这种跃迁会导致 C—Br 化学键的快速断裂。长期以来,发生 C—Br 化学键断裂生成溴原子的通道被认为是卤代烷烃与激光作用的主要通道。相比于溴代烷烃分子发生 C—Br 化学键断裂生成溴原子通道的研究,对溴代烷烃分子发生两个 C—Br 化学键断裂生成溴分子(Br_2)通道的研究还处于初级阶段,而对强场中生成溴分子通道的研究则更少。强激光场致分子内氢转移过程的时间非常短,通常在激光场的脉冲宽度内便可完成,此过程会导致分子结构的畸变和化学键的重组,从而提供了一种控制化学键断裂和形成过程的新方法。因此,对飞秒激光致溴分子(离子)消除反应和分子内氢转移的过程进行深入研究是十分必要的。

本书共分为九章,第一章、第三章、第四章以及第五章至第八章的实验部分由吴华编写;第二章、第五章至第八章的理论计算部分,以及第九章由王辉编写。其中第一章主要介绍了飞秒激光场中分子的电离和解离过程,第二章主要介绍了量子化学的相关理论、方法和基组,第三章介绍了光解产生的碎片离子的探测技术,第四章介绍了飞秒激光与有机分子发生相互作用的实验装置,第五章介绍了 1,2-二溴乙烷分子通过解离电离过程产生溴分子的协同消除反应,第六章介绍了 1,2-二溴乙烷分子通过库仑爆炸过程产生溴分子离子(Br_2^+)的协同消除反应,第七章介绍了飞秒强光场下环己烷分子发生氢转移生成离子 CH_3^+ 、 C_2H_5^+ 和 C_3H_7^+ 的过程,第八章介绍了飞秒强光场下环己烷分子发生氢转移

生成离子 $C_2H_4^+$ 和 $C_4H_8^+$ 的过程。第九章介绍了飞秒强光场下甲醇分子发生氢转移的过程。

本书是在“西安石油大学优秀学术著作出版基金”，陕西省自然科学基金基础研究计划“飞秒强激光场中环己烷分子内氢转移现象的研究”(批准号 2016JQ1027) 和西安石油大学青年科技创新基金“飞秒强激光场中分子电离解离研究”的资助下完成的。

限于编者水平，书中错误在所难免，敬请各位专家、读者批评指正。

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 飞秒激光的产生及其应用	(1)
第二节 分子与飞秒激光的相互作用	(3)
第三节 分子消除反应简介	(14)
第四节 分子内氢转移过程简介	(15)
第二章 量子化学基本原理	(17)
第一节 量子化学发展史	(17)
第二节 量子化学理论	(18)
第三节 常见基组介绍	(25)
第四节 量子化学常用软件	(29)
第三章 光解产物离子的探测技术	(32)
第一节 飞行时间质谱技术	(32)
第二节 离子成像技术的发展	(34)
第三节 二维离子成像技术	(35)
第四节 三维离子成像技术	(38)
第四章 三维直流切片离子成像装置	(43)
第一节 超强飞秒激光系统	(43)
第二节 超高真空系统	(44)
第三节 超声分子束及进样系统	(45)
第四节 离子透镜系统	(46)
第五节 离子探测和采集系统	(47)
第六节 同步时序系统	(47)
第七节 实验系统的校准	(48)
第八节 实验获得数据处理	(50)
第五章 1,2-二溴乙烷分子通过解离电离过程产生溴分子(Br_2)的协同消除反应	(56)
第一节 研究背景	(56)
第二节 质谱结果分析	(57)
第三节 切片成像结果分析	(58)

第四节	从头算法对溴分子(Br_2)消除通道的模拟	(62)
第六章	1,2-二溴乙烷分子通过库仑爆炸过程产生溴分子离子(Br_2^+)的协同消除反应 ...	(66)
第一节	研究背景	(66)
第二节	质谱结果分析	(67)
第三节	切片成像结果分析	(69)
第四节	从头算法对溴分子离子(Br_2^+)消除通道的模拟	(71)
第五节	溴分子离子(Br_2^+)消除通道的相对产率	(73)
第七章	飞秒强光场下环己烷分子发生氢转移生成离子 CH_3^+ 、 C_2H_5^+ 和 C_3H_7^+	(75)
第一节	研究背景	(75)
第二节	质谱结果分析	(76)
第三节	切片成像结果分析	(78)
第四节	环己烷分子内氢转移机制	(82)
第五节	发生氢转移过程离子 CH_3^+ 、 C_2H_5^+ 、 C_3H_7^+ 的相对产率	(82)
第八章	飞秒强光场下环己烷分子发生氢转移生成离子 C_2H_4^+ 和 C_4H_8^+	(84)
第一节	研究背景	(84)
第二节	质谱结果分析	(85)
第三节	切片成像结果分析	(85)
第四节	从头算法对 $\text{C}_6\text{H}_{12}^{2+} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{C}_4\text{H}_8^+$ 反应路径的模拟	(87)
第九章	飞秒强光场下甲醇分子发生氢转移	(90)
第一节	研究背景	(90)
第二节	质谱结果分析	(91)
第三节	切片成像结果的分析与讨论	(95)
参考文献		(103)

第一章 绪 论

在过去的一百多年里,光与原子、分子的相互作用过程一直是物理学领域最重要的研究方向之一。20 世纪初期,在爱因斯坦、玻尔、康普顿、普朗克、麦克斯韦等科学家的不懈努力之下,光的波粒二象性的本质终于被揭示,许多与光有关的物理现象得到了完美的解释。1960 年 7 月 7 日,世界上第一台红宝石激光器由美国科学家西奥多·梅曼成功研制,它的出现和发展是继原子能、计算技术、半导体技术、宇宙空间技术之后,科学技术发展的一项重大成就,从此人类的科学研究步入了一个新的纪元。由于激光光源具有良好的单色性、方向性、相关性、高强度性等特点,因此它成为科学家探究原子、分子微观世界的有力武器。本章中,介绍了飞秒激光的产生及其应用,以及分子在飞秒激光场中的行为。

第一节 飞秒激光的产生及其应用

激光曾被人类视为神秘之光,且如今已被广泛使用到各个领域之中。飞秒激光是近年来科学家通过探究发现的特殊的激光,它是一种以脉冲形式运转的近红外激光,持续时间非常短,为飞秒量级(10^{-15}s)。飞秒激光具有 3 个特点:①脉冲持续的时间极短,只有几个飞秒,比利用电子学方法所获得的最短脉冲还要短几千倍;②瞬时功率极高,可以达到几百万亿瓦,是目前全世界发电总功率的数百倍;③聚焦直径小,可以聚焦到比头发丝的直径还小的空间区域内,使得此区域内电磁场的强度比原子核对其周围电子的作用力高出数倍。

飞秒激光的发展大致经历了以下 4 个阶段:第一个阶段是 20 世纪 60 年代中后期,该阶段为飞秒激光发展的早期阶段,其主要特点是建立锁模理论和实验研究的各种夹紧方法,此阶段激光的脉冲宽度可以达到纳秒量级($10^{-10}\sim 10^{-9}\text{s}$);第二个阶段是 20 世纪 70 年代,其主要特点是各种锁模理论和方法逐渐趋向于成熟,此阶段激光的脉冲宽度可以达到皮秒量级($10^{-12}\sim 10^{-11}\text{s}$);第三个阶段是 20 世纪 80 年代,啁啾脉冲放大技术(Chirped Pulse Amplification, CPA)的发展使人们真正进入了超短脉冲时代,这时,激光的脉宽可以被压缩到飞秒量级(10^{-15}s);第四个阶段是从 20 世纪 90 年代初开始的,其主要特征是产生了飞秒激光介质的新的突破。自从 20 世纪 70 年代初期开始,飞秒激光所使用的介质一直是有机染料。到了 20 世纪 90 年代,以掺钛蓝宝石为代表的固体介质激光器被引入飞秒激光领域,此后染料激光器逐渐被固体飞秒激光器取代,并成为了飞秒激光技术发展的重要方向。

一套高功率飞秒激光系统一般由两部分组成,分别是振荡器和放大器。在振荡器内,利用钛宝石自锁模技术可以获得高重复频率的飞秒激光种子脉冲。为了获得高能量的飞秒激光脉冲,必须对种子脉冲进行能量放大,目前最常用的放大方法是 CPA 技术,其原理如图 1-1 所示,放大前先分散激光种子脉冲的能量,放大后再集中。具体操作时,首先使用光栅对将飞秒种子脉冲按不同频率成分在时间上展宽,然后通过放大器获得高能量的脉冲,最后再使用一组光栅对将脉冲压缩至飞秒量级。CPA 技术是在长脉冲的条件下进行放大的,这样既保证了高的激光能量通量以获得高的能量抽取效率,又保证了足够低的功率密度,从而可以

避免非线性效应对光学介质的损坏,使输出激光的峰值功率密度提高了数个数量级。

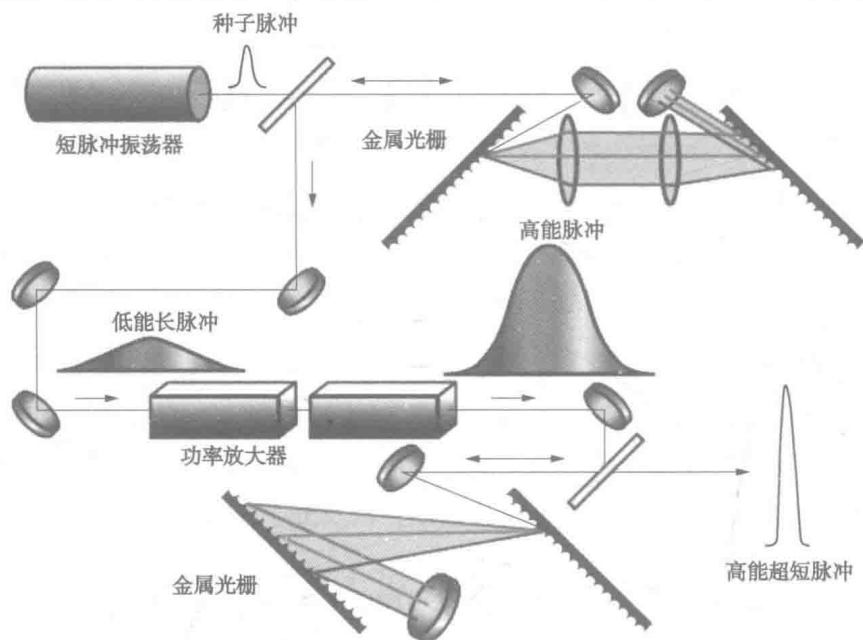


图 1-1 啁啾脉冲放大技术原理图

飞秒激光是脉冲光,其脉冲持续时间很短($10^{-15} \sim 10^{-14}$ s),这就使人们能够对寿命为 $10^{-14} \sim 10^{-11}$ s 的瞬态分子进行时间上的分辨,因此,飞秒激光对于控制化学键的断裂和生成具有十分重要的意义,成为研究分子反应动力学超快过程的重要工具。结合泵浦—探测技术,科学家们使用飞秒激光研究了大量飞秒时间尺度的超快过程,例如分子的电离,分子的转动,分子振动态的驰豫,分子的解离,分子反应过渡态,分子间能量的内转换过程,质子的转移,电子的转移等。对这些超快过程的研究,有助于人们进一步探究和认识原子分子的微观世界,从而更好地理解光与物质相互作用的基本原理。1999 年,诺贝尔化学奖授予科学家艾哈迈德·泽维尔(Ahmedh·Zewail),以表彰他在利用飞秒激光脉冲研究化学反应方面的开拓性工作。泽维尔应用飞秒激光闪光成照技术观察到了分子中的原子在化学反应中的运动过程,他的这项发现有助于人们对重要化学反应进行理解和预期,为整个化学学科及其相关学科带来了一场革命。

飞秒激光具有极高的光场强度和峰值功率,因此可以观察到许多低激光场强度条件下无法观察到的现象。经过聚焦后的飞秒激光脉冲,其峰值功率可以达到 10^{15} W/cm^2 ,此时其对应的电场强度值为 $8 \times 10^8 \text{ V/cm}$,这样的电场强度已经可以和氢原子外层电子的库仑场强相比拟。因此,当原子或分子进入如此强的激光场中时,原子或分子外层的电子能够轻易地摆脱束缚而电离出去,而这种电离方式不同于传统意义上的原子分子系统吸收光子再发生电离。飞秒激光出现以前,如此高能量密度的实验条件只能通过核爆炸的方式获得,因此,在过去的 20 余年间,飞秒激光已经成为科研工作者们研究强场下原子分子电离、解离过程的重要工具。除此之外,飞秒激光还可以用来产生相干光,如真空极紫外光、软 X 射线、极紫外光等,可在医学上用来进行近视治疗。

过去 20 余年间,飞秒激光技术得到了显著发展,成为研究原子分子的物质结构,探究原子分子化学反应动力学超快过程强有力的新工具之一。

第二节 分子与飞秒激光的相互作用

分子与峰值功率为 $10^{13} \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ 的飞秒激光发生相互作用,既可以通过失去电子发生电离的方式成为母体离子,也可以通过化学键断裂的方式生成碎片离子,上述两个过程分别被称为光电离过程和光解离过程。光电离和光解离是激光与分子相互作用的两种最基本过程,是激光化学和化学反应动力学研究的重要内容。对光电离和光解离现象的深入研究可以获得分子激发态和离子态的信息,有助于更深入地认识化学反应机理,对实现化学反应中的态—态控制有着极其重要的作用。

近年来,一些新的光电离和光解离现象陆续被研究者们发现,例如高次谐波(High-order Harmonic Generation, HHG)的产生,多光子电离(Multi-photon Ionization, MPI),阈值上电离(Above Threshold Ionization, ATI),场致电离(Field Ionization, FI),解离电离(Dissociative Ionization, DI),场致解离(Field-assisted Dissociation, FD)以及库仑爆炸(Coulomb Explosion, CE)等。这些新的现象比以往传统意义上的光电离和光解离现象更复杂,近几十年来吸引了许多理论学家和实验学家深入细致的研究。本节将分别对分子在飞秒激光场中的电离机制和解离机制进行详细论述。

1. 飞秒激光场中分子的电离

在飞秒激光的作用下,中性分子从其电子基态到分子离子基态所需要的能量称为该分子的电离能(Ionization Energy, IE)或者电离势(Ionization Potential, IP)。分子的光电离现象对激光的光场强度有很大依赖,根据激光场强度不同,分子在飞秒激光场中的电离可以分为4种类型,分别为多光子电离(MPI)、阈值上电离(ATI)、隧穿电离(Tunnel Ionization, TI)和势垒抑制电离(Barrier Suppression Ionization, BSI)。其中,隧穿电离和势垒抑制电离统称为场致电离(FI)。

多光子电离是指原子或分子系统同时吸收两个或两个以上光子,然后失去电子、发生电离,成为离子的过程(图1-2)。在多光子电离过程中,原子或分子系统同时并且相干地吸收多个光子后,使得电子达到某一连续态。早期激光场强度比较低,对多光子电离的研究使用低阶含时微扰理论来模拟。原子或分子系统吸收 n 个光子的电离率 W_n 可表示为:

$$W_n = \sigma_n I^n \quad (1-1)$$

式中, n 为发生多光子电离所需要吸收的光子个数; I 为入射激光的光场强度, W/cm^2 ; σ_n 为第 n 阶吸收截面, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

可以看出,多光子电离的几率与激光光场强度 I 的 n 次方成正比。对同一个分子体系而言,吸收截面为定值,因此,电离的几率对光场强度有很强的依赖性。通常情况下,当 $n=1$ 时,单光子吸收的一阶吸收截面 σ_1 的数量级为 $10^{-16} \sim 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 当 $n=2$ 时,双光子吸收的二阶吸收截面 σ_2 的数量级减小为 $10^{-48} \sim 10^{-57} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 而当 $n=3$ 时,三光子吸收几率更低,比双光子吸收几率低约 10^{30} 个数量级。由此可见,只有当分子跟高强度的激光相互作用时,才会产生明显的多光子电离效应。需要注意的是,对于一个脉冲宽度固定的飞秒激光脉冲而言,当入射激光场强度 I 超过某一个临界值 I_c 时,体系内所有的原子分子都已经被电离,即发生了饱和电离,此时电离率 W_n 对入射激光强度 I 的依赖关系便不再满足式(1-1)。对

于恒定的激光脉冲宽度，入射激光强度 I 有最大值 I_s ，当 $I \geq I_s$ 时，电离不再发生，此时的激光场强度 I_s 称为饱和光强。实际应用中，准确计算多光子电离率存在两方面的困难：①不同体系的高阶吸收截面 σ_n 很难计算，通常都是通过实验获得；②精确计算多光子电离率必须考虑共振和近共振的情况，而实际分子的能级结构非常复杂，从而使得精确计算的难度显著提高。

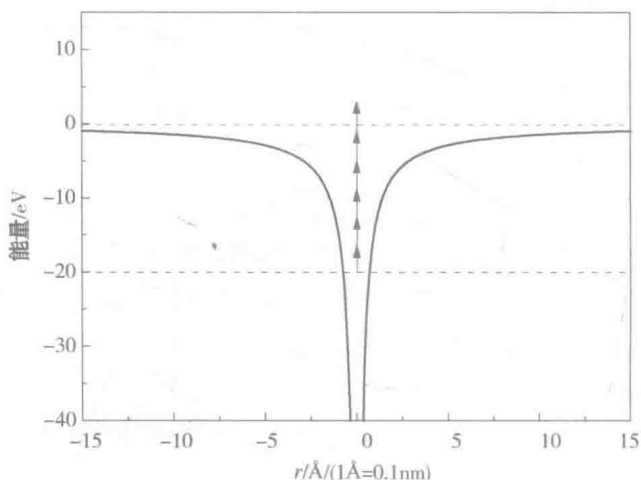


图 1-2 飞秒激光场中分子的多光子电离

阈值上电离是指当原子或分子系统处于强激光场中时，其在电离过程中吸收了电离所需的最少光子数后，并没有立刻发生电离，而是继续继续多吸收了几个光子后才发生电离的过程(图 1-3)。之所以出现这种情况，是因为激光外场对体系的库仑势进行了“修饰”，使得本来应该要电离的电子依然能够“感受”的到库仑势的作用，从而需要吸收更多的光子才能发生电离。假设原子或分子体系电离所需要的最少光子的个数为 n ，实际发生电离所需多吸收光子的个数为 s ，那么从理论上来讲，原子或分子系统吸收 $(n+s)$ 个光子的电离率 W_{n+s} 依然可以用微扰理论来解释：

$$W_{n+s} \propto I^{n+s} \quad (1-2)$$

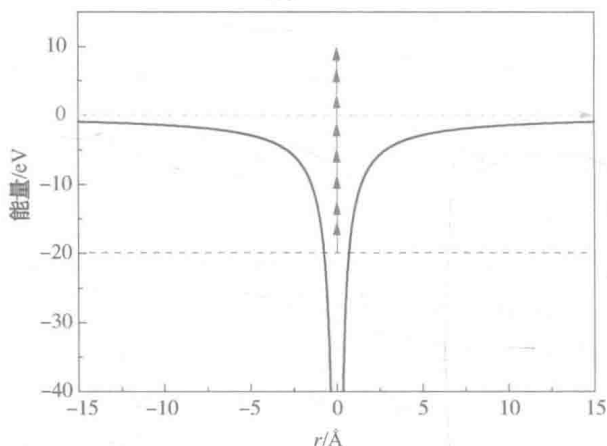


图 1-3 飞秒强激光场中分子的阈值上电离

设 IE 为此原子或分子系统的电离能，则出射的光电子的动能可由爱因斯坦光电效应方程公式计算得出：

$$E_i = (n+s)\hbar\omega - IE \quad (1-3)$$

式中, n 为电离所需要的最少光子个数; s 为多吸收的光子个数。

根据式(1-2)可以做出推测: 通过阈值上电离过程所产生的电子, 在测量其光电子能谱时会发现能量高于 IE 的信号峰, 且两个信号峰之间的能量间隔对应着所吸收光子的单光子能量。处在强激光场中的电子, 除了具有其本身的平动能以外, 还具有因强激光外场而产生的颤动能 U_p :

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega_0^2} = 9.33 \times 10^{-20} I \lambda^2 \quad (1-4)$$

式中, U_p 又可以被称为有质动力势, eV; E_0 为强激光场所产生的电场强度, V/m; ω 为激光场的角频率, rad/s; m_e 是电子的质量, kg; I 为激光场强度, W/cm²; λ 为激光的中心波长, nm。

在研究电离过程中电子的动能时, 需要考虑 U_p 的影响。用强激光研究阈值上电离过程时, 对出射光电子能谱所做的光强标定就是依据此原理。目前, 公认的发生阈值上电离的原因: 强激光场会对原子或者分子系统内部的库仑势进行“修饰”, 导致原子或者分子系统内部的库仑势发生了某种扭曲, 使得能量到达电离阈值且本应该脱离原子或分子系统的电子仍然受到势垒的束缚, 因此需要吸收更多的光子, 能量到达比电离阈值更高的值后, 才能脱离体系的束缚发生电离。

隧穿电离是指当激光强度增加到可以与原子或分子系统的内部库仑场相比拟时, 原子或分子系统中的电子可以通过“隧穿效应”穿越势垒, 脱离体系而发生电离的过程。隧穿电离通常发生在激光场足够强的情况下, 其原理为: 激光所产生的外电场对原子或分子系统的库仑势进行调制, 致使原子或分子系统本身的库仑势发生畸变和扭曲, 势能面被修饰, 导致需要穿越的势垒长度缩短, 使得电子可以较为容易的穿过变形后的势垒发生电离(图 1-4)。隧穿电离发生的条件为: 在电子隧穿过程中, 外激光场产生的电场方向不发生改变, 即发生隧穿电离所需要的时间必须小于半个激光周期, 否则系统将无法完成隧穿过程。

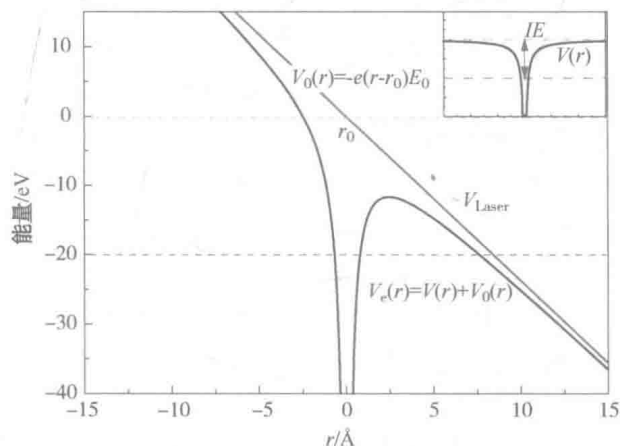


图 1-4 飞秒强激光场中分子的隧穿电离简图

注: 插图为无外激光场条件下的势能曲线

势垒抑制电离是指当激光场强度继续增加, 致使原子或分子系统本身的静电势能面已经完全被外加激光场调制, 导致体系的束缚势垒高度低于价电子的能量, 从而使价电子可以自由地

脱离体系库仑势的束缚发生电离的过程(图 1-5)。隧穿电离和势垒抑制电离统称为场致电离。

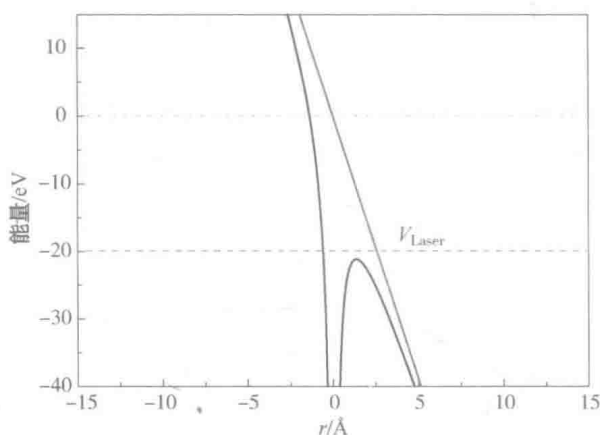


图 1-5 飞秒强激光场中分子的势垒抑制电离

从上文的描述不难看出,原子或分子体系的电离机制与外加激光场的强度有着紧密的联系,因此,如何正确的判断不同激光场条件下的分子电离机制成为了学者研究的重点。在过去的研究中,研究者们从实验和理论两个方面对原子和分子系统在强激光场中的电离机制进行了探索。

就实验的角度而言,大多数的实验工作者对于原子或分子体系在强激光场中电离机制的判断建立在多光子电离的理论之上。他们从式(1-1)出发,认为原子或分子体系的电离几率与激光场强度在对数坐标中的比值即为体系与激光在相互作用过程中所吸收光子的数目。如果计算所得到的光子数目与体系电离所需要的最少光子数目接近,就认为该过程为多光子电离过程;如果计算所得到的光子数目远少于体系电离所需要的最少光子数目,则认为体系发生的是场致电离过程。这种判别方式存在着较大的误差,这是因为对于“吸收的光子数目远远小于体系电离所需要的最少光子数目”的体系而言,还有另外一种情况需要考虑,即系统的基态和电离态之间会存在一个过渡态,此过渡态有可能会与入射激光场发生共振,因此,通过上述方法所得到的斜率值就代表从基态到共振态所吸收的光子数目。对于实际的体系而言,其能级结构非常复杂,往往很难在实验之前就能清楚地计算出体系是否存在与激发光波长共振的能级,因此不能简单地根据电离产率对激光场的依赖关系来判别体系是发生了共振多光子电离过程还是场致电离过程。另外,研究者们还通过分析原子或分子体系在电离过程中所出射电子的电子能谱来判断体系的电离机制。体系通过阈值上电离过程所出射电子的能量谱峰为离散的谱峰结构,两个相邻谱峰之间的能量差为入射激光场的单光子能量。当激光场强度达到一定程度时,外场与体系束缚态之间的强烈耦合会导致发生斯塔克效应,这时出射电子的谱峰结构会呈现出连续化的特点。通常情况下,在此激光场强度下,体系发生隧穿电离过程的几率较大。由于出射电子能谱结构的连续化是一个渐变的过程,其对应的激光场强度为一个宽泛的范围,因此,这种方法只可定性判断原子或分子系统的电离机制。

在理论研究方面,Keldysh 等于 1964 年首次提出了一种理论模型,用来解释隧穿电离,此模型是以零域势能(Zero-range Potential)模型为基础,认为电子可以从外电场修饰的势垒中隧穿。此模型对原子或分子体系在不同激光场条件下的电离机制给出了定量解释。

设 $V(r)$ 为原子实产生的静电势,电子在 $V(r)$ 中运动。将场强为 E_0 的外加电场施加于原

子实的静电势 $V(r)$ ，此时，势能曲线会发生畸变，即

$$V_e(r) = V(r) + V_0(r) \quad V_0(r) = -e(r-r_0)E_0 \quad (1-5)$$

式中， e 为电子携带的电量，C； r_0 为无激光外场条件下，处于平衡状态的电子的轨道半径，m。

零域势能模型认为势阱是一个无限窄的势阱，其高度近似为体系的电离势 IE (图 1-6)。基于此假设，当外激光场作用于体系时，电子发生隧穿电离需要穿越的势垒宽度可以表示为：

$$l = \frac{IE}{eE_0} \quad (1-6)$$

应用维里定理，可以得到只跟 IE 有关的电子的平均速率：

$$\langle v \rangle = \left(\frac{2IE}{m_e} \right)^{1/2} \quad (1-7)$$

式中， m_e 为电子的质量，kg。

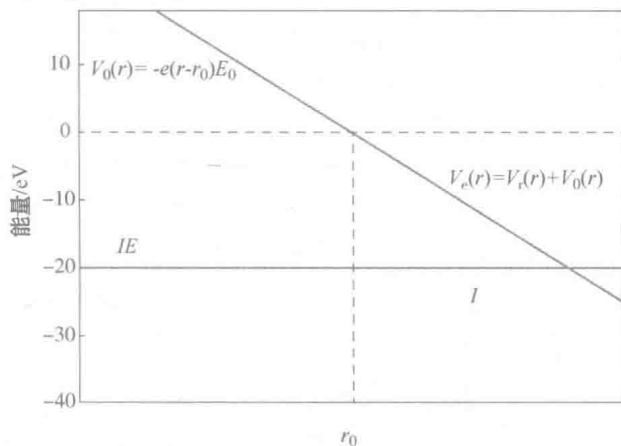


图 1-6 Keldysh 提出的零域势能模型简图

结合式(1-6)和式(1-7)，可以得到电子发生隧穿电离所需的时间 t 和隧穿的频率 ω_1 ：

$$t = \frac{1}{\langle v \rangle} = \frac{(IEm_e)^{1/2}}{\sqrt{2}eE_0} \quad (1-8)$$

$$\omega_1 = \frac{1}{t} = \frac{\sqrt{2}eE_0}{(IEm_e)^{1/2}} \quad (1-9)$$

为了方便对电离机制进行判断，Keldysh 等人将外激光场频率 ω_0 与隧穿频率 ω_1 进行了比较，定义了 Keldysh 因子 γ ：

$$\gamma = \frac{2\omega_0}{\omega_1} = \sqrt{\frac{2IEm_e\omega_0^2}{e^2E_0^2}} = \sqrt{\frac{IE}{1.87 \times 10^{-19} I \lambda^2}} \quad (1-10)$$

式中， I 为外加激光场的峰值功率密度， W/cm^2 ； IE 为系统的电离势，eV； λ 为外加激光场的波长， μm 。这样得到的 Keldysh 因子的表达式具有明确的物理意义。Keldysh 认为，原子或分子系统的隧穿电离必须发生在一个光学周期内，此时外加的交变电场就可以看作是准静态的，在电离完成之前外加电场不改变方向。也就是说，如果隧穿电离所需要的时间小于外加激光场的半个周期，那么电子就有足够的时间在外加激光电场改变方向之前完成隧穿并发

生隧穿电离；反之，如果隧穿电离所需要的时间大于外加激光场的半个周期，由于半个周期后外加激光电场的方向会发生变化，这样电子便无法完成隧穿、发生隧穿电离。实际应用中，人们可以根据 Keldysh 因子的大小来判断体系在不同激光场条件下的电离机制。当 $\gamma > 1$ 时，表示电子来不及发生隧穿电离，外加激光场的方向就已经发生改变，此时电离机制以多光子电离为主；当 $\gamma \leq 1$ 时，表示电子发生隧穿电离的时间小于外加激光场的半个周期，即电子发生隧穿的过程中外加激光场的方向不发生变化，此时电离机制以隧穿电离为主。

在零域势能模型的基础之上，可以得出原子或分子系统发生势垒抑制电离所需要的外加激光场强度阈值 I_{BSI} ：

$$I_{\text{BSI}} = \frac{\pi^2 c \varepsilon^3 I E^4}{2 Z^2 e^6} \quad (1-11)$$

式中， Z 为离子携带的电荷数。

零域势能模型没有考虑激光脉冲持续时间的影响，因此，只能对一些原子及双原子分子等小分子体系在激光场中的电离机制得出理想解释。为此，DeWitt 和 Levis 等对 Keldysh 的零域势能模型进行了修正。在修正后的计算中，他们使用一个矩形势阱替代了无限窄的零域势阱，矩形势阱的高度即为体系的电离势 IE ，矩形势阱的宽度是分子中相距最远的两个原子核间距与电子运转轨道半径之和，可由从头计算法得到。相比于零域势能模型，矩形势阱模型加入了 4 个与激光场和分子性质有关的参数：无外场条件下分子的电离势 IE ，分子的势能面以及外场的场强 E 和频率 ω_0 。修正后的模型(图 1-7)认为：分子势能面是一个深度为 IE ，宽度为 d 的矩形势阱。并运用从头计算法计算了分子的平衡结构，进而得到了势阱宽度 d 。此模型可得出修正后的 Keldysh 参数 γ ：

$$\gamma = \frac{2\omega_0}{\omega_i} = \sqrt{\frac{2IEm_e\omega_0^2}{e^2E_0^2}} - \sqrt{\frac{m_e\omega_0^2d^2}{2IE}} \quad (1-12)$$

可以看出，式(1-12)中第 2 项 $m_e\omega_0^2d^2/2IE$ 与外加激光场无关，完全由分子本身的性质决定。因此，分子的电离机制除了与外加激光场有关以外，还与分子自身的结构密切相关。

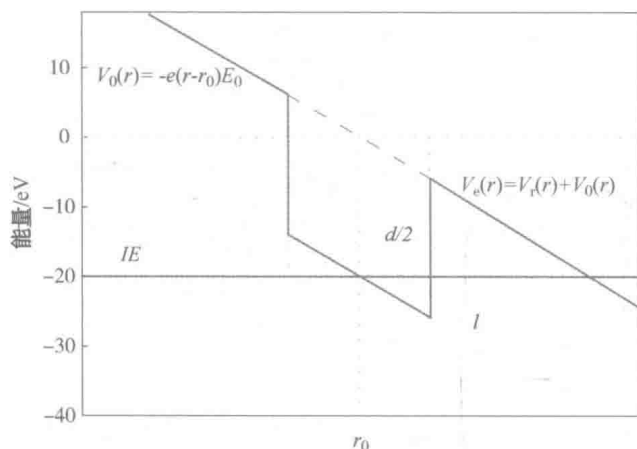


图 1-7 DeWitt 和 Levis 等提出的基于 Keldysh 零域势能模型的修正模型简图

上述 4 种机制的划分是根据激光场强度由弱至强而分类的。在具体的实验和理论研究中，人们还发现了另一种电离形式，多电子电离(Multi-electron Ionization, MEI)。所谓多电

子电离,是指处于强激光场中的原子或分子系统,失去数个电子发生电离成为高价母体离子的过程。多电子电离最简单的模型是双电离,是指处于强激光场中的原子或分子系统,失去两个电子成为二价母体离子的过程。双电离又可分为顺序双电离(Sequential Ionization, SI)和非顺序双电离(Non-sequential Ionization, NSI)。SI是指失去两个电子的过程是顺序的,即中性原子或分子系统先失去一个电子成为一价母体离子,一价母体离子再失去一个电子成为二价母体离子的过程;NSI是指分子或原子系统直接失去两个电子成为二价母体离子的过程。

2. 飞秒激光场中分子的解离

分子在飞秒强激光场中的解离是光物理和光化学领域的一个重要分支,是化学反应在激光场中的一种表现形式。在过去的30余年间,研究者们对分子的光解离动力学进行了大量的研究,包括光解离反应的反应速率,不同光解离反应通道之间的竞争,光解离过程中的过渡态,光解离产物之间的分支比等。弱光场条件下,分子的解离过程可分为直接解离和间接解离两类,其中间接解离又被称为预解离。每种解离方式都包含电子解离和振动解离两种解离类型,因此在弱场条件下分子的解离可分为4种类型。

在飞秒强激光场下,分子的解离过程往往伴随着电离过程的发生,因此分子体系在飞秒激光场下的解离跟电离一样,有若干不同的类型。根据激光场强度的不同,分子在飞秒激光场中的解离可以分为3种,分别为多光子解离(MPD),场致解离(FAD)和库仑爆炸(CE)。

多光子解离是指处于激光场中的分子吸收多个光子,发生化学键断裂的过程。多光子解离发生的激光场强度一般在 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 之间。根据分子发生电离和解离的次序,多光子解离又可以分为“解离—电离”(Dissociation Ionization, DI)和“电离—解离”(Ionization Dissociation, ID)两种机理(图1-8)。

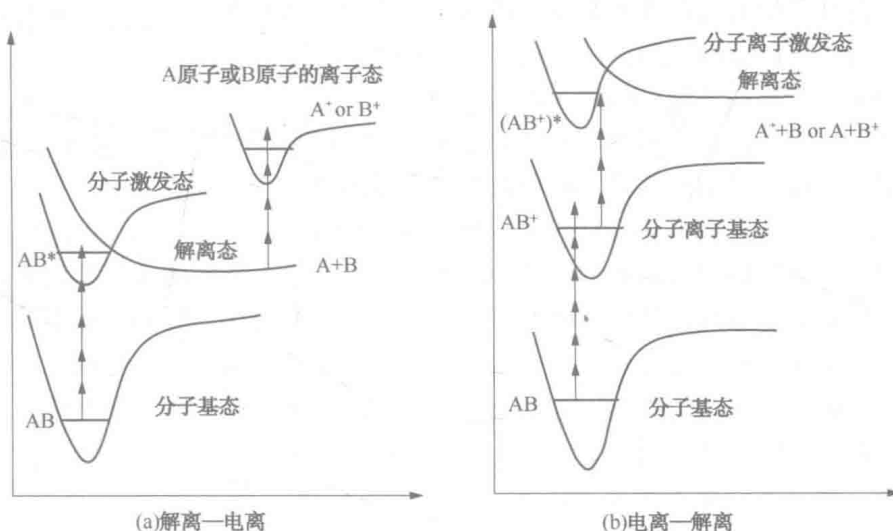


图 1-8 多光子解离的两种机理示意图

解离—电离机理是指处于激光场中的分子体系在一个脉冲宽度内吸收多个光子跃迁到分子的解离态,分子沿此解离态发生解离成为中性产物碎片。若所处激光场的脉冲宽度大于分子解离时间,则生成的中性产物碎片在同一个激光脉冲宽度内可以继续吸收光子发生电离(解离)。由此可见,解离—电离的发生有两个条件:①母体分子发生第一步解离的时间比

较短；②激光脉冲的持续时间比较长。此机理主要产生的离子种类为碎片离子，母体分子、离子极少，此机制也被称为 Ladder-Switching Mechanism[图 1-8(a)]。

电离—解离机理是指处在激光场中的分子系统在一个脉冲宽度内连续吸收多个光子，被激发到分子电离势以上的离子态发生电离，电离产生的母体分子离子继续吸收光子，到达离子解离态发生化学键断裂的过程，此机制也被称为 ladder-climbing Mechanism[图 1-8(b)]。

除解离—电离和电离—解离这两种机理外，分子与强激光场的相互作用还会产生另一种机理：解离性电离(Dissociative Ionization, DI)。DI 是指处于激光场中的分子系统被电离成为母体离子后，母体离子内各基团在库仑斥力的作用下产生 1 个中性碎片、1 个离子碎片、1 个电子的过程。

通常情况下，化学键的断裂、分子的解离所需要的时间都在 100fs 以上，因此，解离—电离机制往往发生在激光脉冲宽度比较宽、峰值功率密度比较低的皮秒激光场和纳秒激光场中。当激光脉冲的宽度达到百飞秒量级的时候，激光场的强度就会非常强，这个时候母体分子就会在几个光学周期内吸收多个光子直接发生电离成为母体分子离子，进而再吸收光子进行解离。由此可见，在飞秒强激光场中，分子的多光子解离机制以电离—解离机制为主导。

场致解离是指当分子处在激光场强度为 $10^{13} \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 的激光场中时，激光外场将对分子内沿某个化学键方向的势能曲线进行调制，使其势垒变低、势能曲线发生畸变，导致沿此方向的化学键发生断裂的过程。分子在强激光场中的场致解离具有以下特点：

- (1) 分子在解离过程中只产生了携带 1 个电荷的碎片离子，没有高价碎片离子的出现。
- (2) 分子的解离是由于单次激光脉冲作用，而不是多步光解。
- (3) 分子解离产生的产物碎片离子是依次出现的。
- (4) 分子的解离对所使用的激光波长没有明显的依赖关系。
- (5) 分子内几乎所有的化学键都发生了断裂，产物碎片离子种类丰富，碎片化程度对激光场的强度有着明显的依赖关系。
- (6) 分子解离产生的初级产物碎片离子的角度分布呈现各向异性分布。

从这些特点可以看出，中等激光场中的分子解离过程既不同于传统的激发态分子的解离，也不能用库仑爆炸模型来解释。孔繁敖等对大量的多原子分子进行了研究，模拟了强激光场下离子的运动轨迹，提出了一种强场下处理解离过程的模型——场致解离模型，根据此模型所得出的结果能很好的解释他们实验中所观察到的现象。场致解离模型认为：处在中等强度的激光场中的分子系统，其内部的电子布居会受到激光外场的调制，从而导致分子中各个原子之间原有的相互作用力发生改变，分子中各个原子核之间的相互作用力被削弱，核间距被拉长，当核间距超过 6Å 时，化学键就会发生断裂，分子离子就会发生解离。场致解离模型解决强激光场中的解离过程主要包括 3 个步骤：①计算不同激光场强度下分子的基态缀饰势能面(Dressed Potential Energy Surface)；②化学键键长随着时间变化的准经典轨线(Quasi-Classical Trajectory, QCT)的计算；③计算碎片离子的解离几率以及平均解离时间。

以丙酮分子为例(图 1-9)，当激光场强度为 $0.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 时，质谱上仅有丙酮母体离子峰 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ [图 1-9(a)]；当激光场强度增加到 $0.72 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 时，丙酮一价母体离子发生了 C—C 化学键的断裂，此时在质谱上观察到了碎片离子 CH_3^+ 和 CH_3CO^+ [图 1-9(b)]；当激光场强度继续增加到 $0.96 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 时，丙酮一价母体离子发生了 C=O 化学双键的断裂，此时质谱上观察到了碎片离子 $\text{CH}_3\text{CCH}_3^+$ 和 O^+ [图 1-9(c)]；当激光场强度继续升高