甲醇在飞秒强激光场中的解离

唐晓萍 高丽蓉 王永林 王操 王素凡 孔繁敖*

(中国科学院化学研究所分子反应动力学实验室, 北京 100080. * 联系人, E-mail: kong@mrdlab.icas.ac.cn)

摘要 甲醇在激光强度为 $10^{13} \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 脉冲宽度为 80 fs 的飞秒激光照射下发生解离, 产生的碎片离子用飞行时间质谱仪检测. 当激光强度较低时, 首先出现母体离子 CH_3OH^+ . 逐渐增加激光强度, 母体离子解离产生初级碎片离子. 氘代甲醇的实验结果证明此碎片离子是 CH_2OH^+ , 即甲醇的母体离子首先断 C—H 键. 进一步增加激光强度, 母体离子的 C—O 键也会断裂产生 CH_3^+ . 当激光强度更高时, 出现更小的碎片离子. 解离甲醇时, 只有 H^+ 碎片随激光偏振方向呈现各向异性. 这些实验事实表明: 甲醇是顺序解离而不是库仑爆炸, 激光的电场将该分子中的 C—H 键拉断.

关键词 强场 飞秒激光 解离 甲醇 飞行时间质谱

分子中将电子和原子核束缚在一起的库仑场强为 10^8 V/cm , 与强度约为 10^{13} W/cm^2 的激光产生的交变电场相当. 随着超快超强飞秒激光器的出现, 使得激光强度能够超过 10^{13} W/cm^2 . 在这样的外场作用下, 分子的势能面会改变, 构型会畸变, 有许多新的现象发生, 如阈上电离^[1-3]、阈上解离^[4,5]、键软化^[6]、库仑爆炸^[7-12]、分子在强场中重新取向^[13]等.

关于分子在飞秒强激光场中的解离, 已有不少文章发表, 但主要是在较高强度的激光条件下. Cornaggia 等人^[14]用 $5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ 激光研究了 CO_2 的解离, 看到了 C^{Z+} ($Z = 1 \sim 4$), $\text{O}^{Z'+}$ ($Z' = 1 \sim 3$), CO^+ , $\text{CO}_2^{Z'+}$ ($Z' = 1 \sim 2$) 等离子, 他们认为发生的是库仑爆炸. Ledingham 等人^[15]用脉宽 75 fs, 强度为 $4 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ 的激光研究了呋喃、吡咯、吡啶和吡唑等环状芳香族化合物的解离过程, 他们认为: 碎片离子的产生是由于多电荷母体离子的库仑爆炸. 这些工作研究的多为激光强度较高的情况, 此时解离产生高价离子, 人们普遍用库仑爆炸模型来解释. 即分子在强激光照射下, 瞬间发生多步电离生成带有多个电荷的分子离子, 由于分子离子中原子核之间强的库仑排斥作用, 使分子离子像爆炸一样解离生成多个多电荷碎片离子.

然而在稍弱的激光强度下 ($10^{13} \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$), 激光只能使分子及其碎片形成单电荷离子, 没有高价离子出现. 库仑爆炸模型便不能解释这些现象. Harada 等人^[16]研究了结构相似但有不同吸收波长的两对分子离子在 120 fs, 10^{14} W/cm^2 激光场中的解离, 发现激光波长与母体离子间电子能级共振时, 碎片

离子多; 不共振时, 碎片离子少. Chin 等人^[17]用 $10^{12} \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$, 200 fs 的激光研究 NO 的多光子电离解离, 他们用两个模型: 增强电离模型(EI)和解离复合模型(DR)结合, 解释了 NO 的实验结果. Talebpour 等人^[18]用 200 fs, $10^{13} \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ 的激光研究了乙烯分子, 认为分子内层电子的多光子电离产生激发态的分子离子, 此分子离子不稳定而发生解离. 这些工作要么笼统地说解离与某种因素有关, 要么以库仑爆炸为基础发展出一种方法来解释实验结果, 没有系统、详细地研究多原子分子在此强度下的飞秒激光场中的解离过程. 而这个激光强度范围 ($10^{13} \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$) 更接近于分子中把电子和原子核捆绑在一起的库仑场, 因而更接近于化学反应的实际情况, 更需要多研究.

本文研究了甲醇在脉宽为 80 fs, 强度为 $10^{13} \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 的强激光场中的解离, 发现了分子离子的逐步解离现象和 H^+ 碎片的各向异性角度分布现象. 这些现象为建立一个新的模型提供了启示, 由此对可能的解离机理作出初步的探讨.

1 实验装置

自制的掺钛蓝宝石飞秒激光振荡器用铌酸钪激光器(Verdi V-5, Coherent)输出的 532 nm 的激光抽运, 产生波长为 800 nm, 脉冲宽度为 50 fs, 重复频率为 84 MHz, 输出功率为 200 mW 的飞秒激光. 以该激光脉冲作为种子光, 宽度被展宽后输入多通激光放大器(Odin, Quantronix), 用 Nd:YLF 激光器(Series 100, Quantronix)输出的二倍频光(532 nm)抽运, 将种子光放大, 其脉冲宽度被压缩到 80 fs. 放大后的飞

秒激光单脉冲能量约为 300 μJ , 重复频率为 1000 Hz, 偏振方向为垂直于光学平台.

激光用一个焦距为 15 cm 的透镜聚焦到自制的飞行时间质谱仪(TOFMS)的真空室中. 气体样品经过直径为 500 μm 的毛细管进入质谱仪, 与激光束交叉. 抽速为 500 L/s 的涡轮分子泵维持系统内真空度为 10^{-4} Pa. 样品分子离子及其碎片离子先被 100 V 的偏压加速, 再被 900 V 的电场加速, 经过 50 cm 的自由飞行管到达两级微通道板检测器. 微通道板将接收到的信号输送到 100 MHz 的瞬态采集卡(中国科学技术大学, 快电子实验室)采集, 从而获得质谱图. 信号为 1000 个激光脉冲的平均结果.

为了研究解离碎片随激光偏振方向的变化, 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 50 cm. 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. 在光路中放一半波片, 转动半波片的角度即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° .

2 结果和讨论

2.1 质谱及解离阈值

图 1(a) ~ (d) 是甲醇在不同激光强度下解离碎片的质谱图. 在强场下分子电离很快, 只需 0.1 fs 数量级^[19]. 母体分子首先电离, 然后才解离成碎片离子. 当激光强度为 $1.4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时, 只有质量数为 32 的母体离子 CH_3OH^+ 出现(图 1(a)). 当激光强度增高到 $1.7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时, 出现质量数为 31 的峰(图 1(b)). 该峰既可能是 CH_3O^+ 也可能是 CH_2OH^+ . 为此, 我们

图 1 甲醇在不同激光强度下的质谱图

以 CH_3OD 代替 CH_3OH 做了同样的实验. 当激光强度为 $0.7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时, 质谱图上只有质量数为 33 和 32 的峰(图 1(e)), 显然这些是母体离子 CH_3OD^+ 和碎片离子 CH_2OD^+ 的质谱峰, 质量数为 31 的 CH_3O^+ 的峰并未出现. 因此我们判断, 甲醇中首先断裂的是 C-H 键而不是 O-H 键. 进一步增加激光强度至 $2.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时, CH_3^+ 离子也开始出现(图 1(c)). CH_2^+ 出现的阈值为 $2.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. 当激光强度更高($2.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$)时, 更小的碎片离子 CH^+ , C^+ , OH^+ , O^+ 也相继出现(图 1(d)). 在激光强度为 $3.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时, 有 H_2^+ 出现. 表 1 为离子出现的阈值顺序.

2.2 离子产率

图 2 是甲醇在 $10^{13} \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 激光照射下产生的母体和各种碎片离子的信号大小与激光强度的关系. 当激光强度低于 $2.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时, 母体离子 CH_3OH^+ 产率随激光强度而增加(图 2(a)). 当激光强度增加到 $2.8 \times 10^{13} \sim 3.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时, CH_3OH^+ 的

表 1 CH_3OH^+ 解离产生的各种离子出现时的阈值激光强度

离子	阈值强度 $\times 10^{-13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	离子	阈值强度 $\times 10^{-13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$
CH_3OH^+	1.4	CH_2^+	2.6
CH_2OH^+	1.7	CH^+	2.8
CH_2O^+	2.0	OH^+	2.8
CHO^+	2.0	O^+	2.8
CH_3^+	2.0	C^+	2.8
H^+	2.4	H_2^+	3.0

表观产量达到最大值. 激光强度超过 $3.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时, CH_3OH^+ 产率降低, 这说明母体离子发生了解离. CH_3O^+ 和 CH_3^+ 的产量与激光强度也有类似关系(图 2(b)和(e)). 当激光强度在 $2.8 \times 10^{13} \sim 3.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (CH_3O^+) 和 $3.5 \times 10^{13} \sim 3.7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (CH_3^+) 之间时, 它们的产量基本不随激光强度的改变而改变. 而激光强度高于 $3.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (CH_3O^+) 和 $3.7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (CH_3^+) 时, 它们的产率也开始降低. 这也是因为它们解离成更小的碎片离子. 而其他较小的

图 2 甲醇解离碎片离子产率与激光强度的关系

离子(CH_2O^+ , CHO^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ , OH^+ , O^+ , H_2^+ 和 H^+)的产率都呈单调上升趋势(图 2(c), (d), (f) ~ (l)), 说明它们是由母体离子 CH_3OH_2^+ 碎片离子 CH_3O^+ 和 CH_3^+ 解离产生的.

2.3 解离顺序与通道

虽然甲醇离子可能的解离通道很多, 因而难以确定, 但是我们依然能够探讨主要的途径. 解离有两种方式: 一种是脱去 H (或 H^+)或 H_2 (或 H_2^+); 另一种是断 C—O 键. 综合以上的实验事实, 不妨设想甲醇离子的解离沿着两条途径. 途径(A)是母体离子逐步地掉去它的 3 个 H 原子, 经历了 CH_2OH^+ , CH_2O^+ (或 CHOH^+), 最终形成 CHO^+ (或 COH^+)离子; 另一条途径(B)是母体离子断裂 C—O 键, 形成 CH_3^+ 和 OH^+ . 这两种产物再逐步失去 H (或 H^+), 最后形成 C^+ 和 O^+ 离子(见图 3). 反应途径 A 的产物在较低的激光强度 ($1.7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) 下便开始出现, 而途径 B 的产物要到 $2.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时才能出现.

图 3 甲醇解离通道

我们估算了途径 A 中所有物种产量的总和与途径 B 中总和的比值. 这个比值不是一个恒定值, 而是随着激光强度的增加而降低, 说明途径 A 和途径 B 之间是相关的. 途径 A 中各种碎片都可能断裂其 C—O 键而产生途径 B 的产物, 使途径 B 的总产量增加更快. 换句话说, 在激光强度低于 $2.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 时,

甲醇离子只断 C—H 键, 而当激光强度升高时, C—O 键和 C—H 键也能断裂. 从键能数据来看, (C—H : $410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, O—H : $436.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, C—O : $1076.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 解离顺序似乎与键能有关, 键能低的先断, 键能高的后断. 这在弱场中(约 10^8 W/cm^2)是正确的, 但在强场中是否也如此, 有待于进一步证实.

一旦出现了 CH_3^+ 离子, CH_2^+ , CH^+ 随即出现, 表明 CH_3^+ 和 CH_2^+ 的不稳定. 这种一组质量数 15, 14, 13 的质谱峰群总是几乎同时出现在含甲基的分子的强场解离质谱中. 例如 $\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}$, $\text{CH}_3\text{COCH}_3^{(2)}$ 的质谱中都出现类似的情形.

2.4 H^+ 离子的角度分布

在解离时, H^+ 离子的角度分布具有强烈的各向异性. 当激光偏振方向与 TOF 质谱仪飞行管轴向的夹角为 0° 或 180° 时, H^+ 离子的信号最强. 相反, 当其夹角为 90° 或 270° 时, H^+ 的信号最弱(图 4). 在此实验条件下, 母体离子和其他碎片离子没有发现与此相似的各向异性角度分布. 这与库仑爆炸的离子的角度分布不同. 库仑爆炸中, 除母体离子外, 所有碎片离子都有各向异性的角度分布^[20,21]. 角度分布的另一种解释是: 分子在强激光场中感受到的强诱导偶极矩产生的扭矩使分子轴沿激光场的方向转动^[22-24]. 这种情况只出现在皮秒量级的强激光场中^[25]. 在飞秒量级的时间尺度内, 分子来不及转动, 激光脉冲就消失了. 我们推测分子解离是有方向的, 当激光偏振方向与分子中某个键的键轴平行时, 该键容易解离; 垂直时, 不易解离.

图 4 甲醇解离碎片离子产率与激光偏振方向的关系

1) Tang X P, Wang S F, Gao L R, et al. The step-wise field-assisted dissociation of acetaldehyde in intense laser field. J Phys Chem (待发表)
2) Tang X P, Wang S F, Elshakre M, et al. The field-assisted step-wise dissociation process of acetone in intense femtosecond laser field

3 结论

甲醇离子的解离质谱表明, 在我们的实验条件下甲醇发生的是顺序解离. 并且在整个过程中, 我们没有观察到双电荷或多电荷的离子, 这就无法用库仑爆炸来解释. 我们还注意到, 甲醇分子中各种键都能断裂. 而且由于使用的激光波长只在 800 nm 附近, 说明化学键的解离并无波长选择性. 由此可见, 分子在强场中的解离必须用新的解离机理来解释.

在线偏振激光实验中, 只有 H^+ 离子有各向异性的角度分布. 这暗示了在解离时, H^+ 被外电场沿着激光场的方向从相关的分子离子中拉出. 解离时另外一半的碎片的质量远远大于 H^+ , 因此它们显现不出各向异性来. 这一事实对提出新机理具有启发意义.

致谢 感谢王鸿飞和夏安东在维护激光系统方面给予的帮助. 本工作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资助项目.

参 考 文 献

- Freeman R R, Bucksbaum P H, Milchberg H, et al. Above threshold ionization with subpicosecond laser pulses. *Phys Rev Lett*, 1987, 59(10): 1092 ~ 1095
- Mevel E, Breger P, Trainham R, et al. Atom in strong optical fields, evolution from multiphoton to tunnel ionization. *Phys Rev Lett*, 1993, 70(4): 406 ~ 409
- Zietkiewicz C J, Gu Y Y, Farkas A M, et al. Photoelectron spectroscopy of the multiphoton ionization and above threshold ionization of HI at 532 nm and 355 nm. *J Chem Phys*, 1994, 101(1): 86 ~ 94
- Zavriyev A, Bucksbaum P H, Squier J, et al. Light-induced vibrational structure in H_2^+ and D_2^+ in intense laser fields. *Phys Rev Lett*, 1993, 70(8): 1077 ~ 1080
- Walsh T D G, Strach L, Chin S L. Above-threshold dissociation in the long-wavelength limit. *J Phys B: At Mol Opt Phys*, 1998, 31: 4853 ~ 4872
- Bucksbaum P H, Zavriyev A, Muller H G, et al. Softening of the H_2^+ molecular bond in intense laser fields. *Phys Rev Lett*, 1990, 64(16): 1883 ~ 1886
- Brewczyk M, Rzażewski K, Clark C. Multielectron dissociative ionization of molecules by intense laser radiation. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(2): 191 ~ 194
- Ledingham K W D, Singhal R P, Smith D J, et al. Behavior of polyatomic molecules in intense infrared laser beams. *J Phys Chem*, 1998, 102: 3002 ~ 3005
- Ellert Ch, Stapelfeldt H, Constant E, et al. Observing molecular dynamics with timed Coulomb explosion imaging. *Phil Trans R Soc Lond A*, 1998, 356: 329 ~ 344
- Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K. Extraction of molecular dynamics in intense laser fields from mass-resolved momentum imaging maps: application to Coulomb explosion of NO. *J Phys B: At Mol Opt Phys*, 2000, 33: 223 ~ 240
- 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
- Ledingham K W, Smith D J, Singhal R P, et al. Multiply charged ions from aromatic molecules following irradiation in intense laser fields. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 2952 ~ 2963
- Ellert C, Corkum P B. Disentangling molecular alignment and enhanced ionization in intense laser fields. *Phys Rev A*, 1999, 59(5): R3170 ~ R3173
- Cornaggia C, Schmidt M, Normand D. Coulomb explosion of CO_2 in an intense femtosecond laser field. *J Phys B: At Mol Opt Phys*, 1994, 27: L123 ~ L130
- Tzallas P, Kosmidis C, Ledingham K W D, et al. On the multielectron dissociative ionization of some cyclic aromatic molecules induced by strong laser fields. *J Phys Chem, A*, 2001, 105: 529 ~ 536
- Harada H, Shimizu S, Yatsushashi T, et al. A key factor in parent and fragment ion formation on irradiation with an intense femtosecond laser pulse. *Chemical Physics Letters*, 2001, 342: 563 ~ 570
- Talebpour A, Larochelle S, Chin S L. Dissociative ionization of NO in an intense laser field: a route towards enhanced ionization. *J Phys B: At Mol Opt Phys*, 1997, 30: 1927 ~ 1938
- Talebpour A, Bandrauk A D, Yang J, et al. Multiphoton ionization of inner-valence electrons and fragmentation of ethylene in an intense Ti:sapphire laser pulse. *Chemical Physics Letters*, 1999, 313: 784 ~ 789
- Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, et al. Attosecond metrology. *Nature*, 2001, 414: 509 ~ 513
- Graham P, Ledingham K W D, Singhal R P, et al. The angular distributions of fragment ions from labelled and unlabelled N_2O in intense laser fields. *J Phys B: At Mol Opt Phys*, 2000, 33: 3779 ~ 3794
- Graham P, Ledingham K W D, Singhal R O, et al. An investigation of the angular distributions of fragment ions arising from the linear CS_2 and CO_2 molecules. *J Phys B: At Mol Opt*, 1999, 32: 5557 ~ 5574
- Mathur D, Bhardwaj V R, Gross P, et al. Angular distributions of the products of dissociative ionization of molecules by intense laser fields. *Laser Physics*, 1997, 7(3): 829 ~ 838
- Bhardwaj V R, Safvan C P, Vijayalakshmi K, et al. On the spatial alignment of bent triatomic molecules by intense, picosecond laser fields. *J Phys B: Mol Opt Phys*, 1997, 30: 3821 ~ 3831
- Safvan C P, Thomas R V, Mathur D. Spatial alignment of molecules by intense, linearly-polarized light fields and the effects of space charge. *Chemical Physics Letters*, 1998, 286: 329 ~ 335
- Sanderson J H, Thomas R V, Bryan W A, et al. Alignment and bending of CO_2 by intense femtosecond laser pulses. *J Phys B: At Mol Opt Phys*, 1998, 31: L599 ~ L606

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-13-984>

(2002-03-06 收稿, 2002-04-29 收修改稿)