

# 超快强激光场中多原子分子电离及能量转移过程

胡湛 金明星 吴迪 石英 王巧巧 刘丙国 王春成 丁大军\*

(吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130012)

**摘要** 在强激光场中简单原子分子体系行为的研究展现了一些新的物理现象, 提供着许多对于高能量密度条件下的极端物理过程研究有价值的基本信息。主要结合本实验室近年来在此方面的一些实验和理论研究, 介绍了多原子分子的飞秒激光电离解离, 分子在溶液中的激发态能量转移和整形脉冲激光烧蚀过程操控等方面的研究。

**关键词** 非线性光学; 飞秒激光; 多原子分子电离解离; 激发态能量转移; 脉冲激光整形

中图分类号 0437

OCIS 320.2250 320.7710

文献标识码 A

## Ionization and Energy Transfer in Polyatomic Molecules under Ultrafast Intense Laser Field

Hu Zhan Jin Mingxing Wu Di Shi Ying Wang Qiaoqiao Liu Bingguo

Wang Chuncheng Ding Dajun\*

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China)

**Abstract** Studies on simple atoms and molecules in ultrafast intense laser field explore abundant physical phenomena and provide basic physical information for extreme physical processes under the condition of high energy density. We mainly introduce some experimental and theoretical studies on polyatomic molecules in a femtosecond laser field from our laboratory recently, including ionization/dissociation of polyatomic molecules in femtosecond laser, ultrafast energy transfer of excited molecules in solutions, and controlling the ablation by shaped femtosecond pulsed laser.

**Key words** nonlinear optics; femtosecond laser; ionization/dissociation of polyatomic molecule; ultrafast energy transfer of excited molecule; shaped pulsed laser

### 1 引言

简单的原子分子体系在高能量密度条件下的极端物理过程研究中有着特殊的地位, 为复杂体系(如凝聚态物质、高温稠密等离子等)的研究奠定着基础和提供基本物理信息。超短强激光场中原子分子行为的研究仍然存在一些问题, 需要进一步探讨研究。例如: 1) 在强场中外场与原子分子体系形成一个新的强相互作用的体系, 理解认识这样的关联体系是一个富有挑战性的任务。强场近似基础上的理论方法在描述强场原子体系的多光子过程、隧穿电离、阈上电离(ATI)和高次谐波产生(HHG)等实验现象中获得了成功, 但应用到分子体系上时由于分子内部存在更多复杂相互作用和运动自由度, 遇到了一些困难, 需要进一步的实验验证和发展更适用的理论近似方法和数值计算方法。2) 由于分子体系中原子运动及其相关的动力学过程往往发生在飞秒至皮秒时间尺度上, 飞秒超短脉冲与分子相互作用研究有着其本身的特殊性, 需要更多的先进实验技术来揭示分子中原子间以及分子-分子间相互作用过程, 探索相关的量子多体相互作用动力学。3) 超短脉冲整形技术的出现为原子分子多体相互作用及量子动力学的研究提供了有力的工具。通过空间光调制方法和遗传算法反馈控制, 能够实现动力学过程的最优控制。进一步研究需要解决的关键技术和方法等问题,

收稿日期: 2010-05-14

基金项目: 973 计划(2005CB724400), 国家自然科学基金(10534010, 10874055, 10974070, 10774056, 10974069)和中央高校基本科研业务费专项资金(200903371)资助课题。

作者简介: 胡湛(1974-), 男, 博士, 教授, 主要从事原子分子与相互作用等方面的研究。E-mail: huzhan@jlu.edu.cn

\* 通信联系人。 E-mail: dajund@jlu.edu.cn

例如发展对包括偏振在内的脉冲序列各参量进行优化的方法、了解和掌握超短激光的不同调节参量对分子量子态演化过程的影响等,以期达到对量子态演化途径的控制。本文将结合吉林大学新近的研究工作在相关方面进行讨论,其中涉及多原子分子在飞秒强激光场中电离解离过程、分子在溶液中的激发态能量转移过程和整形脉冲激光烧蚀过程操控等方面。

## 2 超快强激光场与原子分子之间的相互作用

### 2.1 强场原子分子物理

强场中原子分子与外场形成一个强相互作用体系,相互作用产生多种碎片(包括中性和带电的产物),理解和认识这种多体关联体系及其相关的量子多体动力学过程是具有挑战性的基本物理问题。多体关联相互作用问题在相对简单的原子分子体系上的突破,对于推动人们对复杂体系的物质科学更加深入认识和实现对物质变化过程的控制有着重要的意义。

在过去的几十年里,随着激光器的发展,激光脉冲时间不断地被压窄且脉冲功率不断上升,使得人们探究原子和分子体系在强场作用下的动力学行为成为可能。强场一般定义为场强度可与氢原子基态电子所受核的束缚库仑场强( $5.14 \times 10^9$  V/cm)相比拟,对应的激光功率密度为  $3.51 \times 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup>。强场下原子分子出现了一系列新现象,例如,高次谐波、阈上电离、库仑爆炸等等。在强场原子分子物理问题中,外场作用不再像以往那样可以作为微扰加以处理,出现了许多新的理论和计算方法。目前在实验室中已经能够产生功率密度在  $10^{15} \sim 10^{22}$  W/cm<sup>2</sup> 以至更高的强场,这种场强范围已经覆盖了从强场到相对论光学区域,涉及到原子分子物理、光物理、等离子体物理、流体力学、核物理以及天体物理等众多的领域。原子分子在强场中的行为的精密测量,将为能源问题相关的等离子体过程、自然界存在的或实验室产生的极端条件下物质状态及其变化过程的研究提供基础的键原子分子精确信息。

### 2.2 强场原子分子物理新实验技术

目前飞秒激光技术直接产生的超快短脉冲激光的脉冲宽度可达 4 fs(1 fs =  $10^{-15}$  s),进一步通过高阶非线性光学过程可将脉冲宽度压窄进入阿秒( $10^{-18}$  s)时域,目前获得的最短激光脉冲为 80 as,这样超短脉冲激光直接被应用研究原子分子中电子运动过程(基态氢原子的电子绕核运动周期为 24 as)。显然,阿秒脉冲激光技术的成熟使得超快光谱学可能应用到存有大量未知的电子动力学领域中,产生新突破性进展。

脉冲整形和脉冲载波包络相位稳定技术等激光光场调控方法提供了全新的研究改变量,将极大促进精密物理操控和测量的发展。利用飞秒光脉冲频谱空间色散脉冲剪裁方法实现超快激光脉冲剪裁,产生人们所期待的各种形状的超快光脉冲,应用于原子分子相干控制和量子控制领域。周期量级飞秒超短脉冲的载波包络相位对于激光场的瞬时电场强度相关的非线性实验具有决定性的影响,尤为突出的是它在阿秒科学和光频标测量学领域发挥着举足轻重的作用,精确测量并控制飞秒激光脉冲载波包络相位已经成为当今最前沿的研究内容之一。

利用超短强激光在自由原子分子中产生高次谐波过程,可以实现在实验室台面上的相干短波(真空紫外、软 X 射线)辐射源和阿秒脉冲辐射源。高亮度相干短波脉冲光源是认识原子分子内壳层电子运动规律的重要工具,它的产生将在高能量密度物理、实验室天体物理以及激光受控核聚变等研究中有着广泛应用。

基于超快抽运-探测方法的时间分辨光离子谱(TRPIS)和时间分辨光电子谱(TRPES)既能探测离子信号提供时间分辨的质谱和动能谱,又能探测光电子信号提供包含波包演化有关的分子反应动力学信息的光电子谱,因此飞秒抽运-探测技术已经广泛地用来研究由超短激光脉冲操纵的原子分子及其电子的动力学过程。

利用这些新的光源及其谱学技术,开展高激发、高电离态原子分子状态及其与电子、离子碰撞,原子分子与光子碰撞的电子关联效应,分子体系非玻恩-奥本海默近似过程,分子空间取向控制和超快量子动力学过程动量成像,高温稠密条件下的物质状态等研究,正在成为原子分子与光(AMO)物理的前沿课题。

## 3 多原子分子在飞秒激光场中电离解离过程

强场近似方法在理论上解释早期在原子体系中观察到的多光子过程、隧穿电离、阈上电离和高次谐波产

生等实验现象中获得了成功。相对而言,当研究对象扩展到分子时,由于分子体系具有多自由度的特性,出现了更加复杂的情况。当分子与光相互作用时,电离和解离是分子内部两个相互竞争的过程。在飞秒激光场中由分子多次电离诱导出现的过程成为研究热点,包括库仑爆炸、解离电离、分子脱附解离、场诱导的势能面避免交叉和电荷对称或不对称解离等(图 1)。这些现象的解释使得研究飞秒激光作用下的原子分子动力学过程变得极富挑战性,理论上处理分子体系在强场作用下的动力学过程存在困难,需要进一步的实验验证和更加适用的理论近似方法和数值计算方法来进行处理,而实验上需要多产物关联测量,以获取尽可能全的信息。

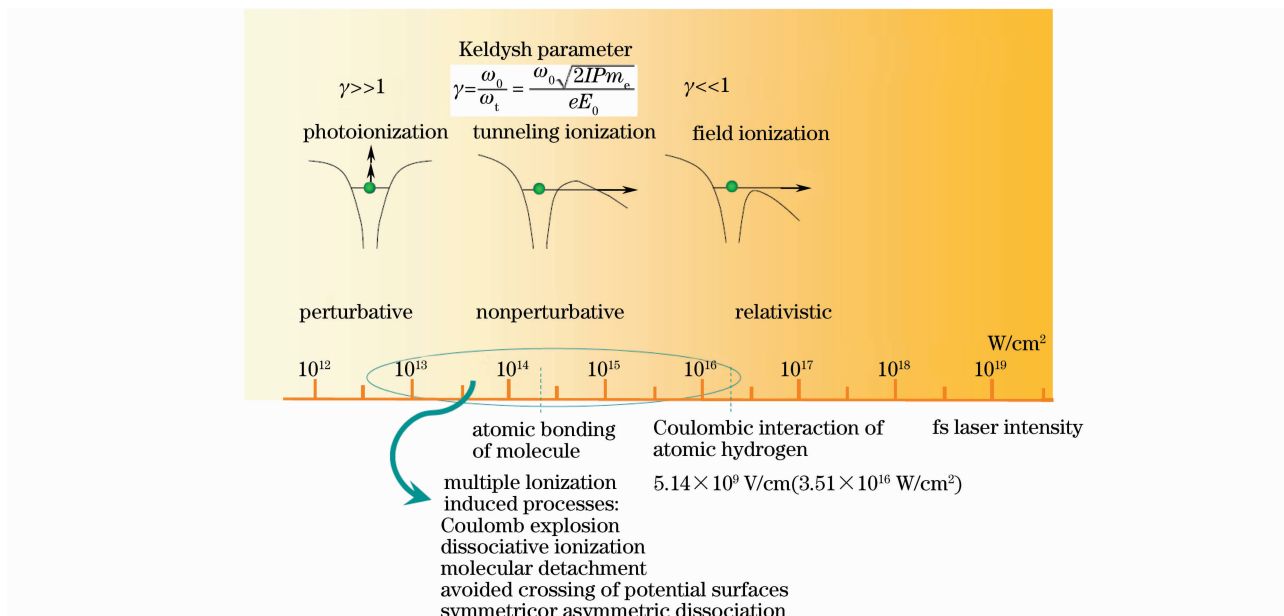


图 1 飞秒激光场中原子分子的电离

Fig. 1 Ionization of atoms and molecules in femtosecond laser field

### 3.1 多原子分子电离解离理论描述

1965年 Keldysh 等<sup>[1]</sup>首先提出了强激光作用下单电子原子光电离的理论。利用一阶微扰理论,他们系统地推导了电子基态与 Volkov 连续态之间直接跃迁的光电离速率方程。利用长度规范下的 Volkov 函数,假设体系总的电子波函数为基态电子波函数与连续态电子波函数之和,则可以得到偶极近似条件下氢原子基态到连续态直接跃迁的光电离速率。其中对 Volkov 连续态的描述包括了在含时线偏振电场中电离产生的自由电子的谐振运动。在这一理论框架下,引入了在以后研究光电离过程经常引用的参数  $\gamma$ ——Keldysh 系数,用来判断光电离过程是多光子电离还是隧穿电离,

$$\gamma = \frac{\omega \sqrt{2mI_0}}{eF}, \quad (1)$$

式中  $\omega$  为激光频率,  $m$  为电子质量,  $I_0$  为电离势,  $e$  为电子电荷,  $F$  为激光的电场强度。因此, Keldysh 系数表示为电子穿过由外加电场与原子静电势组合而成的势垒时所需要的本征时间与电场振荡周期的比。由于原子与激光场相互作用过程中隧穿频率是由势垒宽度和电子平均动能决定的,把激光场的频率与隧穿频率相比较,即得到的 Keldysh 系数。于是,当  $\gamma \gg 1$  时,多光子电离机制在电离过程中占主导地位;相反如果  $\gamma \ll 1$  时,则场电离机制占主导地位。迄今为止,这个系数仍被广泛地用于区分体系相互作用的多光子电离区域和场电离区域。

相对于原子体系, M. J. DeWitt 等<sup>[2]</sup>提出的分子的结构修正 Keldysh 系数是构造一个模拟多原子分子势能面的近似势垒,将分子的势能面近似地看作是一个矩形势阱,其阱深为分子的电离能。势阱的宽度是由从头计算得到的分子平衡结构中距离最远的两个原子核之间的距离。然后将外加的激光场的电场叠加到这个矩形势阱上,得到此时电子必须要隧穿的长度,同样利用隧穿频率和激光频率的比值得到分子体系下的 Keldysh 系数。

强激光作用下原子分子的光电离理论进一步得到不断的发展。1986年, M. V. Ammosov 等<sup>[3]</sup>采用准经典近似处理方法, 引入有效主量子数和有效轨道量子数来表征复杂原子体系的本征态, 给出任意原子、任意电子态电离的 ADK 理论。如果将分子比拟为类氢原子, ADK 理论给出分子体系的电离速率为

$$\omega = \left(\frac{3e_1}{\pi}\right)^{3/2} \frac{Z^2}{3n_{\text{eff}}^3} \frac{2l+1}{2n_{\text{eff}}-1} \left[\frac{4e_1 Z^3}{(2n_{\text{eff}}-1)n_{\text{eff}}^3 F}\right]^{(2n_{\text{eff}}-3/2)} \exp\left[-\frac{2Z^3}{3n_{\text{eff}}^3 F}\right], \quad (2)$$

式中  $e_1 \approx 2.71828 \dots$ ,  $l$  为轨道量子数,  $Z$  为核电荷数,  $n_{\text{eff}}$  为有效主量子数。基于类氢原子模型(采用 np 原子轨道和分子电离能), 可以对分子体系的电离速率常数进行简单的计算。

Keldysh 模型可以划分为两种近似方法: 速度规范和长度规范。最早在 Keldysh 描述氢原子的理论中采用的是长度规范, 随后, Faisal<sup>[4]</sup> 和 Reiss<sup>[5,6]</sup> 在 Keldysh 方法的基础上采用速度规范描述相互作用哈密顿量, 利用分部积分方法得到原子体系电离速率的 KFR 表达式, 该表达式在形式上要比原始 Keldysh 理论给出的公式简单得多。此外通过引入广义的贝塞耳(Bessel)函数, 光电离速率公式中对时间的积分在 KFR 理论中可以严格求解。另外 KFR 理论中矢量势采用广义的椭圆电场形式, 该电场可以将线偏振电场和圆偏振电场在同一个方程式中给出。由于 KFR 理论在数学处理上较为简单且结果准确, 因此后来人们在研究原子和分子的光电离过程时常用 KFR 理论代替早期的 Keldysh 理论。

进一步, Lin 研究小组采用 KFR 理论结合 Born-Oppenheimer 近似和分子轨道理论的方法, 将以氢原子体系为基础的 KFR 理论扩展到分子体系中, 建立了广义的 KFR 理论即 g-KFR 理论<sup>[7]</sup>。在该理论模型下, 假设分子的基态可以很好地被 Slater 轨道所描述, 而被电离的电子波函数仍沿用 Volkov 连续态来描述, 于是分子和分子一价母体离子的总电子波函数表示为

$$\Psi_M(r, R, t) = \psi_g(r, R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_g t\right) + \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} c_p(t) \psi_p(r, R, t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_p t\right), \quad (3)$$

式中  $r$  为电子坐标,  $R$  为核坐标,  $\psi_g(r, R)$  和  $\psi_p(r, R, t)$  分别代表中性分子和分子离子的电子波函数。假设电离发生在最高占据分子轨道上, 则光电离速率为

$$k(\mathbf{F}) = 2\pi S^2 \sum_{j,j'=1}^{N_e} c_j c_{j'}^* \int \frac{1}{(2\pi)^3} \hat{\chi}_j(\mathbf{p}) \hat{\chi}_{j'}^*(\mathbf{p}) \left(\frac{p^2}{2m_e} + I_0\right)^2 \left| J_N\left(\frac{e\mathbf{F} \cdot \mathbf{p}}{m_e \omega^2}, \frac{U_p}{2\omega}\right) \right|^2 \times \cos[\mathbf{p} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})] \sum_{N=-\infty}^{\infty} \delta\left(I_0 + U_p + \frac{p^2}{2m_e} - N\omega\right) d^3 p \quad (4)$$

$$= \sum_N 2\pi S^2 \sum_{j,j'=1}^{N_e} c_j c_{j'}^* \int \frac{1}{(2\pi)^3} \hat{\chi}_j(\mathbf{p}) \hat{\chi}_{j'}^*(\mathbf{p}) \left(\frac{p^2}{2m_e} + I_0\right)^2 \left| J_N\left(\frac{e\mathbf{F} \cdot \mathbf{p}}{m_e \omega^2}, \frac{U_p}{2\omega}\right) \right|^2 \times \cos(\mathbf{p} \cdot [\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}]) \delta\left(I_0 + U_p + \frac{p^2}{2m_e} - N\omega\right) d^3 p = \sum_N k(N), \quad (5)$$

式中  $c_j c_{j'}^*$  是 LCAO-MO 的系数,  $I_0$  是分子体系的电离能,  $U_p$  是有质动力势,  $N$  为吸收的光子个数。

为了方便与实验测量比较, 需要将理论计算的速率进一步转换成离子产额, 即

$$A(t) = A_0 \exp[-k_1(t - t_0)], \quad (6)$$

考虑激光脉冲时间分布和空间分布特性后, 最后可以得到时间-空间平均后的离子产额

$$\bar{A}_i(t) = 4\pi \int_0^{\infty} R^2 A_i(t, R) dR. \quad (7)$$

### 3.2 多原子分子在飞秒激光场中电离解离实验比较

利用分子束与飞秒激光相互作用后电离产物的飞行时间质谱, 测量获得多原子分子在飞秒激光场中的电离解离产额, 实验结果为检验理论计算提供了依据。

图 2 给出了 ADK、Keldysh 和 g-KFR 三种理论方法计算得到的环戊酮( $C_5H_8O$ )在两个波长下一次电离速率常数随激光强度的变化关系。显然, 在高激光强度下 ADK 理论过高估计了速率常数。Keldysh 理论结果虽然好于 ADK 理论, 但仍高估了光电离速率常数。相比之下, g-KFR 理论由于相对准确地处理了时间积分问题, 给出了较为合理的电离速率值<sup>[8]</sup>。另外, 如图 2 所示, 由 g-KFR 理论计算得到的二次电离的速率常数远小于一次电离的速率常数。

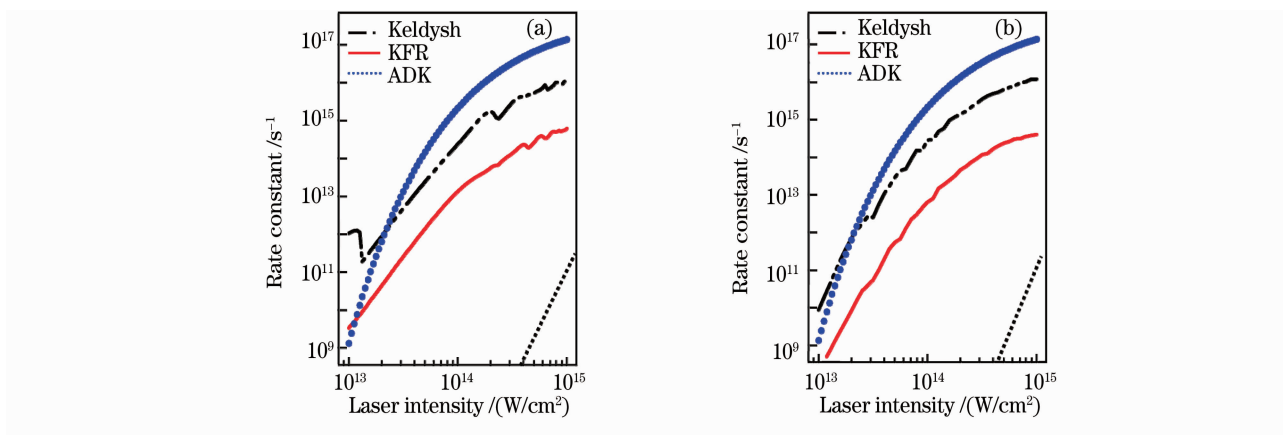


图 2 采用不同理论方法计算得到的环戊酮分子一次电离速率常数和二次电离速率(图中右下角点线)。

(a) $\lambda=394$  nm, (b) $\lambda=788$  nm

Fig. 2 First ionization rate constants and twice ionization rate (dotted line in the lower right corner of the figure) of  $C_5H_8O$  molecular. (a)  $\lambda=394$  nm, (b)  $\lambda=788$  nm

采用 g-KFR 理论,计算了环戊酮分子在不同波长条件下一价母体离子产额,并与实验结果做比较<sup>[8]</sup>。g-KFR 理论给出环戊酮一价母体离子产额与实验测量的结果在  $5.0 \sim 7.0 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> 光强范围内符合得很好(如图 3 所示)。另外,实验上环戊酮二价母体离子很难被观测到,这也与预测的二次电离速率远低于一次电离速率的理论预测一致。这种符合在其他环酮分子中也观察到<sup>[9]</sup>。

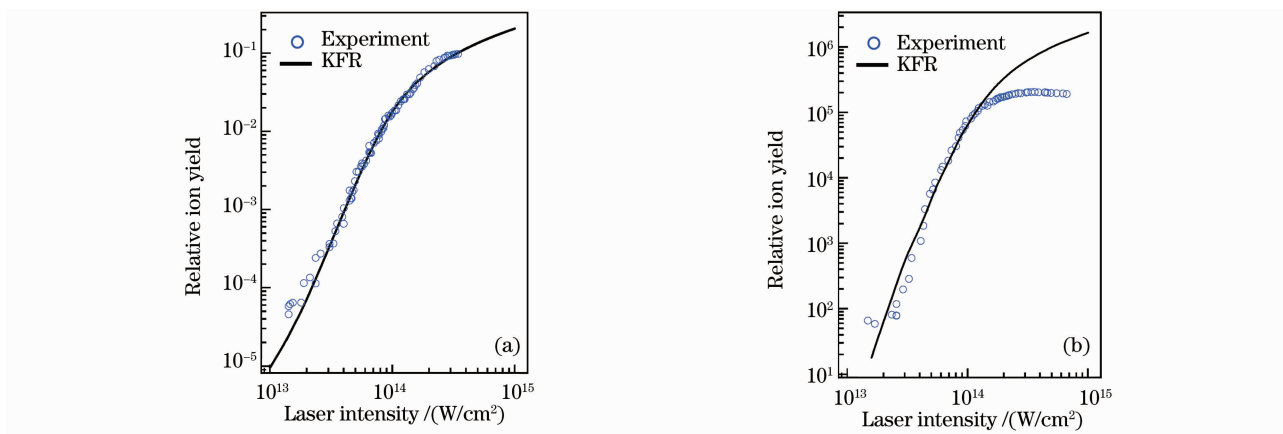


图 3 环戊酮分子在不同波长条件下一价母体离子产额。(a) $\lambda=394$  nm, (b) $\lambda=788$  nm

Fig. 3 Cyclopentanone ion yields of  $C_5H_8O$  molecule under laser fields with different wavelengths.

(a)  $\lambda=394$  nm, (b)  $\lambda=788$  nm

图 3 给出的比较结果也表明, g-KFR 理论预测在高激光光强区域与实验结果出现较大差异。这主要来源于激光强度足够高时,隧穿电离机制的贡献以及外电场导致的场致解离的影响,而这些因素在 g-KFR 理论中没有考虑到。

g-KFR 理论计算远比简单的 ADK 理论复杂得多,在一些情况下简单的 ADK 理论也可以给出较好的结果,例如可以简单计算分子体系电离时饱和光强的位置,给出一个非常方便的与实验比较的结果。如图 4 所示,实验饱和光强约为  $9.0 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>,而简单 ADK 理论预测值为  $7.5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>,较好地预测了环己酮一价母体离子的饱和光强<sup>[10]</sup>。

理论与实验比较的另一个例子是吡咯烷( $C_4H_9N$ )母体离子产额<sup>[11]</sup>, g-KFR 理论计算给出的母体离子随 800 nm 飞秒激光强度变化的斜率在  $5.0 \sim 5.2$  之间,大于实验测量的结果  $4.0$ 。这是由于 g-KFR 理论在求解分子光电离速率常数时完全忽略了激发态的影响。通过利用含时密度泛函理论(TDDFT)方法计算优化后吡咯烷分子(或分子离子)基态和激发态的跃迁能量和振子强度,显示在  $190 \sim 220$  nm 区域内吡咯烷分子有一个由于集体激发过程而出现的相对较强的吸收带。分析表明,这一中性分子先经历集体激发过程继而

发生电离是另外一条分子电离通道,计算得到的线性拟合结果表明集体激发机制下母体离子随激光光强变化的斜率取值范围在4~5之间,与实验结果非常接近(见图5所示)。

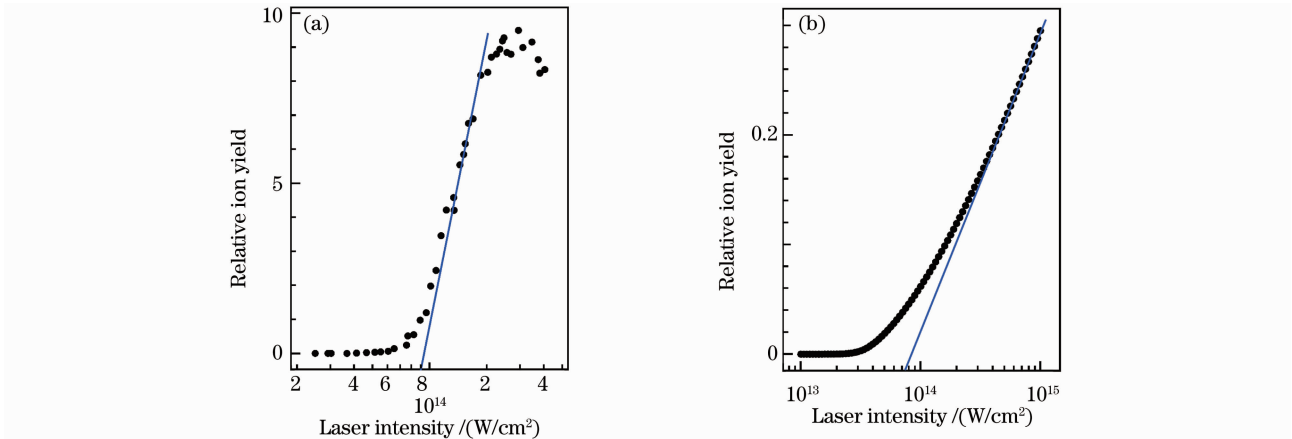


图4 环己酮母体离子产额随激光强度的变化关系(横坐标为对数形式)。

(a)实验结果,(b)ADK理论计算

Fig. 4 Ion yield of cyclo hexanone versus laser field (horizontal axis representing logarithm).

(a) experimental results, (b) results calculated by ADK theory

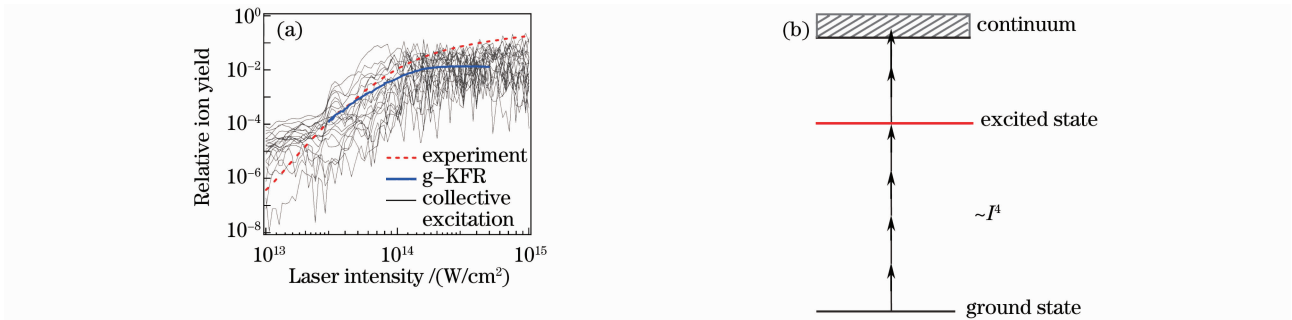


图5 (a)实验与理论预测的吡咯烷一价母体离子产额随激光强度的变化关系,

(b)中性分子经中性激发态集体激发继而发生电离的过程

Fig. 5 (a) Ion yield of  $C_4H_9N$  versus laser intensity, (b) ionization process of neutral molecules via collective excitation

### 3.3 离子-离子符合测量研究强激光场中分子电离解离

由于电子过程远快于核运动过程,分子在飞秒强激光场中电子释放过程极快,甚至出现多次电离。而多次电离的分子体系由于内部的不稳定性,伴随其将出现解离过程。这种解离电离过程是分子在飞秒强激光场中的最基本现象之一,理解这一过程往往需要多粒子符合测量。例如,利用光离子-光离子复合测量技术,可以清晰的看到两个离子碎片的动量相关性<sup>[12]</sup>。图6,图7为甲酸分子在800 nm飞秒激光场中双电离产生的双体解离碎片离子动量成像。从图中可以清晰地看见有四种情况下出现碎片离子动量关联,分别代表甲酸分子四个不同的双电离解离通道,所对应的四个离子对分别是  $OH^+ + COH^+$ ,  $O^+ + COH^+$ ,  $OH^+ + CO^+$ ,  $O^+ + CO^+$ 。另外,产生的离子碎片具有较大的动能,被认为是来自于双电离之后母体在库仑排斥作用下发生的爆炸。测量获得的  $COH^+$  和  $OH^+$  的动能分别约为 1.8 eV 和 3.0 eV。由此离子对的总动能释放值可以推得母体解离时两碎片

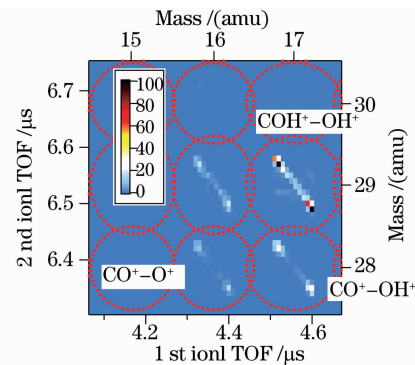


图6 甲酸分子在800 nm水平偏振激光30 mW光强下的光离子-光离子复合图像

Fig. 6 Photoionization-photoionization composite image of formic acid under horizontally polarized 800 nm laser with intensity of 30 mW



离子对应的距离即解离键的键长。碎片动量空间分布显示离子对主要在线偏振激光的偏振方向即激光电场方向上产生,这主要是由于在 100 fs 的激光脉冲时间内分子的几何准直作用。与线偏振激光的测量结果比较,圆偏振激光场中离子产生的抑制效果不明显,表明此时主要还是通过接续电离产生分子双电离。

#### 4 分子在溶液中的激发态能量转移过程

由于液相分子体系的复杂性,其动力学过程有很多不甚清楚的问题。研究液相分子体系,特别是超快过程,对了解溶质与溶剂间的相互作用的机理、质子转移、电子转移以及能量传递等都是非常有价值的。图 8 给出了利用飞秒激光抽运-探测技术测量瞬态吸收谱的实验装置图。图 9 显示了在不同溶剂中 LDS 698 分子内和分子间能量超快转移过程的实验测量结果。超快过程表现为两个过程,快过程归为分子内振动能的重新分布(IVR),慢过程归为扭曲分子内电荷转移(TICT)的形成过程。不同溶剂中快过程时间常数区别源于不同溶剂,400 nm 激发到的振动能级有所不同,而慢过程时间常数不同来自溶剂粘度的影响。甲醇快慢过程有别于其他溶剂在于甲醇可以和 LDS698 形成氢键。通过比较实验与理论计算的结果,可以清楚地得到 LDS698 分子的基态和 TICT 态的电荷分布以及转移过程,有助于理解溶剂对于 LDS698 分子的 TICT 影响的机理<sup>[13]</sup>。

能量弛豫快过程(速率常数  $k_1$ )和慢过程(速率常数为  $k_2$ )随压力的变化在图 10 中给出。压力是一个重要的环境条件,由于原子分子的物理与化学性质主要依赖于外层电子轨道的相互作用,当外界压力使分子间距离发生变化时,使各个能级轨道受到压力的影响程度也不同,进而影响分子的性质<sup>[13,14]</sup>。从图 10 可以看出, $k_1$  随着压力的增加是按指数形式增大的,实际上压力使得分子内电子能级之间的能隙减小,耦合效应进一步加强而导致速率加大。慢弛豫过程主要归结于由于分子间相互碰撞或氢键相互作用使得受激分子从较高振动能级向最低振动能级的能量弛豫。当压力增加时,溶液的黏性系数增加,阻碍分子间的相互碰撞,从而减小了分子的能量弛豫。而在压力作用下,溶质和溶剂分子间的氢键相互作用也会发生变化,导致能量弛豫速率在数值上随压力增加而减小。通过考虑这些压力引起的黏性系数和氢键相互作用的变化,建立了能量弛豫速率与压力的关系并对实验测量值进行数值拟合,结果如图 10 中的实线所示,拟合曲线跟大部分的实验数值都符合得很好。值得注意的是,这些考虑只适用于较低的压力范围,即溶液样品,当压力超过样品的固化压力时,其中的能量弛豫机制会

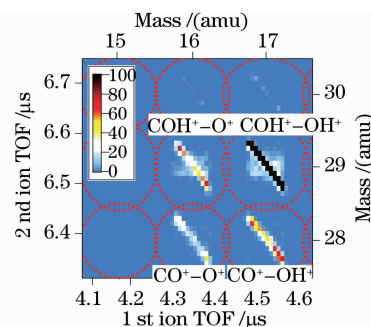


图 7 甲酸分子在 800 nm 圆偏振激光 60 mW 光强下的光离子-光离子复合图像

Fig. 7 Photoionization-photoionization composite image of formic acid under circularly polarized 800 nm laser with intensity of 60 mW

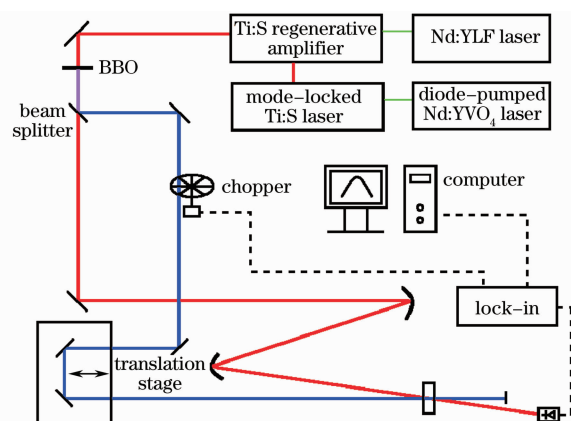


图 8 飞秒抽运-探测瞬态吸收谱实验装置

Fig. 8 Experimental setup of femtosecond pump-probe transient absorption spectrum

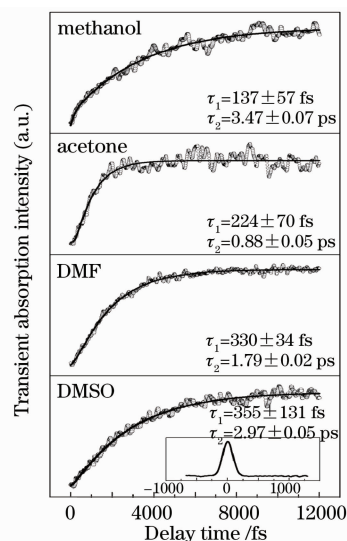


图 9 LDS 698 在不同溶剂中的时间分辨的超快光谱(右下角插图为实验测得的自相关信号)

Fig. 9 Ultrafast spectrum of LDS 698 in different solvents (the in set figure is the measured auto correlation signal)

发生显著的变化。总之,在液态分子中能量转移过程展现了各种复杂的机理。分子内的弛豫过程可以归结于分子在电子能级间的内转换,其能量弛豫速率随着压力的增加按指数形式增加。而分子间的弛豫过程归结于受激分子的冷却过程,主要是通过跟周围分子的碰撞和氢键相互作用实现的。分子间的能量弛豫速率随着压力的增加是逐渐减小的,这是多个复杂过程的集体表现。

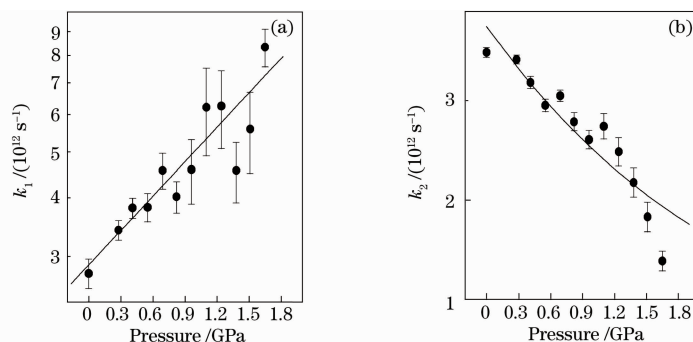


图 10 分子能量弛豫过程的速率常数随压强的变化。(a) $k_1$ , (b) $k_2$

Fig. 10 Variation of the rate constants with pressure in relaxation process. (a)  $k_1$ , (b)  $k_2$

## 5 结 论

飞秒激光场的波长、强度等对分子体系在强激光场中的电离解离过程有显著的影响,实验测量结果非常有助于验证和发展现有的相关理论。飞秒激光抽运-探测实验得到了分子在不同溶剂、不同压力下的激发态能量超快转移过程,给出了分子内部及分子间相互作用的详细情况。阿秒激光脉冲、短波长相干光子源、半波周期脉冲等超快强激光技术的发展,以及电子离子符合测量、分子准直取向、飞秒激光脉冲整形等技术的发展,将提供人们对原子分子在强激光场中行为的更深入研究机会,所获得的实验结果不仅与高能量密度物理及强激光场有密切的联系,而且将为原子分子物理、光物理、等离子体物理、流体力学、核物理及天体物理等众多的研究领域奠定相关基础和提供基本信息。

## 参 考 文 献

- 1 L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave[J]. *Soviet Physics JETP*, 1965, **20**(5): 1307~1314
- 2 M. J. DeWitt, R. J. Levis. Calculating the Keldysh adiabaticity parameter for atomic, diatomic, and polyatomic molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**(18): 7739~7742
- 3 M. V. Ammosov, N. B. Delone, V. P. Kratnov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field [J]. *Soviet physics JETP*, 1986, **64**(6): 1191~1194
- 4 F. H. M. Faisal. Multiple absorption of laser photons by atoms[J]. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 1973, **6**(4): L89~L92
- 5 H. R. Reiss. Complete Keldysh theory and its limiting cases[J]. *Phys. Rev. A.*, 1990, **42**(3): 1476~1486
- 6 H. R. Reiss. Effect of an intense electromagnetic field on a weakly bound system[J]. *Phys. Rev. A.*, 1980, **22**(5): 1786~1813
- 7 H. Mineo, K. Nagaya, M. Hayashi *et al.*. Theoretical studies of high-harmonic generation based on the Keldysh-Faisal-Reiss theory[J]. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2007, **40**(12): 2435~2451
- 8 Q. Wang, D. Wu, M. Jin *et al.*. Experimental and theoretical investigations of ionization/dissociation of cyclopentanone molecule in a femtosecond laser field[J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**(20): 204302
- 9 D. Wu, Q. Wang, X. Cheng *et al.*. Effect of cation absorption on ionization/dissociation of cycloketone molecules in a femtosecond laser field[J]. *J. Phys. Chem. A.*, 2007, **111**(38): 9494~9498
- 10 Q. Q. Wang, H. Mineo, D. Wu *et al.*. Molecular ionization of cyclohexanone in femtosecond laser fields: An application of ADK theory[J]. *Laser Physics*, 2009, **19**(8): 1671~1676
- 11 Q. Wang, D. Wu, D. Zhang *et al.*. Ionization and dissociation processes of pyrrolidine in intense femtosecond laser field [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2009, **113**(27): 11805~11815
- 12 C. Wang, D. Ding, M. Okunishi *et al.*. Dissociative double ionization of formic acid in intense laser fields[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **496**(1~3): 32
- 13 L. Bingguo, J. Mingxing, L. Hang *et al.*. Femtosecond time-resolved measurement of LDS698 molecular processes under high pressure[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(24): 241916
- 14 B. Liu, C. He, M. Jin *et al.*. High pressure effect on the ultrafast energy relaxation rate of LDS698 (C19H23N2O4C1) in a solution[J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(7): 6863~6870