

激光强度的时间和空间分布对 多光子过程的影响*

郭文跃¹ 袁仁民² 张树东¹ 方黎¹ 魏杰¹ 章莲蒂¹ 张柏林¹ 蔡继业¹

(中国科学院安徽光机所¹ 激光光谱学开放研究实验室;² 大气光学研究室 合肥 230031)

提要 在激光强度接近实际的时间和空间分布下, 计算了三能级系统(1+1)多光子过程电离效率和光强指数随激光能量的变化关系。并将各种分布情况下的计算结果与采用方波近似得到的结果进行了比较, 得到了激光强度的时间和空间分布对多光子过程的影响。实验也证实了模拟计算结果的正确性。

关键词 高斯光束, 钟形脉冲, 多光子过程, 速率方程, 光强指数

1 引 言

由速率方程得到的光强指数 m 是用于说明分子 MPI 机理的重要物理量。其定义是多光子电离的离子信号强度 η 和激光强度 I 双指数曲线的斜率, 即

$$m = \frac{d \lg \eta}{d \lg I} \quad (1)$$

由于在多光子过程中存在着光吸收饱和^[1,2]而导致光强指数下降, 因此光强指数也反映了多光子过程所处的状态^[3,4]。分析光强指数与激光强度的关系可以得到多光子电离机制, 并可由此来估算多光子过程的激发截面^[5,6]。但是在讨论光强指数随激光强度的变化规律时, 都采用了激光强度的时间分布为方波和光束截面均匀分布近似, 而实际激光强度在时间和空间的分布都是非均匀分布, 这就使得实际情况与采用均匀分布近似之间可能存在偏差。因此讨论激光强度接近实际的时间和空间分布对多光子电离效率和光强指数的影响有着重要意义。

用速率方程分析激光强度时间和空间非均匀分布下的多光子过程已有报道^[3,4,7]。但是, 他们都未得到激光强度时间和空间分布对多光子过程电离效率和光强指数影响的大小。

本文在激光强度不同时间和空间分布下, 计算了(1+1)电离机制的电离效率和光强指数与激光强度依赖关系, 用不同时间和空间分布下得到的结果来讨论激光强度时间和空间分布对多光子过程的影响。并在相同的激光能量范围内, 用激光强度不同空间分布下测得的光强指数值来证实模拟计算结果的正确性。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1997-12-10; 收到修改稿日期: 1998-02-20

2 考虑了激光强度时间和空间非均匀分布后速率方程的解

2.1 激光强度的空间和时间分布

分析中不考虑激光强度沿光轴方向的变化。且在光束截面上基模激光强度为高斯分布

$$I(r) = I_0 \exp\left[-\frac{2r^2}{R^2}\right] \quad (2)$$

其中, I_0 为光束中心点的激光强度, R 为交叉区域光束半径。

激光脉冲可以用近高斯分布或钟形波表示^[8], 讨论中取钟形波

$$F(t) = I_0' \frac{\sin\theta}{\theta} \quad (3)$$

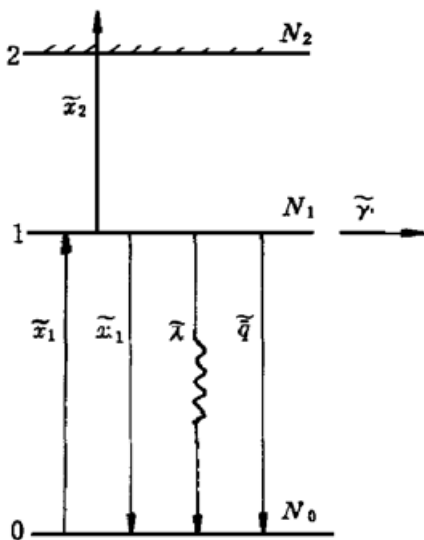
其中, $\theta = \frac{2\pi}{\delta} \left[t - \frac{\delta}{2} \right]$, $\delta = 2.26\Delta t$, Δt 为脉冲宽度, 且在 $t < 0$ 和 $t > \delta$ 时, 有 $I(t) = 0$ 。

则考虑了激光强度的时间和空间分布情况下, 空间各点在 t 时刻的激光强度为

$$I(r, t) = I(r)F(t) \quad (4)$$

2.2 考虑了激光强度时间和空间分布的三能级系统速率方程的解

假定激光与分子束交叉区域分子数密度均匀分布。考虑如图 1 所示的三能级系统。 \tilde{x}_1 , \tilde{x}_2 表示每分子的激发跃迁速率系数, \tilde{A} , \tilde{q} 和 $\tilde{\gamma}$ 分别表示每分子的自发辐射速率常数、猝灭速率常数和预离解速率常数。得到以下速率方程



$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= -\tilde{x}_1 N_0 + (\tilde{x}_1 + \tilde{A} + \tilde{q}) N_1 \\ \frac{dN_1}{dt} &= \tilde{x}_1 N_0 - (\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2 + \tilde{A} + \tilde{q} + \tilde{\gamma}) N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= \tilde{x}_2 N_1 \end{aligned} \quad (5)$$

其中, 速率系数 \tilde{A} , \tilde{q} 和 $\tilde{\gamma}$ 为常数, 而 $\tilde{x}_i = \sigma_i I^{n_i}$, σ_i 为吸收 n_i 个光子的激发截面, N_0 , N_1 和 N_2 为交叉区域处于基态、共振态和电离态粒子数密度。

图 1 $(n_1 + n_2)$ 两步多光子过程的动力学模型

Fig. 1 The dynamic model of the $(n_1 + n_2)$ multiphoton ionization process

只考虑与光束垂直截面为高斯分布和激光脉冲是方波的情况下, 方程(5)的解为

$$\eta = \frac{N_2(\Delta t)}{N_0} = \frac{1}{N_{\max}} \int_0^{\infty} \frac{x_2 x_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[\frac{1 - e^{-\lambda_1}}{\lambda_1} - \frac{1 - e^{-\lambda_2}}{\lambda_2} \right] r dr \quad (6)$$

其中 N_{\max} 为归一化常数($\lg \eta$ 对 $\lg E$ 曲线斜率为零时, η 为 1)

$$\lambda_1 = \frac{H - Q}{2} \quad \lambda_2 = \frac{H + Q}{2} \quad H = 2x_1 + x_2 + A + q + \gamma \quad Q = (H^2 - 4Y)^{0.5}$$

$$Y = (\gamma + x_2) x_1 \quad x_i = \tilde{x}_i \Delta t (i = 1 \text{ 或 } 2), \quad A = \tilde{A} \Delta t, \quad q = \tilde{q} \Delta t, \quad \gamma = \tilde{\gamma} \Delta t$$

只考虑激光强度时间非均匀分布和同时考虑激光强度时间和空间非均匀分布时, 分别将(3)和(4)式代入方程组(5), 由计算机给出数值解。

3 数值计算结果

多光子过程的状态由 $x_i(\sigma_i I^{n_i} \Delta t)$ 确定^[5,6], 由此可以选择适当的参数得到图 1 所示的三能级系统两步激发不能同时饱和和同时饱和两种情况。图 2 是激光强度在各种不同的时间和空间分布情况下 (1+ 1) MPI 过程电离效率与激光能量双指数依赖关系(上)以及它们的斜率(光强指数 m) 与激光能量依赖关系(下)。(a) 和 (b) 分别对应两步不能同时饱和和同时饱和情况下的结果。其中, 线 1 是激光脉冲为方波和激光强度空间均匀分布时的结果; 线 2 是激光脉冲为钟形波和激光强度空间均匀分布时的结果; 线 3 是激光脉冲为方波和激光强度空间为高斯分布时的结果; 线 4 是激光脉冲为钟形波和激光强度空间为高斯分布时的结果。

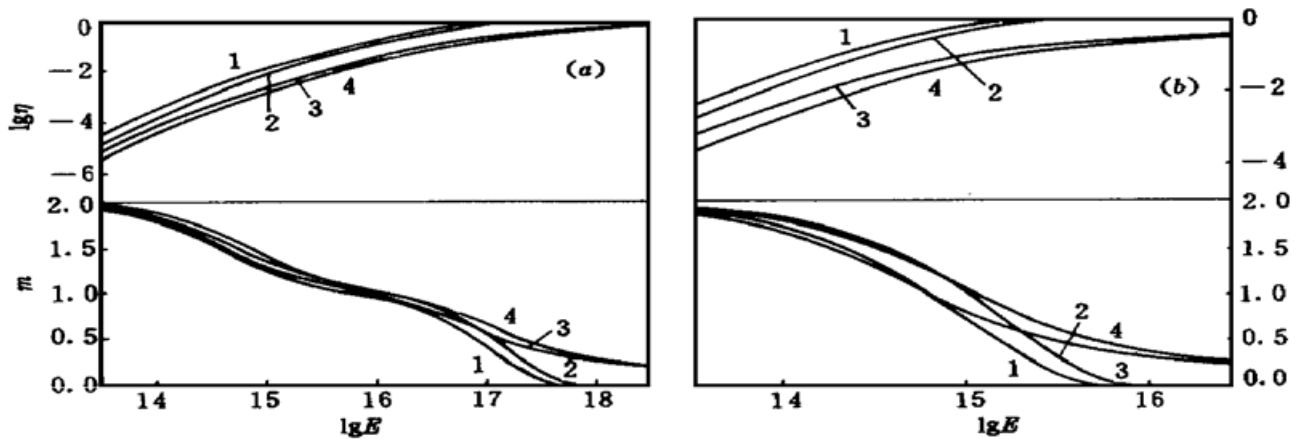


图 2 激光能量时间和空间分布不同时 (1+ 1) MPI 过程的电离效率 η , 光强指数 m 随激光能量的变化关系

Fig. 2 The curves of (1+ 1) ionization efficiency η and laser power index m versus laser power E for different spatial and temporal structures of the laser beam

$$(a) \sigma_1 = 10^{-18} \text{ cm}^2, \sigma_2 = 10^{-20} \text{ cm}^2, A = 1, \nu = 0, R = 10^{-2} \text{ cm}, \Delta t = 10^{-8} \text{ s};$$

$$(b) \sigma_1 = 10^{-18} \text{ cm}^2, \sigma_2 = 10^{-18} \text{ cm}^2, A = 1, \nu = 0, R = 10^{-2} \text{ cm}, \Delta t = 10^{-8} \text{ s}$$

从图 2 可以看出, 激光强度的时间非均匀分布使斜率曲线向大激光能量方向平移, 但影响不大, 远小于光强指数变化过渡区对应的激光强度变化值, 由文献[6]可知, 这种情况下的光强指数用于估算激发截面不会产生数量级偏差; 激光强度在空间呈高斯分布时, 较小光强区域里光强指数由 $(n_1 + n_2)$ 变小所需的激光强度较激光强度均匀分布时变小, 但影响也较小。激光强度的空间高斯分布使两步吸收接近饱和(较大光强)区域光强指数变化缓慢, 且影响较大, 这是由于随着激光强度的增加, 激光与分子束交叉区域扩大, 光斑中间区域 MPI 过程已饱和, 光束边缘部分仍有未饱和区域存在, 使光强指数变大; 同时考虑激光强度时间和空间分布时, 在相当宽的激光能量范围内光强指数的变化比以上讨论的两种情况更接近方波和均匀分布近似, 只是在较高的能量范围内的结果与只考虑空间分布得到的结果类似, 与方波和均匀分布偏差较大。(2+ 1) 和 (3+ 1) 过程也有相似的结论。

为了进一步说明激光强度空间高斯分布的边缘部分对多光子过程影响的大小, 在激光强度时间分布为钟形波情况下, 我们设想在激光束射入反应区之前有一圆孔光阑挡去高斯光束边缘部分, 只让光束中间部分透过与分子束交叉反应。图 3 是在不同透光孔径时得到的 (1+ 1) 过程光强指数与激光单脉冲能量依赖关系。其中, 曲线 1 表示透光孔径 $D = 0.5R$ 时光强指数随激光能量的变化关系; 曲线 2 表示透光孔径 $D = R$ 时光强指数随激光能量的变化关系; 曲线 3 表示方波和均匀分布近似时光强指数随激光能量的变化关系; 曲线 4 表示透光孔径 $D \geq 3R$ 时光强指数随激光能量的变化关系。其中, D 为高斯光束被圆孔光阑截取的在反应区的光斑尺寸, R 为反应区域高斯光束半径。由图 3 可见, 透光孔径的不同对光强指数变化的影响较

大。 $D \geq 3R$ 时, 激光强度空间高斯分布对多光子过程的影响与以上讨论得到的结论相同; $D = R$ 时, 光强指数随激光脉冲能量变化与方波和均匀分布时相似; $D = 0.5R$ 时, 光强指数随激光脉冲能量变化曲线向小激光脉冲能量方向移动。由图 3 还可看出, 在相同的激光脉冲能量范围内, 光强指数 m 随 D 的减小而变小, 且在两步接近饱和的大光强区域, D 对光强指数的影响更加明显。

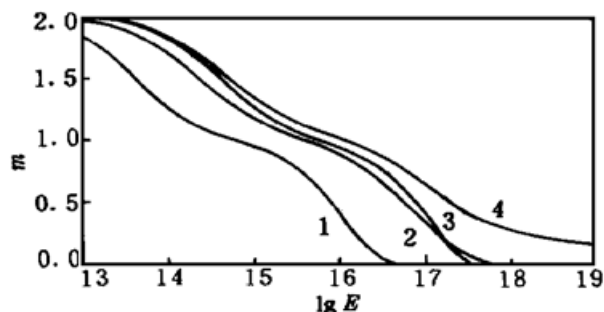


图 3 激光能量空间分布不同时 $(1+1)$ MPI 过程光强指数 m 随激光能量的变化关系

Fig. 3 The curves of laser power index m of $(1+1)$ MPI versus laser power E for different laser beam spatial structures

$$\sigma_1 = 10^{-18} \text{ cm}^2, \sigma_2 = 10^{-20} \text{ cm}^2, A = 1, \\ \gamma = 0, R = 10^{-2} \text{ cm}, \Delta t = 10^{-8} \text{ s}$$

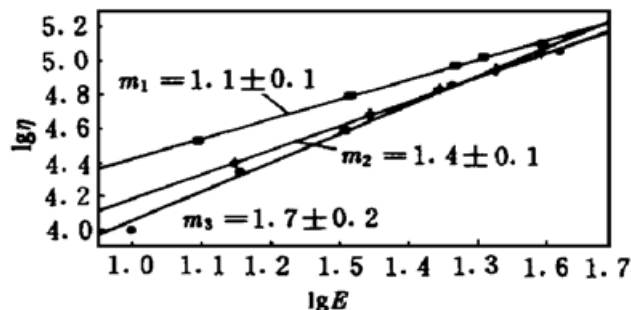


图 4 丙酮分子在激光波长为 474 nm 和 1~4 mJ 能量范围内激光能量不同分布时离子信号与激光强度的依赖关系

Fig. 4 Dependence of total ions of acetone at 474 nm for different laser beam spatial structures on laser power E in the range of 1~4 mJ/pulse

4 实验及结果分析

实验装置在文献[9]中已有详细介绍。装置主要包括激光光源、分子束、TOF 质谱仪、信号检测和数据采集系统几个部分。XeCl 准分子激光器泵浦染料激光器, 激光染料为香豆素 102, 激光脉宽 Δt 约为 10 ns, 激光束经 $f = 50$ mm 的石英透镜聚焦后与分子束喷嘴产生的丙酮分子束垂直相交。在染料激光输出端和石英透镜之间放置圆孔光阑, 光阑所在平面与光线垂直, 光阑的圆心位于激光光斑中心处, 激光强度空间分布的改变是通过改变光阑的透光孔径来实现的。激光能量的改变是用在光路中加不同数目的中性衰减片来实现的。由飞行时间质谱仪探测产生的离子信号。反应时腔内真空度约为 5.5×10^{-3} Pa。

图 4 是在圆孔光阑三种不同的透光孔径下, 激光能量范围为 1~4 mJ 时得到的总离子信号强度随激光能量的双指数依赖关系。其中, 黑方块表示透光孔径较小时得到的实验结果; 十字表示透光孔径较大时得到的实验结果; 黑圆点是未加圆孔光阑时得到的实验结果。用最小二乘法进行直线拟合, 得到三种透光孔径下的光强指数分别为 1.1 ± 0.1 , 1.4 ± 0.1 和 1.7 ± 0.2 。可见在相同的激光脉冲能量范围内, 光强指数随圆孔光阑透光孔径 D 的变小而减小。

丙酮分子在 474 nm 附近的 MPID 机理已有报道^[10], MPID 过程为三光子与 $(n_0, 3d)$ Rydberg 态共振四光子电离, 即为 $(3+1)$ 电离机制。 $(n_0, 3d)$ Rydberg 态电离截面较大, 在实验的激光强度范围内该步激发已饱和, 实验测得光强指数小于 3, 说明了 $n_0 \rightarrow 3d$ 态三光子激发已处于非饱和到饱和过渡区, 这就是以上分析的大光强区域, 图 3 结论可知, 此时 D 对光强指数的影响较大。“在相同的激光脉冲能量范围内, 光强指数 m 随 D 的变小而减小” 这个实验事实也与图 3 的计算结果相符。值得提出的是, 图 3 的 m 是 $\lg I \sim \lg E$ 曲线在各个激光脉冲能量点 E 处的斜率, 图 4 得到的光强指数 m 则是一个激光能量范围内 $\lg I \sim \lg E$ 实验点拟合的直线斜率。

参 考 文 献

- 1 Totakis C., Martin M., Donovan R. J.. Ultraviolet laser multiphoton excitation of CH_2I_2 . *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1982, **78**: 1363~ 1371
- 2 Nagata T., Suzuki M., Suzuki K. *et al.*. Λ -doublet populations in $\text{CH}(A^2\Delta)$ produced in 193 nm multiphoton dissociation of $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{NO}$. *Chem. Phys.*, 1984, **88**: 163~ 170
- 3 Cremaschi P., Johnson P. M., Whitten J. L.. Multiphoton ionization spectroscopy: A theoretical analysis of the NO spectrum. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**(10): 4341~ 4348
- 4 Zakheim D. S., Johnson P. M.. Rate equation modelling of molecular multiphoton ionization dynamics. *Chem. Phys.*, 1980, **46**: 263~ 272
- 5 Ran Qin, Chen Yang, Dai Jinghua *et al.*. A new application of laser power index in multiphoton process: estimation of excitation cross sections. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1996, **9**(2): 104~ 112 (in Chinese)
- 6 Guo Wenyue, Wei Jie, Zhang Bing *et al.*. Study of laser power index in multiphoton processes. *Chinese J. Quantum Electron.* (量子电子学报), 1997, **14**(2): 130~ 136 (in Chinese)
- 7 Spieser S., Jortner J.. The $3/2$ power law for high order multiphoton processes. *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **44**(3): 399~ 403
- 8 Zhang Guowei, Wang Zhaoming. Chapt. 2: Spectroscopic Instruments. *Laser Spectroscopy* (principle and technology). Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1986. 34~ 94
- 9 Liu Xiaojun, Zhang Bing, Fang Li *et al.*. Study of the multiphoton ionization mass spectra of methylamine. *Acta Physico-Chemica Sinica* (物理化学学报), 1996, **12**(11): 981~ 985 (in Chinese)
- 10 Guo Wenyue, Fang Li, Zhang Bing *et al.*. The study of mass-selected REMPI spectra and MPID mechanics of acetone molecule. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(5): 517~ 526 (in Chinese)

Geometrical and Temporal Effect of Laser Beam on the Multiphoton Processes

Guo Wenyue¹ Yuan Renmin² Zhang Shudong¹ Fang Li¹

Wei Jie¹ Zhang Liangdi¹ Zhang Bailin¹ Cai Jiye¹

¹Laser Spectroscopy Lab., ²Atmospheric Optics Lab.,

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031

Abstract The multiphoton ionization (MPI) efficiencies and laser power indexes versus laser powers of different laser beam's spatial and temporal structures were calculated for the three-level systems. The results were compared with those of the square wave approach. Based on the comparison, it was found that the laser beam's temporal structure and spatial structure in the lower laser power region have very little effect on the laser power index, but the laser beam's spatial structure exerts great influence on the multiphoton ionization processes in the higher laser power range. This analysis was supported by the experimental results.

Key words Gaussian distribution, bell-shaped pulse, multiphoton process, rate equation, laser power index