

# 自由电子激光场中原子分子实验研究进展

冯 赫<sup>1,3</sup> 张逸竹<sup>1</sup> 江玉海<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海高等研究院, 上海 201210

<sup>2</sup>上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210

<sup>3</sup>中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 近年来, 超强、超短、超快自由电子激光新技术在世界得到前所未有的发展, 已成为探索光与物质相互作用的全新工具。在原子分子领域, 短波自由电子激光的应用主要体现在多光子非线性和超快电子原子分子的反应动力学及控制等领域。从简单He原子到复杂化学生物分子、外壳层到内壳层、单光子到多光子、单脉冲到时间分辨的抽运探测、深紫外到硬X射线, 能量谱到有时间分辨的动量谱, 实验取得了一系列重大突破, 让人们在飞秒时间尺度和原子空间尺度下探索操纵量子规律成为可能。本文系统介绍了本领域的最新实验进展, 通过几个代表性研究成果, 展示短波自由电子激光在电子、原子、分子量子特性研究中的重要突破。

**关键词** 激光技术; 自由电子激光; 原子分子与光物理; 强场物理

中图分类号 O437 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.010002

## Atomic and Molecular Experiments Progress in Free-Electron Laser Field

Feng He<sup>1,3</sup> Zhang Yizhu<sup>1</sup> Jiang Yuhai<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China

<sup>2</sup>School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China

<sup>3</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The free-electron lasers (FELs), a rapid developing technology as a new generation of advanced radiation sources in the last decade, provide ultra-fast, ultra-intense, ultra-short wavelength laser pulses, becoming a robust metrology to explore the forefront of light-matter interactions. In atomic, molecular and optical (AMO) physics, short-wavelength FELs manifest their benefits in exploring multi-photon nonlinear phenomena, observing and controlling reaction dynamics of electrons, atoms and molecules. Experimental advancements from simple helium atom to complex bio-molecules, from outer-shell to inner-shell electrons, from single-photon to multi-photon processes, from single pulse experiments to time-resolved pump-probe approaches, from extreme ultraviolet to hard X-ray regimes, from energy spectra to time-resolved momentum spectra, have successively achieved, all of which are accessible to observe and manipulate quantum world in a spatial scale of atoms and a temporal resolution of femtosecond. The review selects very recent illustrative experimental results in this field and presents the groundbreaking achievements in intriguing quantum behaviors of electrons, atoms and molecules under intense short-wavelength FEL field, demonstrating the fundamental aspects of AMO physics.

**Key words** laser technique; free-electron laser; atomic, molecular and optical physics; strong-field physics

**OCIS codes** 140.2600; 020.4180; 260.3230; 260.5210; 260.7120

### 1 引言——自由电子激光国内外发展现状

自由电子激光能够提供从太赫兹(terahertz)波段到X射线波段的、波长连续可调的、高相干性的、高亮度和超短脉冲的激光辐射, 被视为继第三代同步辐射光源后的第四代大型先进科学研究平台。它的出现为

收稿日期: 2015-09-10; 收到修改稿日期: 2015-11-03; 网络出版日期: 2015-12-28

基金项目: 国家973计划(2013CB922200)、国家自然科学基金(11420101003, 11274232, 61308068)、上海市科委项目(13ZR1463000)

作者简介: 冯 赫(1989—), 女, 博士研究生, 主要从事原子分子理论计算研究。E-mail: fengh@sari.ac.cn

导师简介: 江玉海(1969—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事先进光源中原子分子动力学实验与理论研究。

E-mail: jiangyh@sari.ac.cn(通信联系人)

利用激光探索微观量子世界提供了崭新的研究手段,在基础物理、材料学、化学及分子生物学等不同科学领域和交叉学科中都有着广泛的应用,也期待新物理、新现象、新技术的出现。近年来,以欧盟和美国为首的很多西方国家积极开展战略布局,先后建成多个从极紫外到硬X射线波段的大型自由电子激光光源。2005年底,位于德国汉堡的自由电子激光装置FLASH(Free Electron Laser in Hamburg)在DESY(Deutsches Elektronen Synchrotron)建设完成,并对用户开放<sup>[1]</sup>。FLASH能够提供光子能量在28~295 eV范围内的极紫外(Extreme Ultraviolet, EUV)激光脉冲,脉宽为30~300 fs,单脉冲平均能量为200  $\mu\text{J}$ <sup>[2]</sup>。3年后,日本SPring-8的验证型自由电子激光装置SPring-8 Compact SASE Source (SCSS)也实现了极紫外波段的激光辐射。2012年,日本SPring-8建成了更大型的硬X射线自由电子激光装置Spring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser (SACLA),成功得到了1.2 nm的X射线自由电子激光。SACLA装置所提供的自由电子激光光子能量范围为4.5~15 keV,单脉冲平均能量为300  $\mu\text{J}$ ,脉冲宽度为4.5~31 fs<sup>[3-5]</sup>。2009年4月,美国斯坦福大学直线加速器中心的直线加速器相干光源(Linac Coherent Light Source, LCLS)成功实现了7.1~9.5 keV的硬X射线自由电子激光,单脉冲平均能量为100  $\mu\text{J}$ ,脉冲宽度小于50 fs<sup>[6-7]</sup>。意大利Trieste的自由电子激光装置采用更新的技术,利用种子激光抽运,产生更稳定、相干性更好的自由电子激光脉冲辐射,波长范围覆盖10~100 nm,最近也已经向用户开放<sup>[8]</sup>。目前正在建设和设计之中的自由电子激光器还包括FLASH II、LCLS II、欧洲(European XFEL)以及瑞士(Swiss FEL)的X射线自由电子激光器。我国位于上海的软X射线自由电子激光装置SXFEL和大连极紫外相干光源DCLS也正在设计和建设中,预计2016年可正式投入运行和使用。

随着自由电子激光技术的成熟与不断发展,人们已经可以获得高强度的极紫外甚至X射线激光光源<sup>[9-11]</sup>,将光与物质的非线性作用区域拓展至了短波长范围,为原子分子物理学研究提供了强有力的工具。近年来,利用极紫外及X射线自由电子激光对惰性气体原子在强激光场中的电离行为进行了大量研究,发现了一些新的物理现象,并通过理论计算对这些现象背后的物理机制进行了解释。在极紫外波段内发现了He和Ne原子非顺序双光子双电离的“背对背”电离机制<sup>[12-13]</sup>;Xe原子在极紫外自由电子激光场中的高阶非线性4d态巨共振效应<sup>[14-15]</sup>;超强X射线自由电子激光场中的“空心原子”以及Xe原子和Kr原子的共振增强X射线多电离现象<sup>[16-17]</sup>等。

自由电子激光器的另一个重要应用就是观察光化学反应中的超快动力学过程。化学反应中电子、原子和分子的动力学过程在飞秒时间尺度,而自由电子激光辐射出的飞秒量级光脉冲能够满足这样的实验要求,同时,引入在飞秒化学中非常成熟的时间分辨(抽运-探测)实验方法,结合先进的探测技术,如吸收或发射光谱、光电离能谱(光子-离子/光电子能谱),反应碎片动量分布和角分布等,实时测量分子在时域上的结构变化和控制电离、解离过程中的反应通道,再现分子内部的微观动力学过程。近年来已取得一系列研究突破,如N<sub>2</sub>分子在极紫外自由电子激光场中的多光子多电离行为<sup>[18-21]</sup>及在X射线激光脉冲照射下产生的double core-hole态的研究<sup>[22-24]</sup>、D<sub>2</sub>分子的顺序与非顺序双电离行为<sup>[25]</sup>及其核波包演化的动力学过程研究<sup>[26]</sup>、解离中的I<sub>2</sub><sup>+</sup>电子转移动力学过程的时间分辨研究<sup>[27]</sup>以及对简单多原子分子体系C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>异构化过程<sup>[28]</sup>、CH<sub>3</sub>I和CH<sub>3</sub>SeH解离中电荷转移动力学过程的时间分辨研究<sup>[29-31]</sup>等。利用自由电子激光对上述简单分子体系进行的一系列研究为人们更深刻地认识分子微观过程提供了基准实验数据。

利用自由电子激光辐射源开展的原子分子物理实验,和传统辐射光源(包括同步辐射光源、钛宝石飞秒激光器等)相比,其对于原子分子超快动力学过程的研究有着独特的优势。同步辐射光源可提供很高的光子能量,波长在很大范围内连续可调,但与自由电子激光相比,同步辐射光源的强度较低、相干性较差,很难实现利用自由电子激光进行的时域(抽运-探测)动力学实验。同步辐射光源与原子分子相互作用时,绝大多数情况下只涉及到单光子吸收过程,极少发生多光子吸收的非线性行为。和钛宝石飞秒激光器相比,自由电子激光的光子能量较高且连续可调,能够与原子的内壳层电子相互作用,通过单光子或多光子吸收将原子激发至特定激发态。钛宝石激光器输出的脉冲光子能量比较低,比较适合激发分子的转动、振动能级跃迁,只能和最外层电子相互作用,和自由电子激光关注的物理过程完全不同。新一代的自由电子激光同时具备了同步辐射高光子能量、波长连续可调的特点,和钛宝石飞秒激光短脉冲、高亮度的优点,产生短脉冲、高亮度、高相干性、波长连续可调的激光脉冲。结合相干X射线衍射成像和时间分辨实验方法,最终能够直接观

察单个生物分子功能反应过程中的结构变化,制作一部关于物质内部结构变化的“分子电影”。

同时,通过对简单原子分子体系与自由电子激光场相互作用的深入研究,相关的实验经验及研究成果可以推广到复杂分子(材料科学或生物分子)的结构学与动力学研究,为理解复杂分子的动力学过程和相干衍射成像的实验结果奠定基础。原子分子与光物理学的实验已成为现阶段自由电子激光实验工作线站应用的重要组成部分,相关的综述性文献可参见[4,25,32-36]。自由电子激光光源由于其更优异的光学特性,也为其他领域的科学研究提供了更先进的实验手段。最受关注的就是利用X射线自由电子激光的相干衍射成像(Coherent Diffraction Imaging)技术,这种成像技术是基于光源的超高强度和超短脉冲特性,在飞秒( $10^{-15}$  s)时间尺度,对单分子、相对质量较大的高分子化合物和具有复杂结构的非结晶性生物样品,如细胞、病毒、膜蛋白纳米晶等,实现在功能反应过程中瞬时结构成像<sup>[37-40]</sup>。因此,基于自由电子激光的相干衍射成像方法可以针对不能结晶的非周期结构样品进行单次成像,在分子反应进行时,在飞秒时间尺度重构复杂样品的瞬态结构。自由电子激光在原子分子物理学领域取得了很多新的研究进展,其在简单原子分子体系的成功应用为今后对复杂体系功能反应的瞬态成像打下了坚实的基础。本文选取一系列最新的实验结果,综述这方面的工作进展。第一部分主要介绍在极紫外及X射线自由电子激光场中惰性气体原子(He、Ne、Xe和Kr)的电离行为;第二部分则主要介绍简单分子体系在极紫外及X射线自由电子激光场中的时间分辨(抽运-探测)研究,重点关注电子与原子核在光激发分子反应动力学中的实验结果;最后总结全文,并展望基于自由电子激光的原子分子物理学未来的发展方向。

## 2 自由电子激光场中惰性气体原子的光电离激发

自由电子激光辐射可以提供高强度的相干辐射,这为研究短波多光子吸收多电子电离激发的非线性现象提供了可能,这些非线性光学现象呈现出复杂的电子-电子强关联,进一步提升人们对强关联体系的认知。下面介绍几个最新的实验结果,呈现了自由电子激光和惰性气体原子相互作用时的复杂关联动力学行为。

### 2.1 极紫外自由电子激光场中He原子双光子双电离研究

单光子双电离是研究电子-电子强关联与光和电子非线性相互作用的基本过程,实验主要利用第三代同步辐射光源来完成<sup>[41]</sup>。研究发现随着入射光子能量的变化,两个电离电子呈现出不同的电离动力学,即kick out和shake off机制<sup>[42]</sup>。当入射光子能量比较高时,一个电子会携带大量能量和另外一个慢电子沿着同一方向离开;相反,入射光子能量比较低时,两个电子倾向携带相同的能量,背对背电离。经过近10年的实验和理论研究,这些观察到的有趣现象在偶极近似下可以得到很好的理解<sup>[43]</sup>。

双电子电离在红外飞秒激光场中也呈现复杂的物理机制,这时电子电离的主要机制为场电离。1983年,L'Huillier等<sup>[44]</sup>在研究双电离离子产率与激光强度的依赖关系时,从Xe原子的双电离离子产率中观察到了奇特的“膝盖状(knee)”结构,这是强激光场中一个重要研究方向——非顺序双电离(Nonsequential Double Ionization, NSDI)。随后,Fittinghoff等<sup>[45]</sup>在He原子强场电离实验中也观察到了非顺序双电离现象。但是直到1994年,Walker等<sup>[46]</sup>实现对He双电离率的精确测量之后,这方面的研究才受到更多物理学家的广泛关注。他们的实验数据显示,在一定的光强范围内,原子的双电离率比单电子近似的理论模型所预言的结果高出5~6个数量级,二价与一价离子的比率曲线随着场强的增大呈现出“膝盖状”结构,具体表现为两者比率首先快速增长,然后基本保持不变,最后又快速增长,显示出电子关联在双电离中的重要作用。理论研究提出了以振离(Shake-off)、集体隧穿(Collective Tunneling)以及再碰撞为主的物理机制用来解释强场中非顺序双电离现象。

为了更加深入了解He原子的强场非顺序双电离机制,人们研究了激光场偏振、强度、波长以及电离原子本身属性的影响。Weber等<sup>[47]</sup>利用冷靶反冲离子动量谱仪(COLTRIMS)观察了He二价离子沿激光偏振方向的动量分布,首次观测到了离子动量谱的双峰结构。2007年,Staudte等<sup>[48]</sup>在 $4.5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>激光强度下测量了He原子非顺序双电离的电子相关动量谱,首次在沿激光偏振方向的关联电子动量分布中观察到了“finger”形(“V”型)结构。同年,Rudenko等<sup>[49]</sup>在光强高达 $1.5 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>下也观测到类似的现象。近几年,国内北京、武汉、长沙等课题组在该领域也完成一系列很好的实验和理论工作,这里就不再一一列举。

极紫外自由电子激光在原子分子领域的一个重要应用就是研究介于前面介绍的单光子双电离和红外

强场双电离之间的双光子双电离。双光子双电离的研究可以作为一个连接单光子双电离和红外强场双电离的桥梁,进一步完善双电子电离关联动力学的图像,提升人们对强关联非线性的认知。现在已有大量理论工作出现,可参见文献[50–53]及其引用文献,预测里面可能出现的物理机制。汉堡FLASH光源提供了验证这些机制的可能,Rudenko和Jiang等<sup>[25,32]</sup>利用FLASH产生的波长为27 nm(光子能量为44 eV)的自由电子激光,光强为 $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>的激光脉冲,采用反冲离子动量谱仪(COLTRIMS)探测技术,成功测量了He二价离子的动量分布,如图1所示。根据电离率与激光强度的依赖关系,He原子的双电离主要来自双光子吸收,即双光子双电离(Two-Photon Double Ionization, TPDI)。如图1所示,根据He原子能级,He二价离子只可能直接吸收两个44 eV的光子,通过一个虚拟的中间态而产生,即所谓的直接(非顺序)双电离(Direct/Nonsequential Double Ionization, NSDI)。He原子也可以先吸收一个光子到达He一价离子,然后一价离子再吸收两个44 eV光子,实现二价离子的布居。后者这个过程需要吸收3个光子,是所谓的顺序双电离(Sequential Double Ionization, SDI)过程。由于电离几率和吸收光子强度 $I^n$ 成比例( $n$ 是吸收所需光子数),在目前的激光强度不是很高的情况下,SDI过程有着非常小的几率。

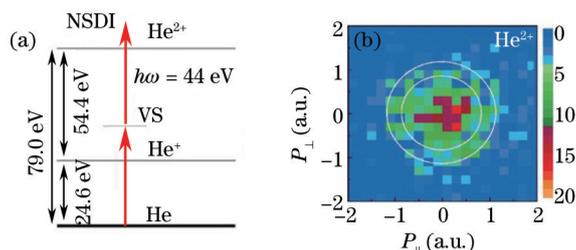


图1 (a) 自由电子激光光子能量为44 eV时He原子非顺序双电离(NSDI)能级示意图(VS: virtual states, 虚能级)<sup>[25]</sup>;

(b) 自由电子激光FLASH光子能量为44 eV时,双电离He<sup>2+</sup>反冲离子动量分布<sup>[12]</sup>

Fig.1 (a) Schematic of nonsequential ionization of He at 44 eV, and of the relevant energy levels. VS: virtual state<sup>[25]</sup>; (b) density plot of the measured recoil-ion momentum distributions for double ionization of He by 44 eV FLASH photons<sup>[12]</sup>

反冲离子动量其实就是两个光电子的动量和,图1中的反冲离子动量分布反映了出射光电子的动量信息。实验数据显示二价离子动量分布主要集中在中心零动量附近,这表明直接电离时产生的两个电子具有相近的能量,出射方向是相反的,就是所谓的背对背(back-to-back)模式。实验结果基本和先进理论计算<sup>[54–56]</sup>是一致的,进一步证明二价离子动量分布是由直接双电离过程引起的。为了更清楚认识里面内在的关联电离机制,在文献[32]中,Jiang等详细比较了单光子双电离、双光子双电离和多光子双电离的反冲离子动量谱,如图2所示。

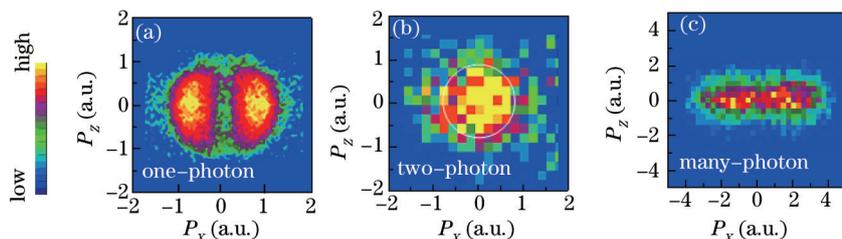


图2 He原子通过不同光吸收过程发生双电离后的He<sup>2+</sup>反冲离子动量分布。(a)通过吸收一个能量为99 eV的光子(单光子双电离)<sup>[57]</sup>;(b)光子能量为44 eV时的双光子双电离;(c)来自于Ti:Sa激光的1.5 eV光子能量下的多光子多电离<sup>[57]</sup>。光的偏振方向、传播方向及离子碎片的飞行时间方向分别沿着 $x$ -、 $y$ -和 $z$ -轴方向<sup>[32]</sup>

Fig.2 Density plot of recoil-ion momentum distributions for He<sup>2+</sup> ions created via one-photon absorption at 99 eV (a)<sup>[57]</sup>, two-photon absorption at 44 eV (b) and many-photon absorption at 1.5 eV from a Ti:Sa laser (c)<sup>[57]</sup>. The polarization of the light, the propagation of the light and time-of-flight direction of fragments are marked as  $x$ -,  $y$ - and  $z$ -directions, respectively<sup>[32]</sup>

图2(a)为通过单光子吸收,光子能量为99 eV<sup>[57]</sup>;(b)通过双光子吸收,光子能量为44 eV和(c)在Ti:Sa激光提供的1.5 eV光子能量下发生的多光子吸收<sup>[57]</sup>。图2(b)在前面已经描述过了,根据动量守恒,He<sup>2+</sup>离子的动量等于两个出射电子的总动量,两个电子是背对背(back-to-back)离开原子的。图2(a)是原子的单光子双电离反冲动量谱,给出明显的双峰骆驼背结构,暗含着一个电子携带大量能量离开原子。在图2(c)中,反

冲离子的动量谱和图2(a)“相似”,但是具有更大的反冲动量,这主要是电子在红外激光场中被激光场加速,获取更多的能量所致,比如电子再碰撞的动量传递等。显然,三种情况呈现出截然不同的电离物理机制,自由电子激光双光子双电离直接(非顺序)电离机制的发现大大提升了人们对不同激光场中双电离物理图像的认识与理解。

2011年,Hishikawa等<sup>[68]</sup>利用SCSS自由电子激光所产生的极紫外光脉冲,研究了He原子的非线性三光子双激发(Nonlinear Three-Photon Double Excitation)电离过程,He原子吸收一个光子后激发到低于第一电离阈值的中间态,随后的双光子吸收过程将其激发至双激发态,经过衰变产生了He<sup>+</sup>离子。他们的实验和理论计算结果显示,三光子双激发共振增强是引起其离子产率比双光子电离产率大一个数量级的主要原因。

## 2.2 Ne原子的多光子多电离非线性光谱研究

其实双光子双电离最早是在Ne原子上被发现,早在2007年,Moshhammer等<sup>[13]</sup>就利用反冲离子动量谱仪技术,首次在自由电子激光场中(光子能量为38.8 eV)的不同光强下测量了Ne原子双电离引起的反冲离子动量分布。利用Ne<sup>2+</sup>离子产率随激光强度的变化趋势,证实了在光强 $I < 6 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>下Ne原子的双电离由双光子非顺序电离过程所主导;当光强增大时,三光子或多光子过程对Ne<sup>2+</sup>的产生变得非常显著。Ne原子双光子双电离反冲离子动量谱和He原子所观察到的一样,背对背电离机制主导着非顺序双电离物理图像。

随后几年随着自由电子激光技术的提高,软/硬X射线自由电子激光对用户开放,人们把研究推广到超强X射线激光与原子分子的相互作用。这里先从Ne原子的多光子多电离讲起。2010年,Young等<sup>[16]</sup>利用美国建成的X射线自由电子激光器(Linac Coherent Light Source, LCLS)研究了超强X射线激光(光强为 $10^{18}$  W/cm<sup>2</sup>,波长范围为1.5~0.6 nm,光子流量为 $10^7$  photon/nm<sup>2</sup>)与Ne原子的相互作用。考虑到Ne原子1s态电子的束缚能为870 eV,Young等在光子能量800 eV(价电子电离区)、1050 eV(高于内壳层1s电子电离阈值)和2000 eV下,分别测量了Ne离子飞行时间谱,如图3(a)所示。Ne原子所有电荷态离子产率的理论计算结果与实验测量结果之间的比较如图3(b)所示,该理论计算所运用的速率方程包含了顺序单光子吸收和Auger衰变过程,将其计算结果与实验测量结果进行比较,确定了X射线激光的光子流量和激光脉冲宽度这两个参数。

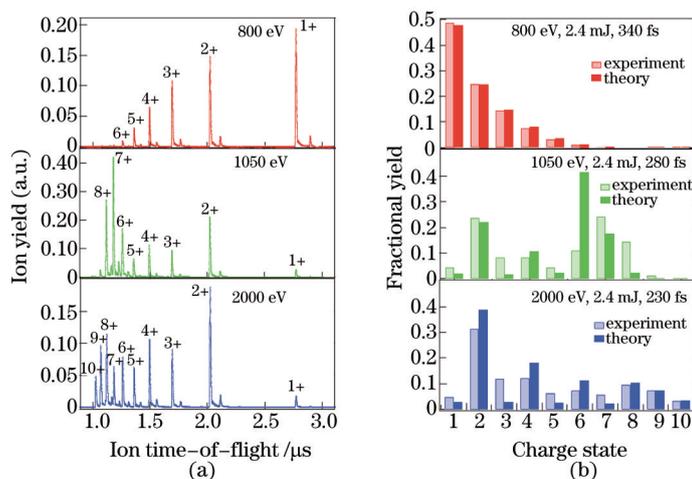


图3 (a) 在X射线激光光子能量分别为800 eV、1050 eV和2000 eV下测得各电荷态Ne离子飞行时间谱;  
(b) Ne原子在不同光子能量下电离后各电荷态离子产率的理论计算与实验测量结果之间的比较柱状图<sup>[16]</sup>

Fig.3 (a) Experimental spectra of Ne ion time-of-flight for different charge-states at photon energies of 800 eV, 1050 eV and 2000 eV;

(b) comparison of experimental and theoretical charge-state yields at different photon energies<sup>[16]</sup>

图3(a)所示为不同光子能量下测得的Ne原子电离的飞行时间谱。当X射线激光光子能量为800 eV时,仅与Ne原子的价电子相互作用,实验测得最高价态离子为Ne<sup>8+</sup>,离子产率很低,仅为0.3%,Ne<sup>8+</sup>的产生表明Ne原子的价电子已被全部电离。实验测量所得的各电荷态离子产率分布与理论计算结果相符很好,如图3(b)所示。在光子能量为2000 eV情况下观察到的最高价离子为10价离子,此时Ne原子核外的所有电子

均被电离,相应的理论计算较好地预期了此时各电荷态离子产率的总体趋势,但在较低电荷态部分与实验结果还是存在明显不同。当光子能量为 1050 eV 时,观察到的最高价态离子为  $\text{Ne}^{8+}$ ,虽然受速率方程模型(Rate Equation Model)局限性的影响,理论计算对其所有电荷态离子产率分布整体趋势的预期仍与实验结果较为一致。其研究发现,当激光光强高达  $10^{18} \text{ W/cm}^2$  时,X射线与原子的相互作用由一系列单光子吸收过程所主导。为了进一步了解 Ne 原子光电离行为,Young 等在分别固定光子能量为 800 eV、1050 eV 和 2000 eV 情况下研究了激光脉冲宽度变化对各电荷态离子产率分布的影响,结果发现,当光子能量为 800 eV 和 1050 eV 时其各电荷态离子产率分布不随脉冲宽度变化而变化。然而,当光子能量为 2000 eV 时,随着超强 X 射线激光脉冲宽度的减小,Ne 原子对 X 射线光子的吸收程度显著降低,即其对 X 射线激光表现出“透明”性。他们认为在超高 X 射线激光强度下,Ne 原子的内壳层电子将被快速电离,当光电离速率与俄歇过程速率相当时将形成所谓的“空心”原子(Hollow Atom),对 X 射线表现出透明性,并且在超强激光场中所有原子、分子及凝聚态物质体系中均会发生此类现象。

### 2.3 极紫外/X 射线自由电子激光场中 Xe 原子的电离行为研究

自从 L' Huillier 等<sup>[44]</sup>于 1983 年首次在 Xe 原子的双电离离子产率曲线中观察到“膝盖状”结构以来,该结构的出现常被看作是存在非顺序双电离过程的重要证据,为了加深对该物理过程的了解,人们选择与“膝盖”处对应的激光强度,从实验上测量了 Xe 原子双电离的电子相关动量谱<sup>[59-61]</sup>。随着自由电子激光技术的不断提高,更高激光强度和更短光脉冲宽度得以实现,人们对 Xe 原子非线性电离行为的研究也转向了极紫外与 X 射线波段,研究结果极大促进了强激光场中理论与实验技术的发展。

2007 年, Sorokin 等<sup>[44]</sup>利用德国汉堡 FLASH 产生的光子能量为 93 eV,波长为 13.3 nm 的极紫外光脉冲详细研究了 Xe 原子在短波强激光场中的光电离行为。在较大的激光强度范围内 ( $10^{12} \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ) 测量了 Xe 原子电离的飞行时间质谱,当激光强度为  $7.8 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  时观察到的最高价态离子为  $\text{Xe}^{21+}$ 。他们认为在激光强度较低时, Xe 原子的电离行为能够用 4d 电子巨共振跃迁至连续态(giant 4d $\rightarrow$ ef continuum resonance)<sup>[62]</sup>及随后发生的俄歇过程来解释。当激光强度较高时, Xe 原子的电离行为首先由 4d 巨共振跃迁至连续态和随即发生的俄歇过程所主导,产生的最高电荷态离子为  $\text{Xe}^{6+}$ ,然后再通过一系列顺序多光子电离过程产生了最高 21 价的离子。随后 Richter 等<sup>[15]</sup>同样利用 FLASH 产生的波长为 13.7 nm 的极紫外光(光子能量为 90.5 eV),分别在较高( $1.7 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  和  $2.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ )和相对较低( $2.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ )的激光强度下,测量了 Xe 原子电离的飞行时间质谱。当激光强度较低时测得的  $\text{Xe}^{q+}$  ( $q=1\sim 4$ ) 离子分布与 Sorokin 等<sup>[44]</sup>的实验结果相一致。当激光强度为  $2.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  时所观察到的最高价态离子为  $\text{Xe}^{19+}$ ,其表现出来的高阶非线性电离行为无法用在光学波段强场电离现象发展起来的标准电离理论来解释,内壳层电子结构、电子关联及共振等行为对短波长的电离过程有着重要影响。他们认为实验中所观察到的 Xe 原子高阶非线性电离现象可能与其 4d 态巨共振效应(4d giant resonance)有关<sup>[63-64]</sup>。

2012 年, Rudek 等<sup>[17]</sup>利用美国建成的 X 射线自由电子激光(LCLS)所产生的单光子能量为 1.5 keV 和 2.0 keV(对应波长为 0.83 nm 和 0.62 nm)、光强高达  $10^{17} \text{ W/cm}^2$  的激光脉冲,研究了 Xe 原子在 X 射线激光场中的非线性电离过程,测量了 Xe 原子电离的飞行时间质谱。如图 4 所示,实验结果发现,当 X 射线激光光子能量为 2.0 keV 时所产生的最高电荷态离子为  $\text{Xe}^{32+}$ ,然而在光子能量为 1.5 keV 下则观察到了高达 36 价的离子。从图 4 可以看出,光子能量为 2.0 keV 时产生的各电荷态离子产率均低于 1.5 keV 光子能量时的离子产率。Rudek 等采用以顺序单光子吸收(Sequential Single-Photon Absorption)为基础的理论模型,对 Xe 原子在 1.5 keV 和 2.0 keV 光子能量下电离所能产生的各电荷态离子及其产率分布进行了相关计算。通过与实验结果比较,发现当光子能量为 2.0 keV 时理论预期与实验测量相符很好,表明所采用的理论模型能够对该能量下发生的所有相关电离过程进行解释。当光子能量为 1.5 keV 时,理论计算所得的最高价态离子为  $\text{Xe}^{27+}$ ,与图 4 所示的测量结果不符。Rudek 等认为,在单个 X 射线激光脉冲持续时间内, Xe 原子首先由一系列顺序单光子电离过程产生最高  $\text{Xe}^{26+}$  离子,此时,其 M 壳层基态电子的电离阈值高于实验所给的光子能量 1.5 keV,无法进一步通过直接电离而产生更高价态离子,然而 M 壳层上的电子能够通过瞬态的共振激发(Transient Resonance Excitation)跃迁至较高能级激发态,最后从激发态再吸收一部分光子被电离出来,在一个脉冲持续时间内所产生的最高价离子为  $\text{Xe}^{36+}$ ,这种增强电离的现象通常被称为共振增强 X 射线多电离

(Resonance-Enabled X-Ray Multiple Ionization, REXMI)行为。该现象普遍存在于原子序数较高的元素与超强 X 射线激光相互作用中。

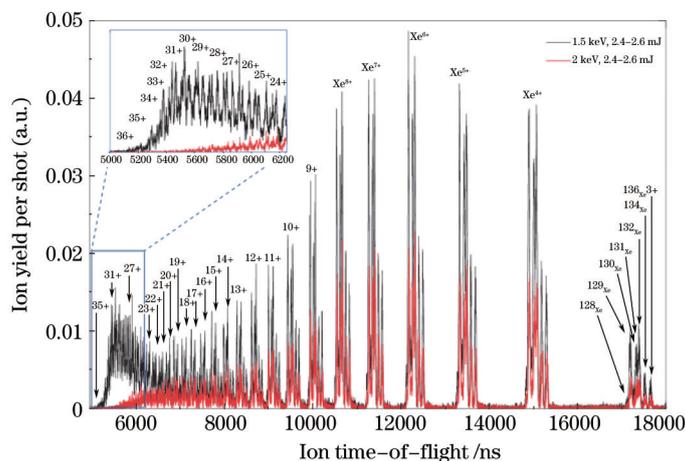


图4 在 X 射线激光光子能量为 1.5 keV(黑色谱线)和 2.0 keV(红色谱线)下 Xe 原子电离引起的飞行时间质谱<sup>[17]</sup>

Fig.4 Xenon ion time-of-flight spectra at photon energies of 1.5 keV (black) and 2.0 keV (red)<sup>[17]</sup>

Fukuzawa 等<sup>[65]</sup>利用日本建成的 X 射线自由电子激光器(SACLA)研究了在硬 X 射线波段 Xe 原子的多光子多电离动力学过程,在光子能量为 5.5 keV 时测量了 Xe 原子电离引起的飞行时间质谱。他们的研究发现, Xe 原子能够吸收 5 个或更多个硬 X 射线光子,得到的最高电荷态离子为  $\text{Xe}^{26+}$ ,由于 Xe 原子内壳层电子与电子间的强相互作用,每个光子平均可引起 5 个电子的电离。最近,Gerken 等<sup>[66]</sup>利用 FLASH 所产生的光子能量为 93 eV 的激光脉冲,研究了不同激光脉冲宽度下 Xe 离子的飞行时间质谱变化,首次在超高激光强度下研究了 Xe 原子多光子电离动力学的时间分辨特性。

#### 2.4 极紫外/X 射线自由电子激光场中 Kr 原子的光激发电离

2009 年, Richter 等<sup>[15]</sup>利用 FLASH 所产生光子能量为 90.5 eV、光强为  $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  的极紫外光,测量了 Kr 原子电离飞行时间质谱,观察到的最高价态离子仅为  $\text{Kr}^{7+}$ ,而 Xe 原子在相同激光强度下则观察到了高达 21 价的离子, Kr 原子的电离行为能够用一系列单光子和双光子电离过程进行解释。Rudek 等<sup>[67]</sup>在之前对 Xe 原子与 X 射线激光相互作用研究的基础上,同样利用 LCLS 在高于(实验中选取光子能量为 2.0 keV)和低于 Kr 原子 L 壳层电离区(实验中选取光子能量为 1.5 keV)情况下测量了 Kr 原子电离飞行时间质谱,在光子能量为 2.0 keV 和 1.5 keV 下观察到的最高电荷态离子分别为  $\text{Kr}^{21+}$  和  $\text{Kr}^{17+}$ 。他们采用 Monte Carlo 速率方程对各电荷态离子产率分布进行了理论计算,与实验结果对比后发现,当光子能量为 1.5 keV 时理论计算结果与实验测量结果相符很好,然而当光子能量高于 L 壳层电离区时,在实验中测得了高于理论计算所预期的最高价态离子, Rudek 等认为更高价态离子的产生能够由共振增强 X 射线多电离(REXMI)机制进行很好解释。Meyer 等<sup>[68]</sup>利用 FLASH 研究了极紫外光脉冲(波长为 26.9 nm,光子能量为 46 eV,激光强度为  $10^{15} \text{ W/cm}^2$ )与 Kr 原子的相互作用,实验测量了 Kr 原子的电子能谱来研究具有内在关联的多光子过程动力学,首次观察到了双光子激发引起的俄歇共振过程(Two-Photon Excitation of an Auger Resonance),同时还观察到了单光子单电离、 $\text{Kr}^+$  离子 4p 壳层和 Kr 原子 4p 壳层的双光子阈上电离过程,他们认为双光子激发引起的俄歇共振过程是非线性相互作用中较为普遍的特征。

### 3 自由电子激光场中分子超快动力学研究

前文综述了自由电子激光在原子领域的应用,重点回顾了双光子双电离、内壳层多电离等物理现象,这些研究主要是利用自由电子激光的高强度脉冲,大大增强了多光子吸收的可能性。本节将综述自由电子激光在分子领域的应用研究,由于分子具有振动等更多的自由度,这里不仅有更复杂的非线性过程,还有更丰富的分子动力学过程<sup>[21-23]</sup>。自由电子激光脉冲宽度可以达到几十飞秒到几个飞秒,利用抽运-探测技术,选取合适的抽运光波长,分子通过单光子或多光子吸收被激发到某些特定的激发态上,分子在这个特定激发态上的演化可以再利用探测光来探测,这包括由 conical intersection 等引起的分子中间态能量转移、分子成

键断键、分子构型变化等的研究。通过对反应碎片动能(Kinetic Energy Release, KER)和角分布的测量,能够得到分子与自由电子激光相互作用后不同的反应通道,以及在抽运光和探测光产生的延迟时间坐标下得到反应通道的时间信息,从空间和时间上探索光激发分子反应动力学过程。

### 3.1 极紫外自由电子激光场中 $N_2$ 多光子多电离行为研究

在介绍抽运-探测实验之前,首先介绍一个单脉冲分子多电解除离的实验成果。2009年,江玉海等<sup>[19]</sup>利用FLASH产生的光子能量为44 eV的极紫外光脉冲,研究了 $N_2$ 分子的多光子多电离行为,首次发现 $N_2$ 分子在极紫外自由电子激光场中的电离行为是由顺序电离所主导,通过测量离子动能和离子碎片的角分布,能够表征分子电解除离过程中不同的分子态和反应通道。图5所示分别为 $N^+$ 离子、符合离子碎片 $N^++N^+$ 和 $N^{2+}$ 离子的角分布。图5(a)为明显的单光子吸收单电离过程( $\gamma, e$ )所产生的角分布。在2 eV处的峰值对应于 $N_2^+(F^2\Sigma) \rightarrow N^++N$ 解离通道。从图5(a)可看出,由单光子吸收占据主导地位的非符合解离碎片倾向于沿着自由电子激光场的偏振方向出射。由双光子吸收过程引起的解离所产生的离子,如图5(b)所示。末态为 $A^1\Pi_u$ 和 $d^3\Pi_g$ 的分子态解离后离子动能分布的最大值垂直于光偏振方向, $D^1\Sigma_u^+$ 态上的解离碎片则是沿着激光电场方向出射。实验发现 $A^1\Pi_u$ 和 $d^3\Pi_g$ 末态不能够由解离态F或H bands再吸收第二个光子激发,很大程度上是通过 $N_2^+$ 的束缚态基态再吸收一个光子所激发。 $N_2^+$ 离子的角分布如图5(c)所示,从图中主要观察到了低能区中沿着自由电子激光极化方向出射的 $N^{2+}$ 离子碎片,其绝大多数是来自于 $N_2^+ \rightarrow N^{2+}(^2P)+N(^4S)$ 解离通道。相反,在动能大于10 eV区域, $N^{2+}$ 来自于 $N^{2+}+N^+$ 反应通道,解离方向倾向于在垂直激光偏振方向。多个极紫外光子的吸收诱发分子产生复杂的电解除离通道,分子解离碎片的角分布也呈现出十分丰富的空间信息,里面隐含着神奇的光场与分子相互作用新物理图像。

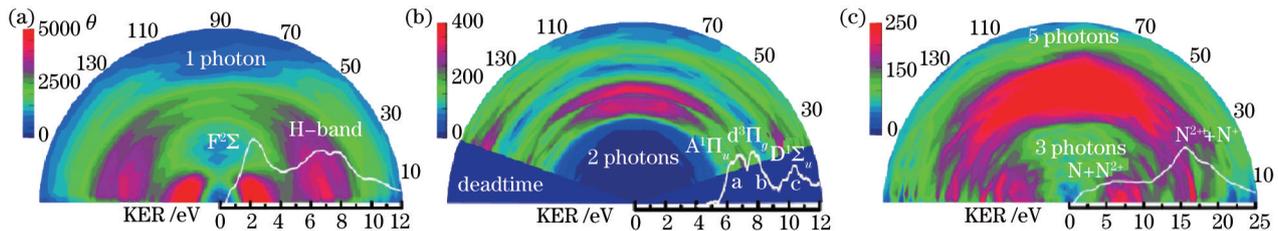


图5 极坐标下的解离离子的角分布图。(a) 非符合 $N^+$ 离子;(b) 符合离子碎片 $N^++N^+$ ;(c) 非符合 $N^{2+}$ 离子的角分布。

水平方向为激光偏振方向<sup>[19]</sup>

Fig.5 Fragment-ion angular distributions differential (FIAD) polar density plots differential in the KER for various fragmentation channels. (a) Non-coincident  $N^+$  fragments; (b)  $N^++N^+$  coincidences; (c) non-coincident  $N^{2+}$  ions<sup>[19]</sup>. The polarization of the light is along the horizontal direction

### 3.2 利用极紫外抽运-极紫外探测观察 $D_2^+$ 核波包运动

$D_2$ 分子作为最简单的分子体系,其时间依赖的波包动力学可以通过先进的数值方法计算获得。在最初步的实验中,选择 $D_2$ 分子作为标准检验基于自由电子激光器的抽运-探测实验装置,首次在自由电子激光场中采用XUV抽运-XUV探测实验方法研究了 $D_2^+(1s\sigma_g)$ 超快核波包运动<sup>[26]</sup>。光子能量为38 eV的抽运光电离 $D_2$ 分子中的一个价电子,将 $D_2$ 分子激发到 $D_2^+(1s\sigma_g)$ 态的多个振动态上,诱发分子振动波包在 $D_2^+(1s\sigma_g)$ 势能面内运动。通过扫描抽运-探测延迟时间,在不同时刻 $D_2^+$ 离子再次被探测光所电离,将分子激发到互相排斥的 $D^++D^+$ 解离态,引发库仑爆炸,离子碎片的动量大小与爆炸前的原子核间距有关,这样就得到特定时刻分子中间态的原子核间距。实验中利用反应显微谱仪的符合探测技术可以重构 $D^++D^+$ 离子碎片的三维动量分布,上述对反应碎片的动量随延迟时间而重构的过程通常称为库仑爆炸成像。该过程中的分子首先被抽运光布居到某一激发态,随即启动核波包演化,如图6(a)所示。在核波包演化过程中,原子核间距 $R$ 随时间变化,这时经一定延迟时间到达的探测光将分子激发到更高的排斥态导致库仑爆炸,不同的核间距离,解离碎片的动量分布不同。当原子核间距 $R$ 较小时,离子碎片动量较大;反之,当 $R$ 较大时,离子碎片动量较小。因此,在抽运-探测实验中,解离碎片的动能分布反映了不同延迟时间下的分子核波包动力学过程。在 $D_2$ 分子的XUV抽运-XUV探测实验中,通过分子的顺序电离行为追踪分子的核波包运动。

图6(b)为实验测得的符合离子碎片 $D^++D^+$ 动能随延迟时间的变化,含有 $D_2^+(1s\sigma_g)$ 基态势能曲线上核波包的动力学信息。不同延迟时间下 $D^+$ 离子碎片的动能与 $1/R$ 有相应的比例关系,反映了第二个电离行为发

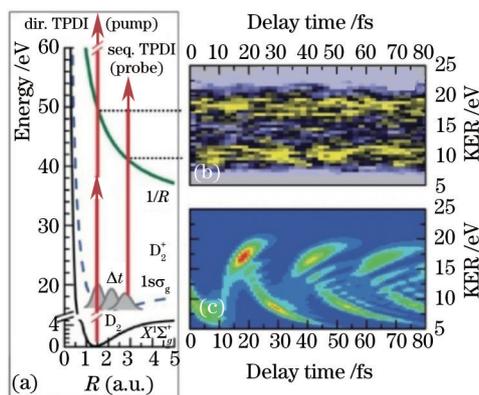


图6 (a)  $D_2$ 由直接(direct)和顺序(sequential)双光子双电离后产生的解离通道示意图; (b) 实验测得的符合离子碎片  $D^+ + D^+$  的动能随延迟时间的变化; (c) 对  $D^+ + D^+$  动能随延迟时间分布的理论计算结果<sup>[26]</sup>

Fig.6 (a) Illustration of the dominant dissociative pathways for direct and sequential TPDI of  $D_2$ ; (b) density plot for the experimental KER spectrum of coincident  $D^+ + D^+$  fragments as a function of delay time; (c) the same as (b), but for theoretical results<sup>[26]</sup>

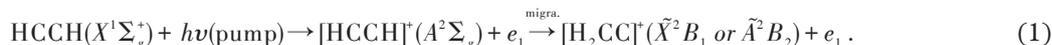
生时核波包的瞬时运动。从图6(b)中可以发现,  $D^+$ 离子动能KER为10 eV和18 eV处在水平方向上有较为明显的带状结构。动能较高处的带状结构可能来源于中性 $D_2$ 分子在同时吸收两个光子后发生的直接双电离过程,也可能是当 $D_2^+(1s\sigma_g)$ 态上的核波包运动到势能曲线最左端(核间距 $R$ 很小)时,  $D_2^+$ 吸收探测光后发生顺序电离所产生的,直接或顺序电离对KER约为18 eV处带状结构的相对贡献大小可由多体量子计算(Many-Particle Quantum Calculation)得到<sup>[69]</sup>。将6~12 eV区域内的离子碎片动能分布数据投影到延迟时间轴后,观察离子产率的时域信息得到核波包的振动周期为 $(22 \pm 4)$  fs。

图6(c)所示为通过解舍时薛定谔方程得到的离子碎片动能随延迟时间分布的理论计算结果。由于实验中脉冲持续时间和信噪比对计数统计的影响,理论计算比实验测量给出了更为清晰的时域结构图像。理论计算所得的动能较低区核波包的振动周期为23.8 fs,与实验测得的 $(22 \pm 4)$  fs相符较好。 $D_2^+(1s\sigma_g)$ 态上的核波包随延迟时间演化的时间分辨实验为研究飞秒量级的光致核波包动力学过程提供了更多可能。

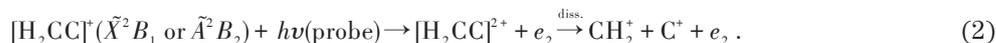
### 3.3 极紫外自由电子激光场中 $C_2H_2$ 超快异构化影像

在自由电子激光场中对 $N_2$ 和 $D_2$ 开展的抽运-探测实验给出了双原子分子中核波包运动的动力学信息,为进一步探索光诱导分子反应动力学中化学键的断裂与形成、电子密度的重新分布及原子迁移导致的超快异构化过程研究提供了实验基础。这里介绍一下发生在 $C_2H_2$ 简单分子的异构化过程,可作为分子异构化过程研究的范例。

江玉海等<sup>[28]</sup>在极紫外自由电子激光场中用抽运-探测实验方法研究了 $C_2H_2$ 分子中H原子迁移反应动力学过程,追踪异构化过程随时间的演化。首先XUV抽运光脉冲(光子能量为38 eV)把中性 $C_2H_2$ 分子电离激发到 $[HCCH]^+$ 的 $A^2\Sigma_g$ 低激发态。这时,  $[HCCH]^+$ 中H原子通过trans-bent形式开始迁移,从C原子的一边迁移到另一边,乙炔分子结构从 $[HCCH]^+$ 变化为 $[H_2CC]^+$ 形式,该过程可用下面公式表示:



在这个迁移过程中, XUV探测光脉冲进一步从 $[H_2CC]^+$ 离子分子中电离一个电子,形成二价分子电离态 $[H_2CC]^{2+}$ ,最后解离成 $CH_2^+ + C^+$ ,该过程可描述为:



在抽运光和探测光产生的延迟时间坐标下,通过观测异构化通道 $CH_2^+ + C^+$ 离子产率随延迟时间的变化,可以得到H原子迁移过程的时间信息。符合通道 $CH_2^+ + C^+$ 中的 $CH_2^+$ 离子碎片是非常重要的反应产物,它是H原子在 $[HCCH]^+$ 中是否发生迁移的直接证据。

图7(a)所示为符合离子碎片 $CH_2^+ + C^+$ 的动能谱。在4.8 eV和5.8 eV处存在较为明显的峰值结构。4.8 eV处的动能分布不随延迟时间而变化,该低能区峰值由 $[HCCH]^+$ 的中间态通过顺序双光子吸收过程所产生。动能为5.8 eV处的峰值结构显示出对延迟时间的依赖性,表明了H原子在 $[HCCH]^+$ 中的迁移运动。从图7

(b)中发现解离通道  $\text{CH}_2^+ + \text{C}^+$  的离子产率显示出对延迟时间的依赖性,表明  $[\text{HCCH}]^+$  中 H 原子从 C 原子的一边迁移到另一边的异构化过程。通过指数函数对实验数据的拟合,得到了异构化过程所持续的时间约为  $(52 \pm 15)$  fs<sup>[28]</sup>,该结果得到了文献[71]中理论计算的支持。

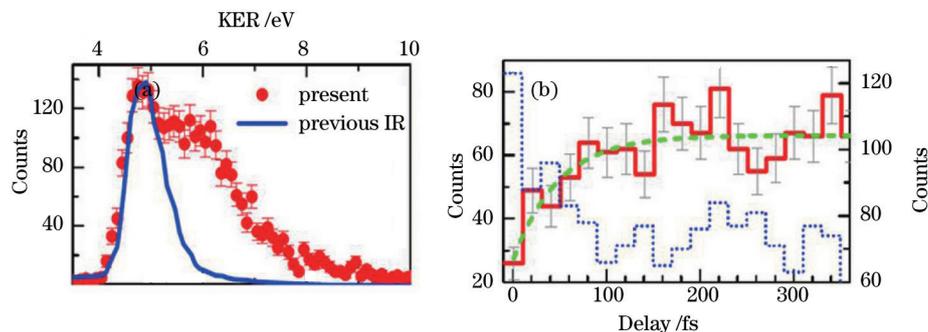


图7 (a) 符合离子碎片  $\text{CH}_2^+ + \text{C}^+$  的动能谱。红色实心圆为本实验中的测量结果;蓝色曲线为之前在红外自由电子激光场中的实验测量数据<sup>[70]</sup>; (b) 红色实线为  $5.8 \text{ eV} < E_{\text{KER}} < 8 \text{ eV}$  范围内由解离通道  $\text{CH}_2^+ + \text{C}^+$  产生的离子产率随延迟时间的变化曲线。绿色虚线为实验数据经指数函数拟合后的变化曲线<sup>[28]</sup>

Fig.7 (a) Kinetic energy release (KER) and time-delay spectra for coincident  $\text{CH}_2^+ + \text{C}^+$  fragments integrated at all delay times. Full circles, present data; solid line, strong IR laser pulse<sup>[70]</sup>; (b) yields of  $\text{CH}_2^+ + \text{C}^+$  coincident fragments (solid red line) for  $5.8 \text{ eV} < E_{\text{KER}} < 8 \text{ eV}$  in (a). Dashed green line, fit of exponential function<sup>[28]</sup>

通过在时域上对  $[\text{HCCH}]^+$  到  $[\text{H}_2\text{CC}]^+$  异构化过程的探测,证实了利用极紫外自由电子激光对光诱导化学反应中原子核运动实时探测的可能性。随着自由电子激光和符合探测技术的不断发展,能够在时间坐标下对分子构型的演化过程进行实时探测,实现制作出一部“分子运动影像”的目标,直接观察单分子的运动规律。

### 3.4 $\text{CH}_3\text{I}$ 中电荷转移动力学过程研究

X 射线自由电子激光产生的超强短脉冲能够从具有复杂结构的非结晶性样品(如细胞、病毒、蛋白质等)中得到衍射信号,通过测量样品的相干衍射图样,利用相位恢复算法对相干衍射图样进行图像重构,该技术被称为相干 X 射线衍射成像(Coherent X-ray Diffraction Imaging, CXDI),突破了生物样品结构分析对结晶性的依赖,为生物学中的高分辨成像技术带来新的变革,国内对同步辐射 X 射线成像技术及其应用等进行了广泛而深入的研究<sup>[72-74]</sup>。然而,由于 X 射线自由电子激光具有极高的强度,对样品引起的辐射损伤是限制这种成像技术的重要因素,所以要求对样品进行损坏前衍射(Diffraction Before Destruction)。利用飞秒量级的超短 X 射线激光脉冲照射样品,在样品被损坏前收集样品的衍射信号,为克服辐射损伤提供了有效途径。简单的分子体系常被用来研究 X 射线自由电子激光所引起的辐射损伤机制<sup>[31,75]</sup>。最近,Erk 等<sup>[29]</sup>利用美国建成的 X 射线自由电子激光器(LCLS),将近红外抽运(NIR-Pump)—X 射线探测(X-ray-Probe)实验方法与反应显微成像谱仪技术相结合,研究了  $\text{CH}_3\text{I}$  分子中电荷转移动力学过程,他们的实验工作有助于对辐射损伤机制的深入理解。选取  $\text{CH}_3\text{I}$  为实验样品主要考虑到以下两个因素,首先, $\text{CH}_3\text{I}$  中含有原子序数较大的碘元素,它的光吸收截面比 C 原子和 H 原子的光吸收截面要大很多。其次,多原子分子  $\text{CH}_3\text{I}$  中有一个 C 原子和三个 H 原子,能够被用来研究分子中环境的改变对电荷重新分布和内部衰变过程的影响。

$\text{CH}_3\text{I}$  首先在 NIR 抽运光照射下发生多光子吸收过程,随后通过  $\text{CH}_3 + \text{I}^+$ 、 $\text{CH}_2^+ + \text{I}$  及  $\text{CH}_2^+ + \text{I}^+$  反应通道解离。在不同延迟时间下到达的 X 射线探测光(光子能量为  $1.5 \text{ keV}$ )将电离出 I 原子或  $\text{I}^+$  离子的内壳层电子并引发俄歇过程,使得 I 或  $\text{I}^+$  内壳层中产生了若干空位。当延迟时间较长时,两个反应碎片距离非常远,可被视为两个彼此独立的反应碎片,其内部发生电荷转移的几率非常小;当延迟时间很短时,两个反应碎片之间的距离非常近,将会发生核间的电荷转移,因此,抽运光和探测光的延迟时间反映了两个反应碎片之间的距离,能够对电荷转移动力学过程进行探测。

通过测量离子碎片的动能及其产率分布与延迟时间的变化关系,能够对不同核间距时的电荷重新分布过程进行探测。图 8(a)所示为  $\text{I}^{6+}$  在延迟时间坐标下的动能谱,图中标记的 1、2 和 3 分别为不同反应通道产生的  $\text{I}^{6+}$  离子的动能谱。带状结构 1 中的  $\text{I}^{6+}$  离子动能较大,约为  $7 \text{ eV}$ ,该动能的产生是由于  $\text{CH}_3\text{I}$  仅与 X 射线探测光发生相互作用,显示出与延迟时间无关的特征。标记 2 处的动能谱显示出了库仑爆炸的特征, $\text{I}^{6+}$  离子的动能随延迟时间的增加而减小。 $\text{CH}_3\text{I}$  被 NIR 抽运光电离后解离成  $\text{CH}_2^+ + \text{I}^+$  或  $\text{CH}_2^+ + \text{I}$  离子碎片,与不同延迟时间下的 X 射

线探测光相互作用发生多电离,随后引发库仑爆炸,形成了 $I^{6+}+C^+$ (对应于标记2中较低处的虚线)和 $I^{6+}+C^{2+}$ (对应于标记2中较高处的虚线)离子碎片。标记3中的动能谱需要格外注意。标记3中的 $I^{6+}$ 离子动能谱显示出较窄的带状结构, $I^{6+}$ 离子的动能主要集中于0.06 eV。当延迟时间很小时, $CH_3$ 和 $I^+$ 之间距离很小, $I^+$ 中的部分电荷会转移至中性 $CH_3$ 基团上,形成其他反应通道,使得 $I^{6+}$ 离子产率很低。随着延迟时间的增加, $CH_3$ 和 $I^+$ 之间距离逐渐变大,电荷在核间发生转移的几率相应减小,测得的 $I^{6+}$ 离子产率随之增大,如图8(c)所示。图8(c)中离子产率和抽运探测时间延迟的依赖关系,说明只有在分子核间距很小时电荷才能在分子中转移。当解离过程中核间距变大时,解离系统可以视为由两个分立的离子组成,电荷不能再发生转移。Erk等的研究对分子在X射线激光照射下的解离机制进行了解释,为在相干X射线衍射成像中防范样品的辐射损伤提供了参考。

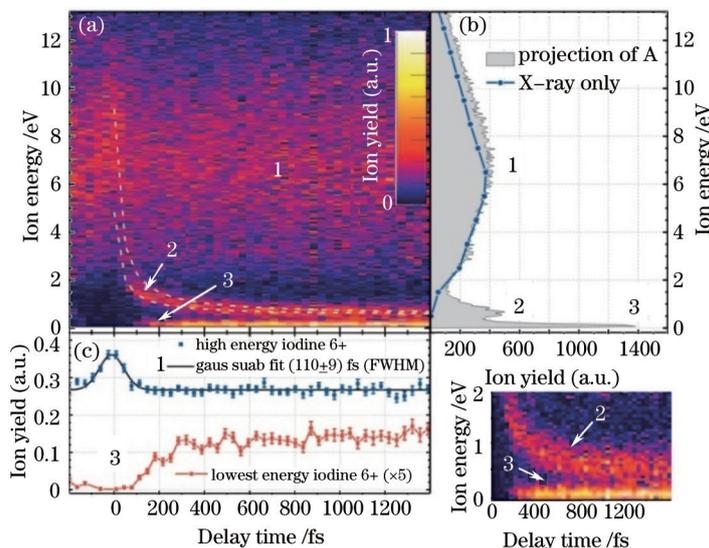


图8 (a)  $I^{6+}$ 动能分布随近红外与X射线延迟时间的变化; (b)  $I^{6+}$ 动能与其离子产率的分布关系; (c) 反应通道1和3的离子产率与延迟时间的变化关系<sup>[29]</sup>

Fig.8 (a) Measured kinetic energy distribution of all  $I^{6+}$  ions as a function of time delay between the NIR and the X-ray pulse; (b) projection of (a) onto the kinetic-energy axis; (c) delay-dependent yields of channel 1 and channel 3<sup>[29]</sup>

### 3.5 解离中的 $I_2^+$ 电子转移动力学研究

电子转移、重新排布和弛豫过程与化学反应中键的断裂与形成密切相关,对自由电子激光场中分子内电子转移过程的动力学研究,为实现激光对化学反应过程的操控奠定了实验基础。利用自由电子激光器产生的极紫外光,Schnorr等<sup>[27]</sup>开展了 $I_2$ 的极紫外抽运(XUV-Pump)—极紫外探测(XUV-Probe)实验,研究了解离中反应碎片之间电子转移的动力学过程,通过测量反应碎片动能及其产率随延迟时间的变化,能够得到反应碎片间电子不再发生转移时的临界距离及相应的时间信息,如图9所示。

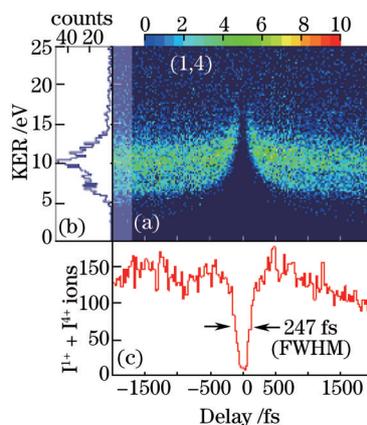


图9 (a) 符合离子碎片 $I^+$  +  $I^{6+}$ 随延迟时间的动能谱; (b)  $I^+$  +  $I^{6+}$ 离子动能谱; (c) 在延迟时间坐标下的 $I^+$  +  $I^{6+}$ 离子产率<sup>[27]</sup>

Fig.9 (a) Delay-dependent KER spectra of all coincident (1, 4) ion pairs; (b) projection of KERs at large delays (shaded area) onto the KER axis; (c) projection of all KERs onto the delay axis<sup>[27]</sup>

极紫外抽运光(对应光子能量为 87 eV)将  $\text{I}_2$  电离后在 4d 上产生空位,随后  $\text{I}_2^{*+}$  经俄歇过程变为  $\text{I}_2^+$  或经级联俄歇过程变为  $\text{I}_2^{3+}$ ,反应通道分别为  $\text{I}^+\text{I}^+$  和  $\text{I}^+\text{I}^{2+}$ 。极紫外探测光进一步电离了  $\text{I}_2^+$  和  $\text{I}_2^{3+}$  离子分子,形成  $\text{I}^+\text{I}^{2+}$  离子碎片,图 9(a)为  $\text{I}^+\text{I}^{2+}$  依赖于延迟时间的动能谱,其动能主要集中在 11 eV。图 9(c)为随延迟时间变化的  $\text{I}^+\text{I}^{2+}$  离子产率分布。当延迟时间很小时, $\text{I}$  和  $\text{I}^+$  的核间距很小, $\text{I}$  上的电子将转移到  $\text{I}^+$  上,形成其他反应通道,使得  $\text{I}^+\text{I}^{2+}$  离子产率很低。由于  $\text{I}$  和  $\text{I}^+$  的核间距随延迟时间增加而变大,电子轨道重叠区域相应减小,发生电子转移的几率大大降低,因此实验测得的  $\text{I}^+\text{I}^{2+}$  离子产率逐渐增大。由实验测得的离子产率随延迟时间的变化可以得到电子不再发生核间转移时的临界核间距  $R_{\text{cr}}$ ,该研究有助于对化学反应中电子转移微观机制的深入了解,也证实了在自由电子激光场中利用抽运-探测实验方法对超快电子动力学过程探测的可行性。

## 4 总 结

本综述介绍了近期自由电子激光在原子分子领域取得的一些实验成果,主要体现两个方面:

1) 原子分子的多光子多电离及解离的非线性过程。主要介绍了惰性元素的双光子双电离以及硬 X 射线的内壳层电离等过程。分子的多光子解离也呈现出十分丰富的角分布图像,这些图像给理论提出挑战,内在动力学物理机制至今还停留在定性的理解阶段;

2) 分子超快动力学的研究。利用自由电子激光的短脉宽特点,发展了时间分辨的实验技术,成功探究了分子的原子核波包运动、分子异构化反应、分子内电荷转移等动力学过程。该综述通过这些极具代表性的研究成果,展示了短波自由电子激光在电子、原子、分子量子特性研究中的重要突破,原子分子的非线性和超快控制在凝聚态、半导体材料、生物化学、能源环境等科学领域中有着重要应用。

## 参 考 文 献

- 1 W Ackermann, G Asova, V Ayvazyan, *et al.*. Operation of a free-electron laser from the extreme ultraviolet to the water window[J]. *Nat Photonics*, 2007, 1(6): 336-342.
- 2 DESY. Flash parameters[OL]. [http://photon-science.desy.de/facilities/flash/flash\\_parameters/index\\_eng.html](http://photon-science.desy.de/facilities/flash/flash_parameters/index_eng.html).
- 3 T Shintake, H Tanaka, T Hara, *et al.*. A compact free-electron laser for generating coherent radiation in the extreme ultraviolet region[J]. *Nat Photonics*, 2008, 2(9): 555-559.
- 4 T Ishikawa, H Aoyagi, T Asaka, *et al.*. A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-angstrom region[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(8): 540-544.
- 5 M Yabashi, H Tanaka, T Tanaka, *et al.*. Compact XFEL and AMO sciences: SACLA and SCSS[J]. *J Phys B at Mol Opt Phys*, 2013, 46(16): 8323-8331.
- 6 P Emma, R Akre, J Arthur, *et al.*. First lasing and operation of an ångström-wavelength free-electron laser[J]. *Nat Photonics*, 2010, 4(9): 641-647.
- 7 SLAC. LCLS parameters[OL]. <http://www-ssrl.slac.stanford.edu/lcls/users/proposals.html>.
- 8 E Allaria, R Appio, L Badano, *et al.*. Highly coherent and stable pulses from the FERMI seeded free-electron laser in the extreme ultraviolet[J]. *Nat Photonics*, 2012, 6(10): 699-704.
- 9 Zhentang Zhao, Dong Wang. Development of X-ray free electron lasers[J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(9): 2242-2252.
- 10 Liu Jing, Shu Ting, Zhang Jun. Research development on free electron laser in Europe[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, 44(6): 43-48.
- 刘 静,舒 挺,张 军. 欧洲自由电子激光研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2007, 44(6): 43-48.
- 11 Bai Shan. Extreme ultraviolet and X-ray free electron lasers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2003, 40(2): 23-28.
- 白 山. 真空紫外和 X 射线自由电子激光器[J]. *激光与光电子学进展*, 2003, 40(2): 23-28.
- 12 A Rudenko, L Foucar, M Kurka, *et al.*. Recoil-ion momentum distributions for two-photon double ionization of He and Ne by 44 eV free-electron laser radiation[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(7): 073003.
- 13 R Moshhammer, Y H Jiang, L Foucar, *et al.*. Few-photon multiple ionization of Ne and Ar by strong free-electron-laser pulses [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(20): 203001.
- 14 A A Sorokin, S V Bobashev, T Feigl, *et al.*. Photoelectric effect at ultrahigh intensities[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(21): 213002.
- 15 M Richter, M Y Amusia, S V Bobashev, *et al.*. Extreme ultraviolet laser excites atomic giant resonance[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(16): 163002.

- 16 L Young, E P Kanter, B Krssig, *et al.*. Femtosecond electronic response of atoms to ultra-intense X-rays[J]. *Nature*, 2010, 466(7302): 56–61.
- 17 B Rudek, S K Son, D Rolles, *et al.*. Ultra-efficient ionization of heavy atoms by intense X-ray free-electron laser pulses[J]. *Nat Photonics*, 2012, 6(12): 1–8.
- 18 A Yamada, H Fukuzawa, K Motomura, *et al.*. Ion-ion coincidence studies on multiple ionizations of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> molecules irradiated by extreme ultraviolet free-electron laser pulses[J]. *J Chem Phys*, 2010, 132(20): 204305.
- 19 Y H Jiang, A Rudenko, M Kurka, *et al.*. Few-photon multiple ionization of N<sub>2</sub> by extreme ultraviolet free-electron laser radiation[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(12): 123002.
- 20 Y H Jiang, T Pfeifer, A Rudenko, *et al.*. Temporal coherence effects in multiple ionization of N<sub>2</sub> via XUV pump-probe autocorrelation[J]. *Phys Rev A*, 2010, 82(4): 5929–5937.
- 21 T Sato, T Okino, K Yamanouchi, *et al.*. Dissociative two-photon ionization of N<sub>2</sub> in extreme ultraviolet by intense self-amplified spontaneous emission free electron laser light[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(15): 154103.
- 22 J P Cryan, J M Glowina, J Andreasson, *et al.*. Auger electron angular distribution of double core-hole states in the molecular reference frame[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(8): 083004.
- 23 L Fang, M Hoener, O Gessner, *et al.*. Double core-hole production in N<sub>2</sub>: beating the Auger clock[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(8): 083005.
- 24 L Fang, M Hoener, N Berrah. Ultra-intense X-ray induced non-linear processes in molecular nitrogen[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, 288(1): 012019.
- 25 A Rudenko, Y H Jiang, M Kurka, *et al.*. Exploring few-photon, few-electron reactions at FLASH: from ion yield and momentum measurements to time-resolved and kinematically complete experiments[J]. *J Phys B at Mol Opt Phys*, 2010, 43(19): 194004.
- 26 Y H Jiang, A Rudenko, J F Pérez-Torres, *et al.*. Investigating two-photon double ionization of D<sub>2</sub> by XUV-pump - XUV-probe experiments[J]. *Phys Rev A*, 2010, 81(5): 051402.
- 27 K Schnorr, A Senftleben, M Kurka, *et al.*. Electron rearrangement dynamics in dissociating I<sub>2</sub> molecules accessed by extreme ultraviolet pump-probe experiments[J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 113(7): 073001.
- 28 Y H Jiang, A Rudenko, O Herrwerth, *et al.*. Ultrafast extreme ultraviolet induced isomerization of acetylene cations[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(26): 263002.
- 29 B Erk, R Boll, S Trippel, *et al.*. Imaging charge transfer in iodomethane upon X-ray photo absorption[J]. *Science*, 2014, 345(6194): 288–291.
- 30 S T Pratt. Charge transfer goes the distance[J]. *Science*, 2014, 345(6194): 267–268.
- 31 B Erk, D Rolles, L Foucar, *et al.*. Ultrafast charge rearrangement and nuclear dynamics upon inner-shell multiple ionization of small polyatomic molecules[J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 110(5): 053003.
- 32 Y H Jiang, A Rudenko, M Kurka, *et al.*. EUV-photon-induced multiple ionization and fragmentation dynamics: from atoms to molecules[J]. *J Phys B at Mol Opt Phys*, 2009, 42(13): 134012.
- 33 J Feldhaus, M Krikunova, M Meyer, *et al.*. AMO science at the FLASH and European XFEL free-electron laser facilities[J]. *J Phys B at Mol Opt Phys*, 2013, 46(16): 164002.
- 34 N Berrah, J Bozek, and J Costello, *et al.*. Non-linear processes in the interaction of atoms and molecules with intense EUV and X-ray fields from SASE free electron lasers (FELs)[J]. *J Mod Opt*, 2010, 57(12): 1015–1040.
- 35 J Ullrich, A Rudenko, R Moshhammer. Free-electron lasers: new avenues in molecular physics and photochemistry[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2012, 63: 635–660.
- 36 L Fang, T Osipov, B F Murphy, *et al.*. Probing ultrafast electronic and molecular dynamics with free-electron lasers[J]. *J Phys B at Mol Opt Phys*, 2014, 47(12): 124006.
- 37 H N Chapman, P Fromme, A Barty, *et al.*. Femtosecond X-ray protein nano crystallography[J]. *Nature*, 2011, 470(7332): 73–77.
- 38 M M Seibert, T Ekeberg, F R N C Maia, *et al.*. Single mimivirus particles intercepted and imaged with an X-ray laser[J]. *Nature*, 2011, 470(7332): 78–81.
- 39 R Neutze, R Wouts, D van der Spoel, *et al.*. Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses[J]. *Nature*, 2000, 406(6797): 752–757.
- 40 T R M Barends, F Lutz F, B Sabine B, *et al.*. De novo protein crystal structure determination from X-ray free-electron laser

- data[J]. *Nature*, 2014, 505(7482): 244–247.
- 41 O Schwarzkopf, B Krässig, J Elmiger J, *et al.*. Energy- and angle-resolved double photo-ionization in helium[J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 70(20): 3008–3011.
- 42 T Weber, A O Czasch, O Jagutzki, *et al.*. Complete photo-fragmentation of the deuterium molecule[J]. *Nature*, 2004, 431(7007): 437–440.
- 43 J S Briggs, V Schmidt. Differential cross sections for photo-double-ionization of the helium atom[J]. *J Phys B At Mol Opt Phys*, 2000, 33(1): R1–R48.
- 44 A L'Huillier, L Lompre, G Mainfray, *et al.*. Multiply charged ions induced by multiphoton absorption in rare-gases at 0.53  $\mu\text{m}$ [J]. *Phys Rev A*, 1983, 27(5): 2503–2512.
- 45 D N Fittinghoff, P R Bolton, B Chang, *et al.*. Observation of nonsequential double ionization of helium with optical tunneling [J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(18): 2642–2645.
- 46 B Walker, B Sheehy, L F Dimauro, *et al.*. Precision measurement of strong field double ionization of helium[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 73(9): 1227–1230.
- 47 T Weber, M Weckenbrock, A Staudte, *et al.*. Recoil-ion momentum distributions for single and double ionization of helium in strong laser fields[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(3): 443–446.
- 48 A Staudte, C Ruiz, M Schöffler, *et al.*. Binary and recoil collisions in strong field double ionization of helium[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(26): 263002.
- 49 A Rudenko, V L B der Jesus, T Ergler, *et al.*. Correlated two-electron momentum spectra for strong-field nonsequential double ionization of He at 800 nm[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(26): 263003.
- 50 E Fomouo, P Antoine, B Piraux, *et al.*. Evidence for highly correlated electron dynamics in two-photon double ionization of helium[J]. *J Phys B at Mol Opt Phys*, 2008, 41(5): 051001.
- 51 P Lambropoulos, L A A Nikolopoulos, M G Makris. Signatures of direct double ionization under XUV radiation[J]. *Phys Rev A*, 2005, 72(1): 013410.
- 52 D A Horner, F Morales, T N Rescigno, *et al.*. Two-photon double ionization of helium above and below the threshold for sequential ionization[J]. *Phys Rev A*, 2007, 76(3): 030701.
- 53 R Pazourek, J Feist, S Nagele, *et al.*. Universal features in sequential and nonsequential two-photon double ionization of helium[J]. *Phys Rev A*, 2011, 83(4): 053418.
- 54 E Fomouo, P Antoine, B Piraux, *et al.*. Evidence for highly correlated electron dynamics in two-photon double ionization of helium[J]. *J Phys B At Mol Opt Phys*, 2008, 41(5): 051001.
- 55 D A Horner, T N Rescigno, C W McCurdy. Decoding sequential versus nonsequential two-photon double ionization of helium using nuclear recoil[J]. *Phys Rev A*, 2008, 77(3): 030703.
- 56 D A Horner, C W McCurdy, M C N Rescigno. Triple differential cross sections and nuclear recoil in two-photon double ionization of helium[J]. *Phys Rev A*, 2008, 78(4): 043416.
- 57 Th Weber, M Weckenbrock, A Staudte, *et al.*. Atomic dynamics in single and multi-photon double ionization: An experimental comparison[J]. *Opt Express*, 2001, 8(7): 368–376.
- 58 A Hishikawa, M Fushitani, Y Hikosaka, *et al.*. Enhanced nonlinear double excitation of He in intense extreme ultraviolet laser fields[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107(24): 243003.
- 59 N Saito N, Suzuki I H. Multiple photoionization of Ne in the K-shell ionization region[J]. *Phys Scr*, 1992, 45(3): 253–256.
- 60 J L Chaloupka, J Rudati, R Lafon, *et al.*. Observation of a transition in the dynamics of strong-field double ionization[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 90(3): 033002.
- 61 B Witzel, N A Papadogiannis, D Charalambidis. Charge-state resolved above threshold ionization[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(11): 2268–2271.
- 62 V Schmidt. Photoionization of atoms using synchrotron radiation[J]. *Rep Prog Phys*, 1992, 64(9): 1483–1659.
- 63 J P Connerade, J M Esteva, R C Karnatak. *Giant Resonances in Atoms, Molecules, and Solids*[M]. New York: Springer, 1987.
- 64 M Y Amusia, J P Connerade. The theory of collective motion probed by light[J]. *Rep Prog Phys*, 2000, 63(1): 41–70.
- 65 H Fukuzawa, S K Son, K Motomura, *et al.*. Deep inner-shell multiphoton ionization by intense X-ray free-electron laser pulses[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 110(17): 173005.
- 66 N Gerken, S Klumpp, A A Sorokin, *et al.*. Time-dependent multiphoton ionization of Xenon in the soft-X-ray regime[J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 112(21): 213002.

- 67 B Rudek, D Rolles, S K Son, *et al.*. Resonance-enhanced multiple ionization of krypton at an X-ray free-electron laser[J]. Phys Rev A, 2013, 87(2): 023413.
- 68 M Meyer, D Cubaynes, V Richardson, *et al.*. Two-photon excitation and relaxation of the 3d-4d resonance in atomic Kr[J]. Phys Rev Lett, 2010, 104(21): 213001.
- 69 J F Pérez-Torres, F Morales, F Martin, *et al.*. Asymmetric electron angular distributions in resonant dissociative photoionization of H with ultrashort XUV pulses[J]. Phys Rev A, 2009, 80(1): 011402.
- 70 A S Alnaser, I Litvinyuk, T Osipov, *et al.*. Momentum-imaging investigations of the dissociation of  $D^{2+}$  and the isomerization of acetylene to vinylidene by intense short laser pulses[J]. J Phys B At Mol Opt Phys, 2006, 39(13): S485-S492.
- 71 M E A Madjet, O Vendrell, R Santra. Ultrafast dynamics of photoionized acetylene[J]. Phys Rev Lett, 2011, 107(26): 263002.
- 72 Xiao Tiqiao, Xie Honglan, Deng Biao, *et al.*. Progresses of X-ray imaging methodology and its applications at Shanghai synchrotron radiation facility[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0100001.  
肖体乔, 谢红兰, 邓彪, 等. 上海光源 X 射线成像及其应用研究进展[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0100001.
- 73 Liang Chuanhui, Wang Yudan, Du Guohao, *et al.*. Research on the contrast enhancement algorithm of synchrotron radiation X-ray image[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(3): 0310003.  
梁传晖, 王玉丹, 杜国浩, 等. 同步辐射 X 射线图像对比度增强算法研究[J]. 光学学报, 2015, 35(3): 0310003.
- 74 Zhu Huachun, Tong Yajun, Ji Te, *et al.*. Spatial resolution measurement of synchrotron radiation infrared microspectroscopy beamline[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(4): 0430002.  
朱化春, 佟亚军, 吉特, 等. 同步辐射红外谱学显微光束线站的空间分辨率测试[J]. 光学学报, 2015, 35(4): 0430002.
- 75 B Erk, D Rolles, L Foucar, *et al.*. Inner-shell multiple ionization of polyatomic molecules with an intense X-ray free-electron laser studied by coincident ion momentum imaging[J]. J Phys B at Mol Opt Phys, 2013, 46(16): 164031.

栏目编辑: 宋梅梅