

CS₂分子激发态的紫外多光子电离—— 双色激光单共振离化的功率密度关系

范俊颖 刘亚淑

(中国科学院上海光学精密机械研究所量子光学联合实验室)

E. Patsilnakou C. Fotakis

(Institute of Electronic Structure & Laser P. O. Box 1527 Crete, Greece)

提 要

本文报道气相 CS₂ 紫外双色激光单共振离化的功率密度关系和对高激发态(¹Π_g), 共振离化特性的研究结果, 实验指出通过中间共振态(¹Π_g)的双光子共振激发三光子电离具有比通过中间共振态([̃]³A₂)的单光子共振激发三光子离子为高的总离化率, 在 10⁷W/cm² 的功率密度下, 观察到饱和效应。实验显示了双色激光单共振离化功率密度关系的研究提供了一种新的光谱学分析方法, 这对研究分子高激发态的结构是很重要的。
关键词: 多光子电离, 分子激发态, 功率密度关系, 饱和效应。

一、引 言

原子和分子的多光子电离过程的研究一直是人们十分感兴趣的课题^[1]。特别是近年来, 由于紫外调谐激光器的发展, 分子的多光子电离的研究得到了人们普遍的注意, 双色激光共振离化研究提供了一种崭新的离化光谱学方法^[2]。

共振多光子电离可以通过第一离化阈值以下的实能级或者是第一离化阈值以上的束缚态, 后者是研究的自离化过程^[3]。当采用一台激光器时, 如果分子需要两个以上光子才能电离, 单色激光器离化谱中将包括三个过程: (1)非共振一步三光子电离; (2)双光子共振激发三光子电离; (3)单光子共振激发三光子电离。可以看出, 这种多光子电离光谱学方法是十分有效的, 它同时提供了单光子吸收光谱和双光子吸收谱所能得到的全部光谱学信息。对研究分子离子的振动能级结构和分子高激发态的结构是重要的, 这也就意味着分解和研究双光子共振激发三光子电离和单光子共振激发三光子电离过程是十分有意义的。

本文提出并实现了用双色激光离化功率密度关系来分解这两个过程并成功地分析了¹Π_g态和[̃]³A₂态的振动结构。观察到了激发态多光子电离的饱和效应, 实验结果指出, 双光子共振激发三光子电离具有比单光子共振激发三光子电离过程为高的总离化截面。

二、实 验

实验装置如图 1 所示。由一台可准分子激光器泵浦的二台可调谐染料激光器, 使用 PTP

收稿日期: 1989年2月13日; 收到修改稿日期: 1989年5月24日

染料可得能量为1.3mJ、波长在3285Å~3445Å 范围内调谐的激光输出,由第一台染料激光器输出的光束经透镜(Lens 6 和 Lens 7)组成的望远镜系统在作用区的光强为 10^7 W/cm²,第二台染料激光器的输出光束经 Lens 8 聚焦后在作用区的光强达 5×10^7 W/cm²,两光束在调谐过程中重合。激光脉冲宽度为12ns,染料激光器 I 与染料激光器 II 之间的两激光脉冲延迟时间为1.5ns。真空室内 CS₂ 分子的压力为 1×10^{-3} mbar,收集电极上的加速电压为100V,离子信号经电讯放大器 2(KEITHLEY 427)放大后由 Boxcar 3(Research Model 162)积分器平均,最后由 X-Y 记录仪 4(NEW TYPE 3033)记录,激光脉冲重复率使用 2Hz,脉冲能量在波长调谐范围内的起伏 <5%,功率曲线足够平滑。

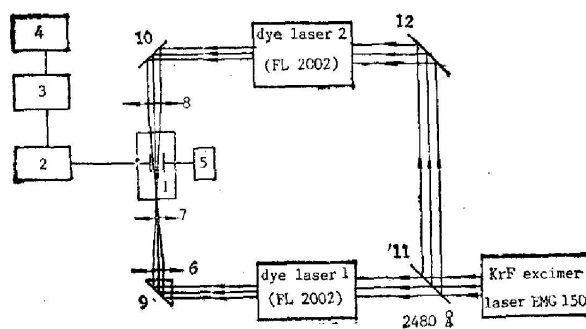


Fig. 1 Experimental diagram

(1) ionization cell; (2) current amplifier; (3) boxcar integrator; (4) chart recorder; (5) 100V supply; (6), (7), (8) quartz lenses; (9), (10), (12) mirrors; (11) beam splitter

在离化率的功率密度关系测量中,离子电流是取每 100 个脉冲的平均,实验具有极好的测量稳定性,为了检测荧光,我们使用了一台紫外单色仪(Model No.82-020 Jarrell Ash Co. 1180 G/mm, Blaze 4000Å)。

图 2 示出了 CS₂ 分子双色激光三光子离化的激发过程,激发光子 $h\nu_1$ (染料激光器 I 输出)把分子由基态 $^1\Sigma_g^+$ 激发到上能态,如图 2 中的 \tilde{a}^3A_2 态可由单光子激发达到,或者 $^1\Pi_g$ 态的双光子激发, \tilde{A}^1B_2 态的高振动态也可能参予双光子激发过程,以上是共振激发过程,第 2 个光子 $h\nu_2$ 使激发态分子离化,我们可以把对总离化率有贡献的六个可能过程表示如下:

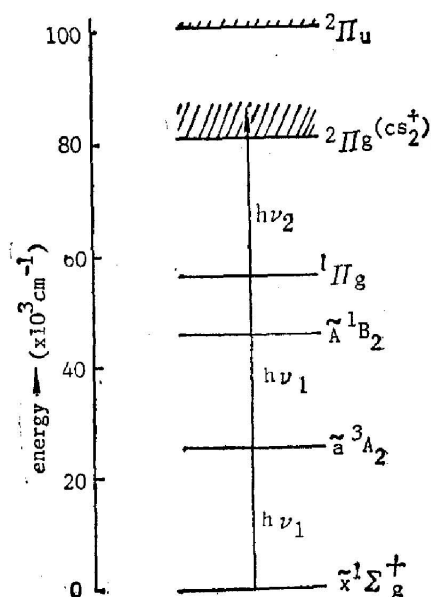
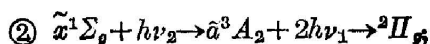
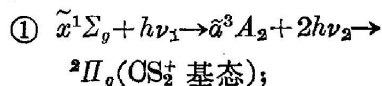


Fig. 2 The excitation scheme of two-color laser resonance three photon ionization

$$\textcircled{3} \quad \tilde{x}^1\Sigma_g + 2h\nu_1 \rightarrow {}^1\Pi_g + h\nu_2 \rightarrow {}^2\Pi_g;$$

$$\textcircled{4} \quad \tilde{x}^1\Sigma_g + 2h\nu_2 \rightarrow {}^1\Pi_g + h\nu_1 \rightarrow {}^2\Pi_g;$$

$$\textcircled{5} \quad \tilde{x}^1\Sigma_g + 3h\nu_1 \rightarrow {}^2\Pi_g;$$

$$\textcircled{6} \quad \tilde{x}^1\Sigma_g + 3h\nu_2 \rightarrow {}^2\Pi_g.$$

适当选择 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 的范围,使 $h\nu_2$ 处于非共振区,借助于 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 两个脉冲的足够延迟,可以使 $\textcircled{2} \ll \textcircled{1}$, $\textcircled{3} \ll \textcircled{4}$,直接三光子离化过程 $\textcircled{5}$ 、 $\textcircled{6}$ 很容易测得,并从总的离化率测量值中减去,这样在实验上得到来自于过程 $\textcircled{1}$ 和 $\textcircled{3}$ 的离化率 N ,如果 $h\nu_2$ 的光强(在作用区内)为 I_2 ,测量 $N \sim I_2^n$ 的关系(n 为与任意整数接近的数),由得到的 n 值可以分解过程 $\textcircled{1}$ 和 $\textcircled{3}$,即 $n=1$ 时为双光子共振激发三光子电离, $n=2$ 时为单光子共振激发三光子电离。

三、结果及讨论

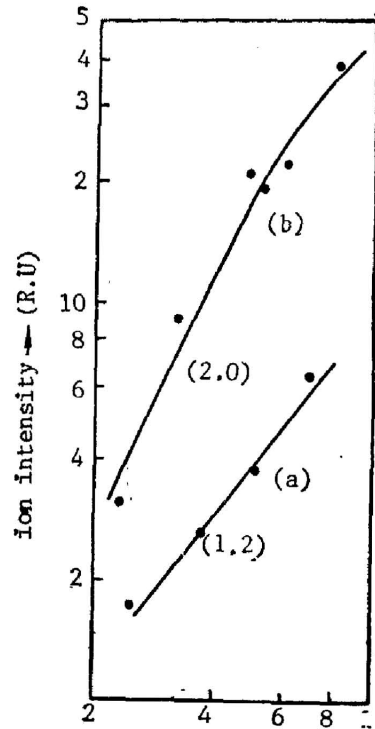
双色激光单共振三光子离化率与激光功率密度的关系测量结果如图 3 所示。

(1) 当把 $h\nu_1$ 调谐在 3386.7 \AA (根据单色三光子离化谱,这里有一个很强的离化率), $h\nu_2$ 调到 3445 \AA 附近(非共振区),改变 $h\nu_2$ 的能量测得图 3(a) 曲线,得到斜率 $n=1.2 \sim 1.0$,这说明 3386.7 \AA 的离化率是双光子共振激发三光子电离过程形成的,因此这个峰可以被标定为 CS_2 分子的 ${}^1\Pi_g(v_2=8)$ 态,这里 v_2 为 CS_2 分子 v_2 本征振动模的振动量子数。众所周知,对共振激发态的光电离 $N \sim I^n$ 具有十分复杂的关系^[4],所以在实验中测得 n 不为整数($n=1.2$) 的现象是不足为奇的。

(2) 当 $h\nu_1$ 频率调谐在 3399.0 \AA 时,不改变其它条件,作与上述同样的测量得曲线图 3(b),它的斜率为 2.0,这说明 $h\nu_1$ 是单光子激发,而 3399.0 \AA 处的峰与 Klemm^[5] 的 U_5 振动态重合,由图 3(b) 曲线看出,当 I_2 增加时出现饱和现象,这说明 U_5 态上激发粒子数被 $h\nu_2$ 抽空。

(3) 采用这种双色激光单共振离化光谱学方法,对 CS_2 单色激光三光子离化谱作详细地分析,首次得到了清晰的 CS_2 分子三光子离化谱如图 4 所示。我们看到这个谱包含了 Klemm^[6] 用单光子吸收光谱学方法测得的 U 带, $U_{4,5,6,7}$ 及 R 系。

Rabalais 等人^[6] 用电子碰撞⁷ 的方法研究了 ${}^1\Pi_g$ 态的 v_2 量子数为奇数的振动态,这是由于 ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Pi_g$ 跃迁是单光子禁戒跃迁。但这个跃迁却是双光子允许的,我们用双光子共振激发三光子离化可以成功地得到 ${}^1\Pi_g$ 态振动结构新的信息。由图 4 可以看出,除了 ${}^1\Pi_g(v_2=8, 7)$ 之外,



intensity of laser 2 (R.U.)
Fig. 3 Laser intensity dependence
of two-color laser resonance
exciting three photon ionization
process

(a) $h\nu_1=3386.7 \text{ \AA}$, (b) $h\nu_1=3399.0 \text{ \AA}$,
 $h\nu_2=3445.0 \text{ \AA}$

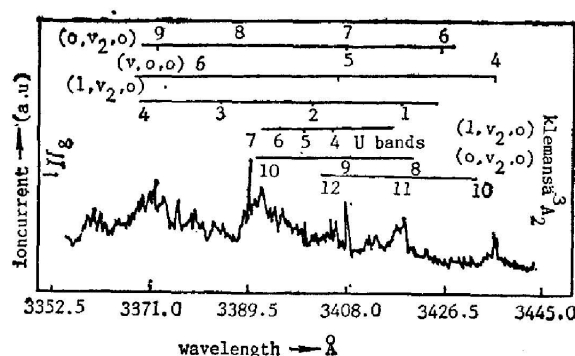


Fig. 4 Resonance three photon ionization spectrum of CS₂ molecule

$^1\Pi_g(v_2=9, 6)$ 及 $^1\Pi_g(v_1=4, 5, 6)$ 都对应清晰而且强的离化峰。我们还发现双光子共振激发三光子电离的离化峰都比单光子共振激发三光子电离的离化率强, 这点说明 $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_g$ 的双光子跃迁具有较 $^1\Sigma_g^+ \rightarrow \tilde{a}^3A_2$ 为大的截面。

(4) 分子的分解电离会同时存在, 为此把激光波长调谐在 3386.7 Å 观察 CS 基的 2594 Å 荧光, 实验上没有观察到此荧光发射, 而 2594 Å 荧光发射出现在激光调谐在 3285 Å 的波长区。

四、结 论

(1) 本文首次测量了 CS₂ 分子双色激光离化的功率密度关系, 分析和讨论了 CS₂ 分子的 $\tilde{x}^1\Sigma_g^+ + h\nu \rightarrow \tilde{a}^3A_2 + 2h\nu \rightarrow ^2\Pi_g$ (CS₂ 基态) 过程 (单光子共振激发三光子电离) 及 $\tilde{x}^1\Sigma_g^+ + 2h\nu \rightarrow ^1\Pi_g + h\nu \rightarrow ^2\Pi_g$ 的双光子共振激发三光子电离过程的特点, 实验指出后者具有较大的总离化截面。

(2) 对饱和效应的分析说明, 单光子共振激发的 Klemans U 带很容易被双光子离化过程抽空, 而在同样条件下 $^1\Pi_g$ 的双光子共振激发态则没有观察到被离化激光的抽空现象, 这表明激发态分子的离化过程强烈地依赖于共振激发态的结构。

(3) 在本实验条件下 (波长调谐范围和激光强度) 分子的分解电离不存在, CS 的 2945 Å 荧光发射只出现在激光波长为 3285 Å 附近的短波长区。

(4) 激发态分子的紫外多光子电离过程的研究可以得到新的光谱学信息。对 CS₂ 单色激光三光子离子谱的分析极好地说明了这一点。

感谢 D. Proch 和 W. E. Schmid 的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] P. Lambropoulos; *«Multiphoton Processes»*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984). M. Bruan, J. Y. Fan et al.; «Ed. by Y. Prior et al.; *Method of Laser Spectroscopy»*, (Plenum publishing Corporation, 1986).
- [2] 范俊颖等; *«光学学报»*, 1987, 7, No. 1 (Jan), 1~10.
G. Muller, J. Y. Fan et al.; *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, No. 7 (Apr), 3490~3497.

- [3] 范俊颖等;《科学通报》,1987, **32**, No. 3 (Feb), 228~232。
范俊颖等;《科学通报》, 1988, **33**, No. 23 (Nov), 1785~1788。
J. Y. Fan; *Kexue Tongbao*, 1988, **33**, No. 8 (Apr), 690~695。
- [4] G. Mainfray, C. Manus; *Appl. Opt.*, 1980, **19**, No. 23 (Dec), 3934~3940。
- [5] B. Kleman; *Can. J. Phys.*, 1963, **41**, No. 12 (Dec), 2034~2063。
- [6] J. W. Rabalais *et al.*; *Chem. Rev.*, 1971, **71**, No. 1 (Jan), 73~79。

UV multiphoton ionization of excited state of CS₂ molecule—Intensity dependence of two-color laser single resonance ionization

FAN JUNYING, LIU YASHU

(The Laboratories (Joint) of Quantum Optics, Academia Sinica,
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics)

E. PATSSILINAKOU AND C. FOTAKIS

(Institute of Electronic Structure & Laser, P. O. Box 1527, Crete, Greece)

(Received 13 February 1989; revised 24 May 1989)

Abstract

The intensity dependence of two-color laser single resonance UV photon ionization of gas phase CS₂ and the features of resonance ionization of higher excited state (¹I_g) are presented in this paper. The experiment shows that the total ionization cross-section of three-photon ionization with two-photon resonance excitation via the intermediate state, ¹I_g, is higher than that with one-photon resonance excitation via the lower state, ³A₂. The saturation effect was observed under the laser intensity of 10⁷ W/cm². The results indicate that by measuring the intensity dependence of two-color laser single resonance ionization, a new method for spectroscopic analysis was developed. This would be significant in the study of molecular structure at high excited state.

Key words: molecular excited state; intensity dependence; saturation effect; multiphoton ionization.