

# 用共振多光子电离技术测量分子 动力学参数\*

林美荣 刘耀明 张包铮 陈文驹  
(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

## 提 要

理论上推导出在三光子共振四光子电离过程中, 电离流与多光子动力学参数的关系, 首次提出用共振多光子电离技术获得三光子吸收截面、四光子电离截面以及无辐射弛豫速率参数法, 实验测量了气相甲苯分子里德堡态的上述动力学参数, 结果在理论预期的数量级范围内.

**关键词** 三光子吸收截面, 四光子电离截面, 无辐射弛豫速率.

## 1 引 言

共振多光子电离技术(RMPI)已被广泛地应用于研究原子分子的高激发态及里德堡态. 在多光子过程中, 多光子吸收截面、电离截面以及无辐射弛豫速率是重要的动力学参数, 这些参数能给出有关激发态的许多有用信息. 对于气相分子的双光子吸收截面的研究已有一些报道<sup>[1,2]</sup>. 由于三光子吸收截面比双光子吸收截面小几十个数量级, 因此测量更为困难. Horn<sup>[3]</sup>等人利用光声探测法研究了半导体 TeCl 和 TeClBr, 吸收波长为 1.06  $\mu\text{m}$  的三光子吸收截面. Kramer 等人<sup>[4]</sup>用荧光法探测了  $\text{Y}_3\text{AlO}_5$  晶体中  $\text{Nd}^{3+}$  离子的三光子吸收截面. Kelly 等人<sup>[5]</sup>利用自陷激子重新复合发光技术研究了 KI 晶体的三光子吸收截面. 以上工作都是研究固态的三光子吸收截面, 并且限于低激发态. 对于分子较高激发态, 特别是气相分子高激发态的三光子吸收过程的参数测量还未见有报导.

本工作从理论上推导出三光子共振四光子电离 $[(3+1)\text{RMPI}]$ 过程中, 电离流与动力学参数的关系. 提出通过拟合电离流衰减曲线获得三光子吸收截面、四光子电离截面和无辐射弛豫速率参数的方法. 实验上获得了气相甲苯分子 3p 里德堡(Rydberg)态的上述参数, 所得结果在理论预期的数量级范围内.

## 2 原 理

三光子共振四光子电离过程如图 1 所示.  $|0\rangle$  表示基态、 $|3\rangle$  为三光子共振中间态、 $|4\rangle$  为电离连续态, 由于共振态是里德堡态, 此态辐射跃迁可忽略. 其速率方程为<sup>[6]</sup>

收稿日期: 1992年8月31日; 收到修改稿日期: 1992年12月10日

\* 国家自然科学基金资助的课题.

$$dN_0(t)/dt = -N_0(t)\sigma^{(3)}I^3 \quad (1)$$

$$dN_3(t)/dt = N_0(t)\sigma^{(3)}I^3 - N_3(t)(\sigma^{(1)}I + \gamma) \quad (2)$$

$$dN_4(t)/dt = N_3(t)\sigma^{(1)}I \quad (3)$$

式中  $N_0(t)$ 、 $N_3(t)$  和  $N_4(t)$  分别表示基态、共振中间态和电离态的布居密度,  $\sigma^{(3)}$  是由  $|0\rangle$  态到  $|3\rangle$  态的三光子吸收截面,  $\sigma^{(1)}$  是  $|3\rangle$  态再吸收一个光子到  $|4\rangle$  连续态的电离截面,  $\gamma$  是  $|3\rangle$  态无辐射弛豫速率.

对(1)式和(2)式作拉普拉斯(Laplace)变换得

$$[p + \sigma^{(3)}I^3]N_0(p) = N_0 \quad (4)$$

$$[p + \sigma^{(1)}I + \gamma]N_3(p) = \sigma^{(3)}I^3N_0(p) \quad (5)$$

$$N_0(p) = \int_0^{\infty} N_0(t)e^{-pt} dt, \quad N_3(p) = \int_0^{\infty} N_3(t)e^{-pt} dt$$

假设初始条件为

$$N_0(t=0) = N_0, \quad N_3(t=0) = 0, \quad N_4(t=0) = 0 \quad (6)$$

由(4)式和(5)式合并,并作反拉普拉斯变换得

$$N_3(t) = \frac{N_0\sigma^{(3)}I^3\sigma^{(1)}I}{\sigma^{(1)}I + \gamma - \sigma^{(3)}I^3} [e^{-\sigma^{(3)}I^3 t} - e^{-(\sigma^{(1)}I + \gamma)t}] \quad (7)$$

将(7)式代入(3)式得

$$\frac{dN_4(t)}{dt} = \frac{N_0\sigma^{(3)}I^3\sigma^{(1)}I}{\sigma^{(1)}I + \gamma - \sigma^{(3)}I^3} [e^{-\sigma^{(3)}I^3 t} - e^{-(\sigma^{(1)}I + \gamma)t}] \quad (8)$$

(8)式给出离子流与时间  $t$ 、激发光强  $I$  以及各参数  $\sigma^{(3)}$ 、 $\sigma^{(1)}$  和  $\gamma$  的关系. 为简化(8)式,令

$$C = \frac{N_0\sigma^{(3)}\sigma^{(1)}I^4}{\sigma^{(1)}I + \gamma - \sigma^{(3)}I^3}, \quad \frac{1}{T_1} = \sigma^{(1)}I + \gamma, \quad \frac{1}{T_2} = \sigma^{(3)}I^3 \quad (9)$$

(8)式可改写成

$$dN_4(t)/dt = C(e^{-\frac{t}{T_2}} - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (10)$$

若由实验测得分子某一激发态的多光子电离流衰减曲线,利用(10)式对实验曲线进行最小二乘拟合,即可求出参数  $T_1$  和  $T_2$ . 由(9)式立即可以获得三光子吸收截面  $\sigma^{(3)}$ . 测量不同光强下的离子流衰减曲线,再利用(9)式,即可求得四光子电离截面  $\sigma^{(1)}$  和无辐射弛豫速率  $\gamma$ .

### 3 实验和结果

测量气相分子三光子共振四光子电离的电离流衰减曲线的实验装置如图 2 所示. Quantel Model TDL50 型 YAG 泵浦的染料激光器作为激发源,采用 Rh6G 为激光染料. 激光线宽为  $0.47 \text{ cm}^{-1}$ , 激光脉冲宽度为 7 ns, 重复率 10 Hz, 单个脉冲能量为 1~2 mJ. 染料激光经分束器(S)分为两束,较弱的一束由光二极管(PD)接收,作为 Boxcar 平均器的触发信号,另一束激发光由会聚透镜(L)聚焦到电离池(C)的中心. 电离池长 60 mm, 两端由石英玻璃窗密封. 电离池内有一对平行平板镍电极,两电极间距为 10 mm 并加 200 V 直流偏压搜集离子. 由真空系统将电离池抽真空达  $10^{-8} \text{ Pa}$  以上,然后充入待测样品. 样品为甲苯试剂,纯度为分析纯,并经真空去气净化. 电离池内同时充入适量 Ar 气作为缓冲气体,Ar 气纯度为 99.99%. 由实验确定获得电离信号信噪比最佳时的样品气压为 1333 Pa,缓冲气体气压为 666 Pa. 甲苯分子吸收三

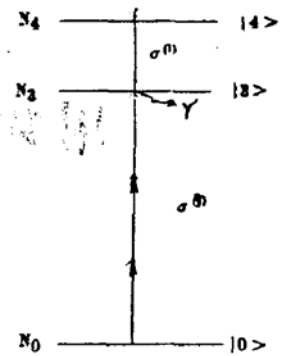


Fig. 1 The schematic diagram of three-photon resonant four-photon ionization process

个光子跃迁至  $3p$  里德堡态,再吸收一个光子到达连续态.分子离子由电离池中的电极搜集,经 EG&G Model 115 型前置放大器放大后进入 Model 165/162 Boxcar 平均器,最后由 X-Y 记录仪记录电离流的衰减.为了避免电磁干扰对测量的影响,测量系统被严格的屏蔽.

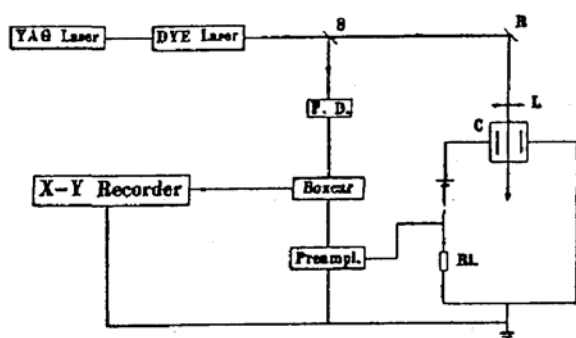


Fig. 2 The schematic diagram of apparatus for measuring ion current

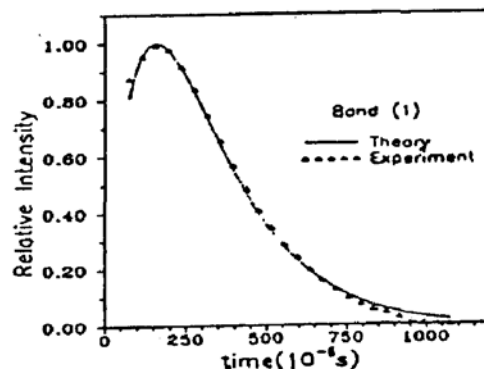


Fig. 3 The least-square fitting curve and experimental ion current decay curve for band (1) of toluene

实验测量了甲苯蒸气的三光子共振四光子电离谱,在激光扫描波段范围内有三个较强的振动带,分别位于  $52911 \text{ cm}^{-1}$  (单光子波长  $567.0 \text{ nm}$ ),  $53287 \text{ cm}^{-1}$  (单光子波长  $563.9 \text{ nm}$ ) 和  $53756 \text{ cm}^{-1}$  (单光子波长  $558.0 \text{ nm}$ ). 实验测量了这三个强振动带的电离流衰减.根据(11)式,用最小二乘法拟合实验曲线.图3是振动带(1)的电离流衰减曲线和最佳拟合曲线.由此获得最佳拟合参数  $T_1$  和  $T_2$ .再由(10)式,即可求得三光子吸收截面  $\sigma^{(3)}$ 、四光子电离截面  $\sigma^{(4)}$  以及无辐射弛豫速率  $\gamma$  值.计算结果列于表1.

Table 1 The experimental results of three-photon absorption cross section  $\sigma^{(3)}$ , four-photon ionization cross section  $\sigma^{(4)}$ , and radiationless relaxation rate  $\gamma$  of various vibrational band of toluene

vibrational band	laser wavelength (nm)	$\sigma^{(3)}$ ( $\text{cm}^6\text{s}^2$ )	$\sigma^{(4)}$ ( $\text{cm}^2$ )	$\gamma$ ( $\text{s}^{-1}$ )
(1)	567.0	$(4.34 \pm 0.34) \times 10^{-84}$	$6.49 \times 10^{-27}$	$5.24 \times 10^3$
(2)	563.9	$(4.52 \pm 2.59) \times 10^{-84}$	$5.22 \times 10^{-27}$	$5.22 \times 10^3$
(3)	558.0	$(2.87 \pm 1.45) \times 10^{-84}$	$3.91 \times 10^{-27}$	$5.40 \times 10^3$

由表1可以看出,甲苯蒸气  $3p$  里德堡态的三光子吸收截面为  $10^{-84} \text{ cm}^6\text{s}^2$ . 理论上的典型预期值为  $10^{-80} \sim 10^{-86} \text{ cm}^6\text{s}^2$  量级范围<sup>[7,8]</sup>. 实验结果在理论预期数量级范围内.四光子电离截面  $\sigma^{(4)}$  为  $10^{-27} \text{ cm}^2$ . 无辐射弛豫速率  $\gamma$  为  $10^3 \text{ s}^{-1}$ .

## 4 讨 论

1) 本工作用共振多光子电离的方法测量了气相甲苯分子  $3p$  里德堡态的三光子吸收截面值,其结果与理论预期的典型值较好符合,比半导体或晶体中离子的三光子吸收截面小  $2 \sim 3$  个数量级<sup>[3-5]</sup>. 考虑产生这个差别的原因是由于后者是低激发态的三光子吸收截面值.一般低激发态吸收截面要大于高激发态或里德堡态的吸收截面.此外,凝聚态和固态分子的吸收截面要高于气相分子的吸收截面.

2)以往测量气相分子多光子吸收截面的方法多数与辐射参数有关<sup>[1]</sup>,这些参数对于高激发态是无法得到的,因而只能借助于低激发态的参数,这样就给测量引入较大偏差.用共振多光子电离技术测量多光子吸收过程参数的方法,无须借助一些与辐射有关的参数进行计算,因而更适用于测量高激发态和里德堡态.

### 参 考 文 献

- [1] L. Wunsch, H. J. Neusser, E. W. Schlag, Two photon excitation spectrum of benzene and benzene-d<sub>6</sub> in the gas phase; assignemnt of inducing modes by hot band analysis. *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **31**(3) : 433~440
- [2] Bo Zheng, Meirong Lin, Baozheng Zhang *et al.*, Study of two-photon absorption cross section by multiphoton ionization spectroscopy. *Opt. Commun.*, 1989, **73**(3) : 208~212
- [3] P. Horn, P. Braunlich, A. Schmid, Photoacoustic determination of three-photon-absorption cross section in thallium halides at 1.06  $\mu\text{m}$ . *J. Opt. Soc. Am.*, 1985, **B2**(6,7) : 1095~1099
- [4] M. A. Kramer, R. W. Boyd, W. Boyd, Three-photon absorption in Nd-doped yttrium aluminum garent. *Phys. Rev.*, 1981, **B23**(3) : 986~991
- [5] P. J. Kelly, S. C. Jones, X. A. Shen *et al.*, Measurement of the three-photon-absorption cross section and intrinsic optical breakdown of K1 at 532 nm. *Phys. Rev.*, 1990, **B42**(17) : 11370~11372
- [6] Ed. by D. S. Kliger, *Ultrasensitive laser spectroscopy*. Academic Press Inc., New York, 1983, p260
- [7] Ed. by S. H. Lin, Y. Fujmura, H. J. Neusser *et al.*, *Multiphoton spectroscopy of molecules*. New York, Academic Press Inc., 1984, pl
- [8] L. J. Rothberg, D. P. Gerity, V. Vaida, Effects of nonresonant ionization on multiphoton ionization line shapes. *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(9) : 4403~4412

## Measurements of dynamic parameters of molecules by resonant multiphoton ionization technique

LIN Meirong    LIU Yaoming    ZHANG Baozheng    CHEN Wenju

(*Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071*)

(Received 31 August 1992; revised 10 December 1992)

### Abstract

In this paper, we deduced theoretically the relation between ion current and multiphoton dynamic parameters in  $(3+1)$ RMPI process and presented a method for obtaining three-photon absorption cross section, four-photon ionization cross section and radiationless relaxation rate by RMPI technique. The dynamic parameters of Rydberg states of toluene in gas phase are experimentaly measured for the first time. The results agree with the typical expected range of magnitudes.

**Key words** three- photon absorption cross section, four- photon ionization cross section, radiationless relaxation rate, resonant multiphoton ionization (RMPI).