

对氟甲苯分子四光子电离过程的分析*

赵青春 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)

摘 要 根据量子力学微扰理论给出了在相干激发电离情形下双光子共振三光子近共振和双光子近共振三光子共振这两种四光子电离过程的电离截面表达式, 表明这两种过程的离子强度与它们的起始能级有关。根据这一结论分析了实验测得的对氟甲苯分子的多光子电离谱, 结果表明获得该电离谱的过程为三光子共振四光子电离过程。

关键词 共振, 近共振, 相干激发电离, 三光子共振四光子电离谱。

1 引 言

多光子共振电离技术已广泛用于探测原子、分子的高激发态以及分子的振动、转动能级^[1], 其电离几率主要与电离吸收截面及激光强度有关, 这一关系可以用下式表示^[2]:

$$w^{(n)} = \sigma^{(n)} I^M \quad (1)$$

式中 $w^{(n)}$ 、 $\sigma^{(n)}$ 分别表示 n 光子电离过程的离子强度和电离吸收截面, I 表示激发光强, M 为一非零正数。理论和实验均已证明当激发光为中等强度时 $M = n$, 当多光子吸收达到饱和时 M 接近 $3/2$ ^[1, 2], 但此时 $w^{(n)}$ 与 $\sigma^{(n)}$ 的关系不变。有关电离几率的理论研究已有许多报道^[1], 但主要是研究只有一个中间态共振的电离几率。Zakheim 等人^[2]曾经报道了在完全相干激发电离即电离过程所需时间小于激发光相干时间情形下双光子共振三光子近共振和双光子近共振三光子共振两种四光子电离过程的电离截面表达式。此外, 他们还采用速率方程近似法(REA)给出了一个三能级系统(始态、中间共振态和电离态)相干激发电离和非相干激发电离的电离截面, 表明双光子共振过程的电离截面比三光子共振过程的要大得多。但速率方程近似法没有考虑近共振过程的作用, 所以他们没有讨论近共振过程对电离截面的贡献。

本文将从理论上分别给出相干激发电离和非相干激发电离情形下双光子共振三光子近共振和双光子近共振三光子共振两种四光子电离过程的电离截面以及离子强度的表达式, 并以此来分析气相对氟甲苯分子的四光子电离过程, 结论表明该过程为三光子共振四光子电离过程。

* 国家自然科学基金和国家科委资助项目。

** 现地址: 清华大学物理系, 北京 100084。

收稿日期: 1995 年 4 月 7 日; 收到修改稿日期: 1995 年 6 月 19 日

2 原 理

共振四光子电离过程的电离截面与所经历的过程有关, 如果双光子能量达到中间态, 则该过程为一双光子共振四光子电离过程, 如果在双光子共振四光子电离过程中, 三光子能量与另一能级接近, 则该过程是一双光子共振三光子近共振四光子电离过程。同样也有三光子共振四光子电离过程和双光子近共振三光子共振四光子电离过程。不同过程的电离截面可以用量子微扰论方法^[1]计算。

在相干激发电离情形下四光子电离截面可以用下式表示:

$$\sigma^{(4)} \propto \left| \sum_{1,2,3} \frac{\langle f|u|3\rangle\langle 3|u|2\rangle\langle 2|u|1\rangle\langle 1|u|i\rangle}{(E_1 - E_i - \omega_\lambda + i\gamma_1)(E_2 - E_i - 2\omega_\lambda + i\gamma_2)(E_3 - E_i - 3\omega_\lambda + i\gamma_3)} \times \frac{1}{(E_f - E_i - 4\omega_\lambda + i\gamma_4)} \right|^2 \quad (2)$$

式中 $\sigma^{(4)}$ 表示四光子电离截面, $|f\rangle$ 、 $|i\rangle$ 分别表示激发始态和电离态, E_f 、 E_i 为它们各自的能级高度, E_1 、 E_2 、 E_3 分别为 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ 、 $|3\rangle$ 三个中间态的能级, u 为跃迁偶极矩, $i\gamma$ 为阻尼项^[3]。

对于双光子共振情形, 取 $E_2 - E_i - 2\omega_\lambda = 0$, 电离截面可以写为:

$$\sigma_2^{(4)} \propto \left| \sum_{1,3} \frac{\langle f|u|3\rangle\langle 3|u|2\rangle\langle 2|u|1\rangle\langle 1|u|i\rangle}{(E_1 - E_i - \omega_\lambda + i\gamma_1)(i\gamma_2)(E_3 - E_i - 3\omega_\lambda + i\gamma_3)(E_f - E_i - 4\omega_\lambda + i\gamma_4)} \right|^2 \quad (3)$$

类似地, 对于三光子共振情形, $E_3 - E_i - 3\omega_\lambda = 0$, 电离截面可以写为:

$$\sigma_3^{(4)} \propto \left| \sum_{1,2} \frac{\langle f|u|3\rangle\langle 3|u|2\rangle\langle 2|u|1\rangle\langle 1|u|i\rangle}{(E_1 - E_i - \omega_\lambda + i\gamma_1)(E_2 - E_i - 2\omega_\lambda + i\gamma_2)(i\gamma_3)(E_f - E_i - 4\omega_\lambda + i\gamma_4)} \right|^2 \quad (4)$$

对于双光子共振三光子近共振情形, 取 $E_3 - E_i - 3\omega_\lambda + i\gamma_3 = \Delta\omega_\lambda^{(2)}$, 电离截面可以写为:

$$\sigma_{2,3}^{(4)} \propto \left| \sum_{1,3} \frac{\langle f|u|3\rangle\langle 3|u|2\rangle\langle 2|u|1\rangle\langle 1|u|i\rangle}{(E_1 - E_i - \omega_\lambda + i\gamma_1)(i\gamma_2)(\Delta\omega_\lambda^{(2)})(E_f - E_i - 4\omega_\lambda + i\gamma_4)} \right|^2 \quad (5)$$

类似地, 对于双光子近共振三光子共振情形, 取 $E_2 - E_i - 2\omega_\lambda + i\gamma_2 = \Delta\omega_\lambda^{(3)}$, 电离截面可以写为:

$$\sigma_{3,2}^{(4)} \propto \left| \sum_{1,2} \frac{\langle f|u|3\rangle\langle 3|u|2\rangle\langle 2|u|1\rangle\langle 1|u|i\rangle}{(E_1 - E_i - \omega_\lambda + i\gamma_1)(i\gamma_3)(\Delta\omega_\lambda^{(3)})(E_f - E_i - 4\omega_\lambda + i\gamma_4)} \right|^2 \quad (6)$$

(5)、(6)两式中 $i\gamma_2 \approx i\gamma_3$, 如果两式中的起始能级很接近, 那么双光子共振三光子近共振和双光子近共振三光子共振四光子电离过程具有几乎相等的电离截面。

在常温下, 分子服从玻曼兹曼分布, 即 E_i 能级上的分子数目正比于 $\exp(-E_i/kT)$, 因此两种电离过程的离子强度为:

$$I_{2,3}^{(4)} \propto \exp(-E_{i2}/kT) \left| \sum_{1,3} \frac{\langle f|u|3\rangle\langle 3|u|2\rangle\langle 2|u|1\rangle\langle 1|u|i\rangle}{(E_1 - E_i - \omega_\lambda + i\gamma_1)(i\gamma_2)(\Delta\omega_\lambda^{(2)})(E_f - E_i - 4\omega_\lambda + i\gamma_4)} \right|^2 \quad (7)$$

$$I_{3,2}^{(4)} \propto \exp(-E_{i3}/kT) \left| \sum_{1,2} \frac{\langle f|u|3\rangle\langle 3|u|2\rangle\langle 2|u|1\rangle\langle 1|u|i\rangle}{(E_1 - E_i - \omega_\lambda + i\gamma_1)(i\gamma_3)(\Delta\omega_\lambda^{(3)})(E_f - E_i - 4\omega_\lambda + i\gamma_4)} \right|^2 \quad (8)$$

式中 $I_{2,3}^{(4)}$ 和 $I_{3,2}^{(4)}$ 分别表示双光子共振三光子近共振和双光子近共振三光子共振四光子电离过程的离子强度, E_{i2} 和 E_{i3} 为相应的起始能级。从(7)、(8)两式看到双光子共振三光子近共振和双光子近共振三光子共振四光子电离过程的离子强度决定于起始能级上的分子数分布。

在非相干激发电离情形下, 与相干激发电离情形类似, 双光子共振三光子近共振过程电离截面可表示为

$$\sigma_{2,3}^{(4)} \propto \left| \sum_i \frac{\langle 2|u|1\rangle \langle 1|u|i\rangle}{(E_1 - E_i - \omega_\lambda + i\gamma_1)(i\gamma_2)} \right|^2 \left| \frac{\langle 3|u|2\rangle}{\Delta\omega_\lambda^{(2)}} \right|^2 \left| \frac{\langle f|u|3\rangle}{(E_f - E_i - 4\omega_\lambda + i\gamma_1)} \right|^2 \quad (9)$$

式中 $|3\rangle$ 态为近共振态, 以 $\Delta\omega_\lambda^{(2)} = E_3 - E_2 - \omega_\lambda$ 代入分母中, 这样处理可将第四个光子的吸收过程视为分子从 $|3\rangle$ 态向 $|f\rangle$ 态的跃迁。

类似地, 双光子近共振三光子共振过程电离截面可表示为

$$\sigma_{3,2}^{(4)} \propto \left| \sum_i \frac{\langle 2|u|1\rangle \langle 1|u|i\rangle}{(E_1 - E_i - \omega_\lambda + i\gamma_1)(\Delta\omega_\lambda^{(3)})} \right|^2 \left| \frac{\langle 3|u|2\rangle}{i\gamma_1} \right|^2 \left| \frac{\langle f|u|3\rangle}{(E_f - E_i - 4\omega_\lambda + i\gamma_1)} \right|^2 \quad (10)$$

式中 $|2\rangle$ 态为近共振态, $\Delta\omega_\lambda^{(3)} = E_2 - E_i - 2\omega_\lambda$ 。

考虑到 $i\gamma_1 \approx i\gamma_2$ 和 $\Delta\omega_\lambda^{(2)} \approx \Delta\omega_\lambda^{(3)}$, (9)、(10)两式结果将非常接近。因此, 与相干激发电离一样, 最终离子强度是由起始能级上的分子数分布决定的。

3 实验和结果

实验采用电离池多光子电离装置, 如图 1 所示。激发光源为 YAG 泵浦的可调谐染料激光器, 脉冲宽度为 5 ns, 重复频率为 10 Hz。工作染料为 Rh6G 和 Rh110, 激光扫描范围为 546.0~570.0 nm。整个测量过程由计算机控制进行数据处理。

对氟甲苯为分析纯市售试剂, 经过真空去气纯化将其饱和气充入真空度为 1.3×10^{-2} Pa 的电离池中, 样品气压为 5.3×10^2 Pa, 氩气作为缓冲气, 气压为 10.5×10^2 Pa。

抽测电离谱如图 2 所示, 该谱对激光功率作了校正, 图中共标识了 11 个谱带。

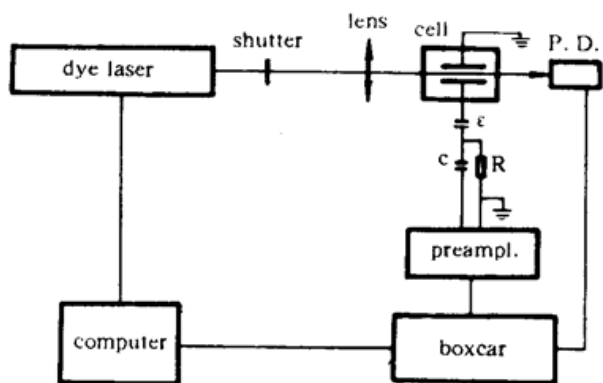


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

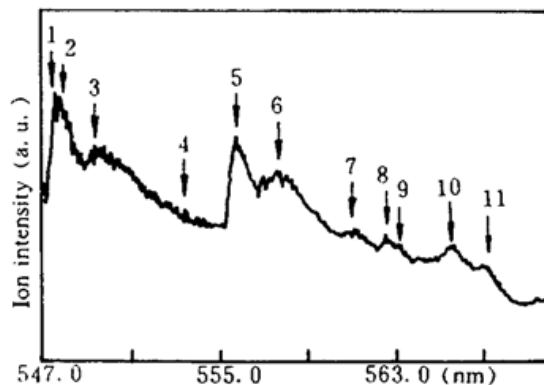


Fig. 2 (3+1)REMPI spectrum of p-fluorotoluene

4 电离过程分析

对氟甲苯分子的电离势为 71774 cm^{-1} ($8.9 \text{ eV}^{[4,5]}$), 它的三个价激发态分别位于 36860 cm^{-1} ($^1B_{2u}$)^[6~8]、 46500 cm^{-1} ($^1B_{1u}$)^[9]、 54000 cm^{-1} ($^1E_{1u}$)^[9]。激光扫描范围的单光子波数为 $17543.9 \sim 18315.0 \text{ cm}^{-1}$, 双光子波数为 $35087.7 \sim 36630.0 \text{ cm}^{-1}$, 三光子波数为 $52631.6 \sim 54945.1 \text{ cm}^{-1}$, 四光子波数为 $70175.4 \sim 73260.1 \text{ cm}^{-1}$ 。显然, 在电离过程中三光子能量与 $^1E_{1u}$ 态共振。双光子波数比 $^1B_{2u}$ 低 $200 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$, 这一范围正是电子基态上各种振动模频率密集的范围, 因而如果将处于振动量子数为 1 的基振动电子态上的分子激发就会产生双光子共振过程。这说明激发不同的基态振动能级对应不同的电离过程。为了便于分析将各个谱带的多光子波数、双光子波数与 36860 cm^{-1} (S_1) 的差和三光子波数与 53976.2 cm^{-1} (S_3) 的差列于表 1。考察表 1 发现, 双光子共振时, 共振态为 $^1B_{2u}$ 电子态, 吸收第三个光子后能量在 $36860 \text{ cm}^{-1} + (17543.9 \sim 18315.0) \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 因而将与 $^1E_{1u}$ 态上某一振动能级近共振。类

Table 1. Multiphoton wavenumber of laser scanning wavelength at every spectral band and assignment of the (3+1) RMPI spectra

No.	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	2ν (cm ⁻¹)	3ν (cm ⁻¹)	$\Delta_{2\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta_{0-0}(\Delta_{3\nu})$ (cm ⁻¹)	mode
1	547.65	18259.8	36519.7	54779.5	-340.3	803.3	1 _b
2	548.30	18238.2	36476.4	54714.6	-383.6	738.3	11 _b 17 _b
3	549.40	18201.7	36403.3	54605.0	-456.7	628.8	17 _b
4	553.55	18065.	36130.4	54195.6	-729.6	219.4	15 _b
5	555.80	17992.1	35984.2	53976.2	-875.8	0.0	0-0
6	557.80	17927.6	35855.1	53782.7	-1004.9	-193.5	11 _g
7	561.10	17822.1	35644.3	53466.4	-1215.7	-509.8	16 _b _g
8	562.45	17779.4	35558.7	53338.1	-1301.3	-638.2	6 _b _g
9	563.05	17760.4	35520.8	53281.2	-1339.2	-695.0	4 _g
10	565.50	17683.5	35366.9	53050.4	-1493.1	-925.9	5 _g
11	567.10	17633.6	35267.1	52900.7	-1592.9	-1075.5	18 _b _g

Note: mode and symmetry refer to ref. [7]; frequencies refer to ref. [6, 7, 10].

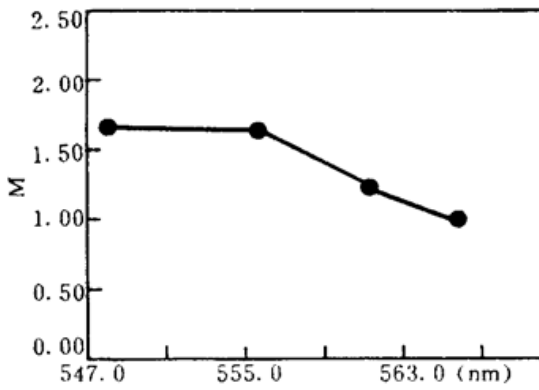


Fig. 3 M value of several bands

似地, 三光子共振时, 其双光子能量与 ${}^1B_{2u}$ 态近共振 (最大差小于 900 cm^{-1})。常温下这两种共振情形都存在。实验测量了激光扫描范围内离子流强度与激发光强度的幂次关系, 测量结果如图 3 所示。从图中看到幂次在 $1\sim 1.6$ 之间, 表明电离过程处于饱和吸收状态。在这种状态下两种共振情形的离子强度与激光功率的幂次关系相同, 因此离子强度的相对大小决定于电离截面和初始能级上的分子数分布。按照前面的理论结果, 两种过程的电离截面相近, 因此离子强度取决于起始能级

上的分子数。双光子共振过程中所有的起始能级均为基振动电子态, 分子布居数服从玻耳兹曼分布 $\sim \exp(-h\nu/kT)$, 取 $T = 300\text{ K}$, ν 为 $300\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, 那么 $\exp(-h\nu/kT)$ 在 $2\times 10^{-1}\sim 4.6\times 10^{-4}$ 范围内。三光子共振过程中, 形成冷带 (波数大于 54000 cm^{-1}) 的起始跃迁能级为基电子态, $\exp(-h\nu/kT) = 1$, 可见起始能级为基电子态的三光子共振过程的离子强度比起始能级为基振动电子态的双光子共振过程的离子强度大, 图 2 中三光子能量大于 54000 cm^{-1} 的四个谱带是三光子共振结果, 故归属为 ${}^1E_{1u}$ 态上的振动结构。三光子共振过程的热带也起始于基振动电子态, 进一步考察表 1 中 $\Delta_{2\nu}$ 和 $\Delta_{3\nu}$ 两列数据, 发现三光子共振过程的起始基振动电子态均低于双光子共振过程的起始基振动电子态至少 500 cm^{-1} , 这就是说双光子共振过程起始能级上的分子数是三光子共振起始能级上的分子数的 $\exp[(-hc/kT)\times 500\text{ cm}^{-1}]\sim 9\times 10^{-2}$, 可见起始能级为基振动电子态的三光子共振过程的离子强度也比起始能级为基振动电子态的双光子共振过程的离子强度大, 图 2 中三光子能量小于 54000 cm^{-1} 的谱带也是三光子共振结果, 故归属为 ${}^1E_{1u}$ 态上的热带结构。因此整个电离谱为三光子共振四光子电离谱。

图 2 中第 5 号谱带三光子波数为 53976 cm^{-1} , 将它归属于三光子跃迁的 0-0 带, 对应电子态 ${}^1E_{1u}$, 依据此带位置对其它谱带做了振动模式归属, 结果也列于表 1 中。

结 论 本文给出了量子微扰理论形式下四光子相干激发电离过程中电离截面的表达式。考虑到分子布居数的玻耳兹曼分布, 证明双光子共振三光子近共振与双光子近共振三光子共振这两种四光子电离机制的离子强度不同的原因在于它与跃迁的起始能级有关。根据该原理经过分析确定, 本文实验测量获得的是对氟甲苯分子的三光子共振四光子电离谱。

参 考 文 献

- [1] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser *et al.*, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*. New York, Academic Press. Inc, 1984 : 22~30
- [2] David Zakheim, Philip Johnson, Two-and three-photon resonances in the four-photon ionization spectrum of nitric oxide at low temperature. *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**(8) : 3644~3653
- [3] P. Lambropoulos, Theory of multiphoton ionization; Near-resonance effects in two-photon ionization. *Phys. Rev. (A)*, 1974, **9**(5) : 1992~2013
- [4] Michael H. Palmer, William Moyes, Martin Spiers, The electronic structure of substituted benzenes; ab initio calculations and photoelectron spectra for the methyl and fluoro-benzenes and fluorotoluenes. *J. Mol. Struct.*, 1978, **49**(1) : 105~123
- [5] W. T. Cave, H. W. Thompson, The ultra-violet absorption spectra of fluorinated toluenes. *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**(1) : 35~46
- [6] Katsuhiko Okuyama, Naohiko Mikami, Mitsuo Ito, Internal rotation of the methyl group in the electronically excited state; o-, m-, and p-fluorotoluene. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(24) : 5617~5625
- [7] David B. Moss, Charles S. Parmenter, George E. Ewing, On the contributions of Van der Waals interactions to vibrational level mixing. Torsion-vibration coupling in p-fluorotoluene. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(1) : 51~61
- [8] John G. Philis, Lionel Goodman, Torsional vibrations in two-photon resonance spectroscopy of toluene derivatives. *J. Mol. Struct.*, 1990, **221**(1) : 1~5
- [9] V. J. Hammond, W. C. Price, J. P. Teegan *et al.*, The absorption spectra of some substituted benzenes and naphthalenes in the vacuum ultra-violet. *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**(1) : 53~60
- [10] Varsanze G., *Assignment for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives*. London, Adam Hilger, 1974 : 117

Analysis of Four-Photon Ionization Processes of p-Fluorotoluene

Zhao Qingchun Lin Meirong Liu Yaoming Zhang Baozheng Chen Wenju

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

(Received 7 April 1995; revised 19 June 1995)

Abstract Based on the perturbation theory of quantum mechanics, the formula of ionizing cross-section of the four-photon ionization processes with either two-photon resonance three-photon near-resonance or three-photon resonance two-photon near-resonance is derived under the condition of coherent exciting ionization. The result implies that the ion intensities of the two processes above relate to the molecular population on the initial energy levels that the processes concern. The four-photon ionization spectra are experimentally measured and analyzed with this result, which shows that the ionization process is one with three-photon resonance.

Key words resonance, near-resonance, coherent exciting ionization, three-photon resonant, four-photon ionization spectroscopy.