

5  
130-136  
多光子过程的光强指数研究\*郭文跃 魏杰<sup>✓</sup> 张冰 方黎 蔡继业

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放研究室 合肥 230031)

摘要 0433.54

A  
本文详细地讨论了三能级系统多光子过程的光强指数,给出了光强指数随激光光强变化关系图,并用此图对光强指数的过渡区进行了理论分析。结果表明,过渡区能向我们提供关于多光子过程的许多信息。同时,我们还用一些数值模拟计算,与文献[9]结果的比较,以及我们的实验结果来表明分析的合理性。

关键词 多光子过程, 光强指数, 光强指数的过渡区, 吸收截面 激光

## 1 引言

多光子过程光强指数是我们认识多光子过程的第一步。光强指数被定义为  $\log \eta$  ( $\eta$  为产物信号强度) 对  $\log I$  ( $I$  为激光光强) 关系图中直线的斜率。光强指数含有多光子过程所处状态的信息<sup>[1,2]</sup>: 在较低光强范围内, 光强指数为  $(n_1 + n_2)$ ; 在较高光强范围内, 光强指数降为  $n_1$  (或  $n_2$ ) 和 0, 通常都认为这是光吸收饱和所致<sup>[3,4]</sup>。Singhal 等在各种参数的组合下, 用计算机对速率方程的严格解进行了计算<sup>[5]</sup>, 得到了特定参数下离子信号强度与激光脉宽的关系, 并对文献[6]实验结果采用理论曲线拟合, 得到了与文献[6]相似的吸收截面。近期, 冉琴等提出了用  $\log \eta - \log I$  图中斜率为几个极限光强指数的直线交点所对应的光强值来估算多光子过程的吸收截面<sup>[7]</sup>。但是他们都未对光强指数变化的过渡区进行详细地分析。

本文由  $\log \eta - \log I$  的理论曲线给出了光强指数随激光光强变化的关系图, 对光强指数随光强变化的规律, 尤其对光强指数变化的过渡区进行了详细的理论分析。结果表明, 光强指数随激光光强变化的关系图和光强指数变化的过渡区能给我们提供关于多光子过程的许多信息。同时, 我们还用一些数值模拟计算, 与文献[9]结果的比较, 以及我们的实验结果来表明分析的合理性。

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-07-09

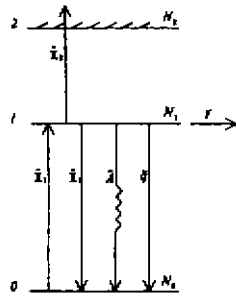


图 1  $n_1 + n_2$  两步多光子过程的动力学图

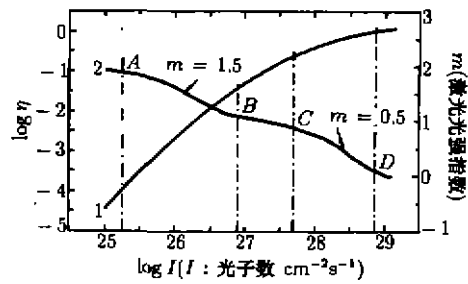


图 2 1 为 (1+1) 过程的  $\log \eta$  对  $\log I$  的计算曲线  
 $\sigma_1 = 10^{-16} \text{cm}^2, \sigma_2 = 10^{-20} \text{cm}^2, A = 1, r = q = 0$   
 2 为曲线 1 的斜率

## 2 多光子过程的光强指数随光强变化规律

我们考虑如图 1 所示的三能级系统。  $\chi_1$ 、  $\chi_2$  表示每分子的激发跃迁速率系数，  $\bar{A}$ 、  $\bar{q}$  和  $\bar{r}$  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。

在速率系数  $\bar{A}$ 、  $\bar{q}$  和  $\bar{r}$  为常数和假定激光脉冲是矩形 (即在激光脉宽  $\Delta t$  时间内  $I$ 、  $\chi_1$ 、  $\chi_2$  都为定值) 时，文献 [7] 已给出的速率方程的解为

$$\eta = \frac{N_2(\Delta t)}{N_0} = \frac{\chi_2 \chi_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \left( \frac{1 - e^{-\lambda_1}}{\lambda_1} - \frac{1 - e^{-\lambda_2}}{\lambda_2} \right) \quad (1)$$

其中  $\lambda_1 = \frac{H - Q}{2}$ ,  $\lambda_2 = \frac{H + Q}{2}$

$$H = 2\chi_1 + \chi_2 + A + q + r$$

$$Q = (H^2 - 4Y)^{0.5} \quad Y = (r + \chi_2)\chi_1$$

$$\chi_i = \bar{\chi}_i \Delta t (i = 1 \text{ 或 } 2), A = \bar{A} \Delta t, q = \bar{q} \Delta t, r = \bar{r} \Delta t$$

每脉冲每分子的激发跃迁速率为

$$\chi_i = \sigma_i^{(n_i)} I^{n_i} \Delta t \quad (i = 1, 2) \quad (2)$$

这里  $\sigma_i^{(n_i)}$  称为  $n_i$  个光子吸收截面，通常单光子吸收截面在  $10^{-16} \sim 10^{-22} \text{cm}^2$  之间，双光子吸收截面在  $10^{-48} \sim 10^{-57} \text{cm}^4 \text{s}$  [8]；  $I$  是激光强度 ( $\text{photon cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )；当激光脉宽  $\Delta t = 10^{-8} \text{s}$  时，  $A \leq 1, q \leq 10^{-4}$ ；有预离解时  $r \gg 1$ ；无预离解时  $r = 0$ 。

由 (1) 式求得的  $\log \eta$  随  $\log I$  变化的曲线斜率表达式为

$$m = \frac{d \log \eta}{d \log I} = \frac{I}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dI} \quad (3)$$

将 (1) 式代入 (3) 式可求出任何光强时的  $\log \eta$  对  $\log I$  关系图中曲线斜率。显然，几种极端情况下  $m$  即为光强指数。  $\chi_1$  和  $\chi_2$  在变化光强时不是总很接近的情况下 (即两步不能同时饱和)，由方程 (1) 的  $\log \eta$  对  $\log I$  关系和 (2) 式得到的曲线斜率随  $\log I$  变化关系如图 2 中的 1 和 2 所示。图中的 A 及其左边、BC 之间、D 及其右边对应的光强指数 (1 线斜率) 分别为 2、1、0，表

示两步过程都未饱和、有一步(第一步)已饱和以及两步过程都已饱和的几种极限情况。 $AB$ 之间、 $CD$ 之间的  $\log \eta$  随  $\log I$  变化已不满足线性关系,是光强指数的过渡区,对应的  $\log \eta$  对  $\log I$  关系曲线斜率是光强变化的减函数。文献 [7] 的分析得到了几种极限情况下的光强指数

$$\begin{aligned} \text{当 } \chi_1 \ll 1 \text{ 且 } \chi_2 \ll 1 \text{ (或 } r) \text{ 时,} & \quad m = n_1 + n_2 \\ \text{当 } \chi_1 \ll 1 \text{ 且 } \chi_2 \gg 1 \text{ (或 } r) \text{ 时,} & \quad m = n_1 \\ \text{当 } \chi_1 \gg 1 \text{ 且 } \chi_2 \ll 1 \text{ (或 } r) \text{ 时,} & \quad m = n_2 \\ \text{当 } \chi_1 \gg 1 \text{ 且 } \chi_2 \gg 1 \text{ (或 } r) \text{ 时,} & \quad m = 0 \end{aligned}$$

由(2)知,  $\chi_i (i=1,2)$  随  $I$  增大而增大。图2中,当  $I < I_A$  时,  $\chi_1 \ll 1$  且  $\chi_2 \ll 1$ , 对应着两步都未饱和,光强指数为2。

当  $I = I_A$  (曲线1的斜率取接近于2的1.9)时,这时光强指数已开始下降,表示  $\chi_1$  已增大到和1可比拟,但又小于1的临界状态,此时  $\chi_1$  可取为1/10且  $\chi_2 \ll 1$ ; 随着  $I$  的增大,  $\chi_1$  从1/10开始逐渐增大,  $I$  增大到  $I_B$  (曲线1的斜率取接近于1的1.1)时,  $\chi_1$  已增大到和1可比拟及  $\chi \gg 1$  的临界状态,此时  $\chi_1$  可取10。注意,整个过渡区由于  $\chi_2 \ll 1$ , 其对  $\log \eta$  和  $m$  的影响都可忽略。一般地,先饱和是第  $i (i=1$  或  $2)$  步,由于饱和过渡区另一步的影响很小,  $\log \eta$  和  $m$  主要受  $\chi_i (i=1,2)$  变化的影响,因此分析时可忽略另一步。由于整个过渡区  $\chi_i (i$  步饱和) 的变化接近两个数量级。由(2)知,对应于该步饱和,若是单光子过程,光强变化需要接近100倍;若是双光子过程,光强变化需要接近10倍;若是三光子过程,光强变化需要接近  $\sqrt[3]{100}$  倍;……。

$I$  增大到  $I_B$  和  $I_C$  (曲线1的斜率取接近1的0.9)之间 ( $BC$  段),  $\chi_1 \gg 1$  且  $\chi_2 \ll 1$  时,  $m = n_2 = 1$ , 此时  $m$  受  $\chi_1$  和  $\chi_2$  的影响较小,  $BC$  的宽度由  $\chi_1$  和  $\chi_2$  的相对大小决定。

当  $I = I_C$  时,光强指数已开始下降,对应着  $\chi_2 \ll 1$  和  $\chi_2 \sim 1$  的临界状态,此时  $\chi_2$  可取为1/10且  $\chi_1 \gg 1$ 。随着  $I$  的增大,  $\chi_2$  从1/10开始逐渐增大,  $I$  增大到  $I_D$  (曲线1的斜率取接近0的0.1)时,  $\chi_2$  为  $\sim 1$  及  $\gg 1$  的临界状态,此时  $\chi_2$  可取10。注意,整个过渡区由于  $\chi_1 \gg 1$ , 其对  $\log \eta$  的影响相当于较大的常数,对  $m$  影响的可忽略。一般地,后饱和是第  $i (i=1$  或  $2)$  步,由于饱和过渡区另一步对  $m$  的影响很小,  $m$  主要受  $\chi_i (i=1$  或  $2)$  变化的影响,因此分析  $m$  时可忽略另一步。同样,我们也可得到第二饱和过渡区的所需光强变化宽度:若是单光子过程,光强变化需要接近100倍;若是双光子过程,光强变化需要接近10倍;若是三光子过程,光强变化需要接近  $\sqrt[3]{100}$  倍;……。过渡区的理论计算见附录。

$D$  点右边对应着两步吸收都以饱和,此时离子强度不随光强  $I$  的变化,光强指数  $m$  为0。也可以用类似的方法分析多步多光子过程。

### 3 讨论和结果

前面已对光强指数随光强的变化规律进行了详细分析,附录中对过渡区的  $\log \eta$  随  $\log I$  变化的曲线斜率进行了计算。由分析可见,  $m$  随  $\log I$  变化图能够很好地帮助我们认识多光子过程。当  $\log \eta - \log I$  曲线斜率  $m$  不是图1中的几种极端情况下的光强指数时,  $\log \eta - \log I$  曲线已进入过渡区,我们对各种  $\log \eta - \log I$  曲线的斜率进行了分析,发现用过渡区任何斜率对应的光强值由(2)式为1或  $r$  来估算吸收截面都不会带来量级上的误差,且靠近过渡区两端误差增大。因此,为了使估算结果尽量准确,我们约定取光强指数为  $\frac{n_1 + n_2 + n_1 \text{ (或 } n_2)}{2}$  和  $\frac{n_1 \text{ (或 } n_2)}{2}$  (靠近过渡区中心)时,  $\chi_i (i=1,2)$  为1(或  $r$ )。估算吸收截面时,光强指数应尽可能接近于上述约定数值。表1中的估算就采用了这种约定。当然如果要求更精确地估算,由光强指数值并用附录中的公式进行

估算。如果实验中的光强变化范围不大，得不到图 2 所示的  $\log \eta - \log I$  曲线全貌，通常光强指数是由  $\log \eta$  对  $\log I$  图中一定的光强变化范围内拟合的直线斜率来确定，这样估算时光强的选取就有任意性。而我们以上考虑的是各点的曲线斜率。由数学上的中值定理可知，曲线上各点的斜率总是对应着通过该点的一小段曲线拟合的直线斜率。因此，可以用一小段光强变化范围内的拟合的直线斜率来作为  $\log \eta - \log I$  曲线是否进入过渡区的判据，用于估算吸收截面的光强值可取该小段的中间点光强。若光强指数为过渡区时，可以估算一步吸收截面，这就克服了文献 [7] 要求光强变化范围大、有时实验上无法做到的矛盾。当然对于一个具体的多光子过程，我们还必须借助于已有的知识来确定该过程属于哪种情况，以及根据所估算的数量级是否合理来作出判断。图 3(a)、3(b) 的曲线 1 和 2 分别为在给定参数值(见表 1)时，计算得到的  $\log \eta - \log I$  和  $m - \log I$  关系图。

表 1

曲线	参数							估算值	
	$n_1$	$n_2$	r	q	A	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
3(a)	1	2	0	0	1	$1 \times 10^{-18} \text{cm}^2$	$1 \times 10^{-49} \text{cm}^4 \text{s}$	$0.36 \times 10^{-18} \text{cm}^2$	$1.78 \times 10^{-49} \text{cm}^4 \text{s}$
3(b)	1	2	0	0	1	$1 \times 10^{-22} \text{cm}^2$	$1 \times 10^{-48} \text{cm}^4 \text{s}$	$0.39 \times 10^{-22} \text{cm}^2$	$1.78 \times 10^{-48} \text{cm}^4 \text{s}$

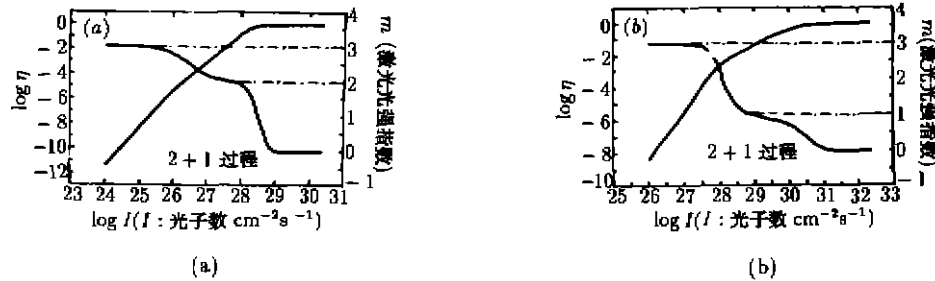


图 3 给定参数值的 (2+1) 过程计算的  $\log \eta$  和  $m - \log I$  关系图

由图 3(a) 我们清楚地看到几种极端情况的光强指数变化为  $3 \rightarrow 2 \rightarrow 0$ ，这表示先饱和的一步是单光子吸收；后饱和的是 (1+1) 过程还是双光子过程，这要从光强指数变化过渡区光强的变化量级来判断。图 3(a) 中光强指数为  $2 \rightarrow 0$  的过渡区光强，只变化了接近 1 个量级，这说明该步饱和的是双光子过程(若是 (1+1) 过程，过渡区光强变化至少需两个量级)。单光子吸收过程先饱和。同样，由图 3(b) 我们可得到该多光子过程为 (2+1) 过程，且双光子吸收先饱和。估算的吸收截面的结果见表 1。

Boesl 等 [9] 由实验测得苯分子在波长为 259.01 nm 时 (1+1) 共振多光子电离的第一步吸收截面为  $2.7 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ 。由文献 [9] 的图 8(b) 可以得到，光强为  $107 \text{W cm}^{-2}$  时，光强指数接近从  $2 \rightarrow 1$  变化过渡区的中点，激光脉冲宽度为 3 ns，用上述方法估算的吸收截面为  $2.5 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ 。与文献 [9] 符合得很好。

下面以一个实验例子来阐明我们估算吸收截面的具体做法。 $\text{CH}_3\text{NH}_2$  分子在波长为 473.2 nm 的染料激光下的 MPID，激光脉冲宽度约为  $10^{-6} \text{s}$ ，与样品交叉点的光斑面积约为  $10^{-4} \text{cm}^2$ ，在单脉冲能量为 3.6 mJ 附近实验测得光强指数为 2.91，约为 3。473.2 nm 的双光子与  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  分子的 A 态(第一吸收带)共振，对 473.2 nm 的激光来说，需 4 光子使  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  分子电离。因此，该多光

子过程为 2+2 过程<sup>[10]</sup>。综上分析, 在我们的激光能量下, 有一步光激励速率已处于光强指数从 4 → 2 变化的过渡区, 且光强指数已接近我们约定的斜率, 因此此处的光强值可用来估算一步吸收截面。  $I = 0.86 \times 10^{28} \text{ photon cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta t = 10^{-8} \text{ s}$ , 估算的该步吸收截面  $\sigma \sim 1.35 \times 10^{-48} \text{ cm}^2 \text{ s}$ 。当然仅由我们的这个实验还不能确定是哪步吸收截面。

## 4 结论

$\log \eta - \log I$  的理论曲线给出的光强指数随激光光强变化的关系图, 能够帮助我们很好地认识光强指数随光强变化的规律, 对我们认识多光子过程很有帮助。光强指数变化的过渡区说明了有一步吸收速率已处在和 1(或  $r$ ) 同一数量级, 因此可用此时的光强值来估算一步吸收截面。一些数值模拟计算、与文献 [9] 结果的比较, 以及我们的实验结果表明了分析的合理性。

### 附录 两步不能同时饱和的过渡区 $\log \eta - \log I$ 曲线斜率和光强的关系

1 光强指数  $m$  从  $(n_1 + n_2)$  到  $n_1$ (或  $n_2$ ) 的过渡区 ( $AB$  段)

1.1 有预离解情况下的  $\log \eta$  随  $\log I$  变化的曲线斜率

有两种可能的情况: 1)  $\chi_1 \ll 1$  且  $\chi_2 \sim r$ ; 2)  $\chi_1 \ll 1$  且  $\chi_1 \ll r$ 。下面就分这两种情况加以讨论。

1)  $\chi_1 \ll 1$  且  $\chi_2 \sim r$  时, 方程 (1) 化简为

$$\eta = \frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_2 + r}$$

由 (3) 得此时的曲线斜率为

$$m = n_1 + \frac{r n_2}{\chi_2 + r} \quad (f1)$$

2)  $\chi_1 \sim 1$  且  $\chi_2 \ll r$  时, 方程 (1) 化简为

$$\eta = \frac{\chi_2}{r} (1 - e^{-\chi_1})$$

由 (3) 得此时的曲线斜率为

$$m = n_2 + \frac{n_1 \chi_1}{e^{\chi_1} - 1} \quad (f2)$$

1.2 无预离解情况下  $\log \eta$  随  $\log I$  变化的曲线斜率

和有预离解情况类似, 有两种可能的情况: 1)  $\chi_1 \ll 1$  且  $\chi_2 \sim 1$ ; 2)  $\chi_1 \sim 1$  且  $\chi_2 \ll 1$ 。下面就讨论这两种情况。

1)  $\chi_1 \ll 1$  且  $\chi_2 \sim 1$  时, 方程 (1) 化简为

$$\eta = \frac{\chi_1 \chi_2}{D} \left( 1 - \frac{1 - e^{-D}}{D} \right)$$

由 (3) 得此时的曲线斜率为

$$m = n_1 + n_2 - n_2 \chi_2 \frac{(D+2)e^{-D} + D - 2}{D(D-1+e^{-D})} \quad (f3)$$

其中  $D = \chi_2 + A$ 。

2)  $\chi_1 \sim 1$  且  $\chi_2 \ll 1$  时, 方程 (1) 化简为

$$\eta = \frac{\chi_1 \chi_2}{D} \left( 1 - \frac{1 - e^{-D}}{D} \right)$$

由 (3) 得此时的曲线斜率为

$$m = n_1 + n_2 - 2n_2 \chi_1 \frac{(D+2)e^{-D} + D - 2}{D(D-1+e^{-D})} \quad (f4)$$

其中  $D = 2\chi_1 + A$ 。

2 光强指数  $m$  从  $n_1$  (或  $n_2$ ) 到 0 的过渡区 (CD 段)

2.1 有预离解情况下的  $\log \eta$  随  $\log I$  变化的曲线斜率

有两种可能的情况: 1)  $\chi_1 \gg 1$  且  $\chi_2 \sim r$ ; 2)  $\chi_1 \sim 1$  且  $\chi_2 \gg r$ 。下面就这两种情况分别加以讨论。

1)  $\chi_1 \gg 1$  且  $\chi_2 \sim r$ , 方程 (1) 化简为

$$\eta = \frac{\chi_2}{r + \chi_2}$$

由 (3) 得此时的曲线斜率为

$$m = \frac{r n_2}{r + \chi_2} \quad (f5)$$

2)  $\chi_1 \sim 1$  且  $\chi_2 \gg r$  时, 方程 (1) 化简为

$$\eta = 1 - e^{-\chi_1}$$

由 (3) 得此时的曲线斜率为

$$m = \frac{n_1 \chi_1 e^{-\chi_1}}{1 - e^{-\chi_1}} \quad (f6)$$

2.2 无预离解情况下  $\log \eta$  随  $\log I$  变化的曲线斜率

和有预离解情况类似, 有两种可能的情况: 1)  $\chi_1 \gg 1$  且  $\chi_2 \sim 1$ ; 2)  $\chi_1 \sim 1$  且  $\chi_2 \gg 1$ 。下面就讨论这两种情况。

1)  $\chi_1 \gg 1$  且  $\chi_2 \sim 1$  时, 方程 (1) 化简为

$$\eta = 1 - e^{-\frac{\chi_2}{2}}$$

由 (3) 得此时的曲线斜率为

$$m = \frac{n_2 \chi_2}{2 \left( e^{\frac{\chi_2}{2}} - 1 \right)} \quad (f7)$$

2)  $\chi_1 \sim 1$  且  $\chi_2 \gg 1$  时, 方程 (1) 化简为

$$\eta = 1 - e^{-\chi_1}$$

由 (3) 得此时的曲线斜率为

$$m = \frac{n_1 \chi_1}{e^{\chi_1} - 1} \quad (f8)$$

由以上的曲线斜率和吸收速率的关系, 可求得光强指数过渡区的曲线斜率和光强的关系。

## 参 考 文 献

- 1 Cremaschi P *et al.* Multiphoton ionization spectroscopy: A theoretical analysis of the NO spectrum. *J. Chem. Phys.*, 1978, 69: 4341
- 2 Zakheim D S, Johnson P M. Rate equation modelling of molecular multiphoton ionization dynamics. *Chem. Phys.*, 1980, 46: 263
- 3 Cotakis C *et al.* Ultraviolet laser multiphoton excitation of CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1982, 78: 1363
- 4 Nagata T *et al.* A-doublet populations in CH(A<sup>2</sup>Δ) produced in the 193 nm multiphoton dissociation of CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>)NO<sub>2</sub>. *Chem. Phys.*, 1984, 88: 163
- 5 Singbal R P *et al.* Population rate equation solution of a general resonant ionisation scheme. RESONANCE IONIZATION SPECTROSCOPY 1988, 69
- 6 Bekov G I *et al.* Single-atom detection of ytterbium by selective laser excitation and field ionization from Rydberg states. *Opt. Lett.*, 1978, 3: 159
- 7 冉翠等. 多光子过程光强指数的新应用——激发截面估计. *化学物理学报*, 1996, 9(2): 104
- 8 蔡继业, 周士康, 李书涛 第五章: 激光多光子离解的产物分布和产物内态分布测量. *激光与化学动力学*, 合肥: 安徽教育出版社, 1992年. 100
- 9 Boesl U *et al.* Multiphoton ionization in the mass spectrometry of polyatomic molecules: cross sections. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 55: 193
- 10 柳晓军, 张冰等. 甲胺分子多光子电离质谱研究. *物理化学学报*, 1996, 12: 981

## Study of Laser Power Index in Multiphoton Processes

Guo Wenyue Wei Jie Zhang Bing Fang Li Cai Jiye

(Laser Spectroscopy Lab., Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica Hefei 230031)

## Abstract

Laser power index in multiphoton processes is discussed in detail for the simple three-level system. The figure of laser power index changing with the laser power is given. The transition region of laser power index is theoretically analyzed. The result shows that the transition region contains much information on multiphoton processes. The validity of our analysis is demonstrated by means of some numerical and experimental results.

**Key words:** multiphoton processes, laser power index, the transition region of laser power index, excitation cross section

郭文跃 男, 1965年11月生。1989年7月毕业于安徽师范大学物理系, 1995年8月获得光学专业硕士学位, 现为中科院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放研究实验室博士研究生。