

# 用质谱和光电子能谱研究 飞秒强场中的电离动力学\*

杨 淞, 姜 波, 沙国河, 徐大力, 楼南泉, 解金春\*\*

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室 大连 116023)

**摘 要:** 报导了用自制飞秒激光器通过飞秒多光子电离质谱和光电子能谱对飞秒强激光场与分子(氨、苯)相互作用的研究。飞秒激光脉宽约 100 fs, 二倍频中心波长 407.5 nm, 聚焦后脉冲功率密度达到  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>, 氨的光电子能谱显示了 (2+2) REMPI 和 (2+2)+1 ATI, (2+2)+2 ATI 三组电子峰, 每组峰又包括伸缩振动  $\nu_1$  的带系, ATI 峰的振动布居出现反转, 随着光强增加, 谱峰加宽而且振动能级出现平移, 这些强场效应可用 Ponderomotive Potential 解释。苯的飞秒质谱图与纳秒情况不同, 分子离子为主, 碎片峰很少。

**关键词:** 强激光场; 飞秒激光; 光电子能谱

**中图分类号:** O643.1      **文献标识码:** A

## 1 前 言

飞秒激光脉冲光场的强度已经接近甚至超过了原子或分子内库仑相互作用产生的电场。此时, 经典的量子力学微扰方法不再适用, 人们面临着一个新的课题, 即强光场下光与物质的相互作用。近十年来, 发现了很多强激光与原子或分子的相互作用中的强场效应, 如超阈值电离 (ATI, Above Threshold Ionization)、超阈值解离 (ATD, Above Threshold Dissociation)、原子和分子的高次电离、高次谐波等<sup>[1, 2]</sup>。针对这些现象, 人们提出了很多新的模型和数学处理方法, 能够较成功地解释原子和小分子体系的现象, 但对于多原子分子体系自由度增大使问题变得复杂<sup>[3, 4]</sup>。目前, 存在大量有待解决的问题, 如, 分子的碎片化过程是通过电离—解离 (ID) 机理还是解离—电离 (DI) 机理; 分子的电离是通过多光子电离还是场致隧道效应, 等等。

本实验室自制了飞秒激光器和光电子能谱仪, 研究氨分子  $\bar{A}$  态的预解离实时动力学信息。NH<sub>3</sub> (ND<sub>3</sub>) 的第一电子激发态  $\bar{A}^1A_2''$  是一个快速预解离态, 寿命约为 100 fs (ND<sub>3</sub> 寿命大于 1 ps), 对它的预解离机制和动力学, 过去已有一些实验和理论研究<sup>[5]</sup>。本实验室也曾对氨的  $\bar{A}$  态光谱进行了研究。我们用多光子电离的 Ion Dip 方法首次测定了  $\bar{A}$  态的转动光谱常数<sup>[6, 9]</sup>, 又以  $\bar{A}$  态  $\nu_2=0, 1$  为共振中间态通过 (1+1) 多光子电离 (REMPI) 过程得到光电子能谱, 谱图中显示了  $\nu_1$  对称伸缩的一个带系<sup>[9]</sup>。但是, 以往的研究所用的激光宽度超过  $\bar{A}$  态的解离寿命, 只

\* 国家自然科学基金委重点基金项目 (No.298330809)。

\*\* 通讯联系人, Email: xiejch@gingko.dlut.edu.cn

收稿日期: 2000-06-06。

能从频域的信息间接的反映时域信息,不能直接观测波包在势能面上的运动,我们希望用飞秒泵浦—探测法研究  $\text{NH}_3$   $\bar{A}$  态预解离的实时动力学,在进行分束延时实验前,我们首先用飞秒单色光不加时间延迟,进行 (2+2) REMPI 过程,测量其光电子能谱,与以前进行的纳秒实验的结果进行比较。初步结果表明,实验中出现了明显的强场效应,尤其是发现了在氨的光电子能谱中振动能级间隔增加和 ATI 谱中振动强度分布反转。这些现象引发了我们对飞秒强场效应的兴趣,于是我们进一步对苯等体系作了研究。这些研究增加了人们对飞秒激光与物质相互作用的认识。

## 2 实验装置

光电子能谱仪是典型的无场飞行时间装置,其结构在以前发表的文章中详细描述过<sup>[5]</sup>,不久前又根据实验条件进行了改装:首先,为了提高飞行管和探测器附近的真空度,在探测器的下方加了一台 450 L/s 的分子泵;同时,增加粒子的飞行距离至 36 cm,提高了飞行时间的分辨率;最后,在原有的三层  $\mu$  合金屏蔽地磁场的基础上,又在整个仪器外 XYZ 三个方向上安置了三组线圈,通以适当大小的直流电,产生与地磁大小相等方向相反的感生磁场,以进一步抵消和排除在电子飞行路径上的地磁的影响,这一装置也可探测离子,只要在电离区域加上一组平面电场加速系统即可变成时间飞渡质谱仪。

我们自制的再生放大的 Ti:Sapphire 飞秒激光器的结构如图 1 所示,图中标识出各阶段飞秒激光的各项参数,不再赘述,一台连续氩离子激光器 (Innova 300, Coherent) 全泵浦自锁模 (克尔透镜锁模) Ti:Sapphire 振荡器,产生飞秒脉冲,采用啁啾脉冲放大技术:先经展宽器将飞秒脉冲展宽  $10^4$  倍;再以一台声光调 Q 准连续的 Nd:YAG 激光器的倍频光作为泵浦源,对飞秒脉冲进行再生放大;然后,经压缩器压缩输出,用 BBO 晶体倍频,倍频后的飞秒激光中心波长为 407.5 nm,平均功率 130 mW,重复频率 3.0 kHz,用焦距 26 cm 的透镜垂直聚焦在分子束上,估测焦点光束直径约为  $100 \mu\text{m}$ ,单位面积上的光强约为  $10^{12} \text{W}/\text{cm}^2$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 标定

首先我们用一个已知能级的标准物质来标定光电子能谱仪。由于稀有气体谱线很尖锐,有准确的位置和明显的特征,因此选择 Xe 作为定标物质,图 2 显示了 Xe 的光电子能谱。两个谱峰分别为  $P_{1/2}$  和  $P_{3/2}$ , Xe 的电离势为 12.13 eV,按照激光波长为 407.5 nm 计算, Xe 的电离是一个 5 光子过程。按照  $5h\nu - IP$  计算出

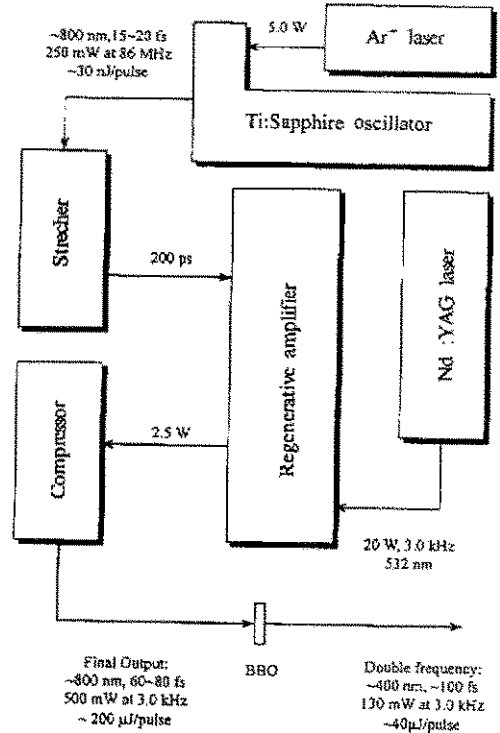


图 1 飞秒激光器结构示意图

Fig. 1 Schematic of femtosecond laser system

的光电子能量与谱图中  $P_{3/2}$  一致, 从图 2 中读出的两个谱峰的能量间隔是 1.304 eV, 与标准谱图<sup>[6]</sup>(1.306 eV) 也一致, 无论是谱图的绝对能量还是相对能量都很准确, 说明光电子能谱仪的能量零点和标度均已定标。

### 3.2 以 $NH_3(\bar{A}^1A_2'')$ 为共振中间态的 XPS

图 3 为  $NH_3$  分子 (2+2) 飞秒多光子电离的质谱, 图中只显示了  $m/e=17$  的单一谱峰, 即只存在  $NH_3^+$ , 证明在本实验激光光强下氨分子没有发生解离, 因此我们可以确定在同样条件下得到的光电子信号只来源于  $NH_3$ , 没有解离碎片吸收光子电离引起的干扰。

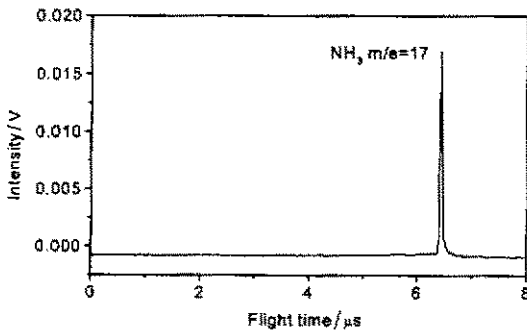


图 3  $NH_3$  的飞行时间质谱

Fig. 3 The time of flight mass spectrum of  $NH_3$

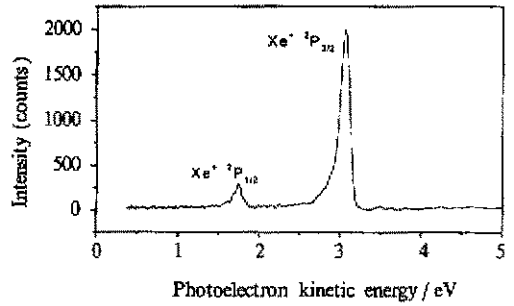


图 2 Xe 的飞秒光电子能谱

Fig. 2 Photoelectron spectrum of Xe using fs-laser

图 4 为  $NH_3$  的 (2+2) 飞秒光电子能谱图, 图中的三条线代表三个不同相对入射光强下得到的谱图:  $P=1.0, 0.7, 0.5$ . 光强的控制是靠光路中加上不同的中性衰减片实现的, 我们对三条谱线扩大不同的倍数, 使最强峰的高度相同, 以便于对照分析。每一条曲线可分成三部分电子, 两两间隔一个入射光光子能量, 代表普通的多光子电离产生的电子和由于超阈值电离 (ATI, Above Threshold Ionization) 而多吸收一个和两个光子形成的电子, 分别用 (2+2) REMPI, (2+2)+1 ATI 和 (2+2)+2 ATI 标识。

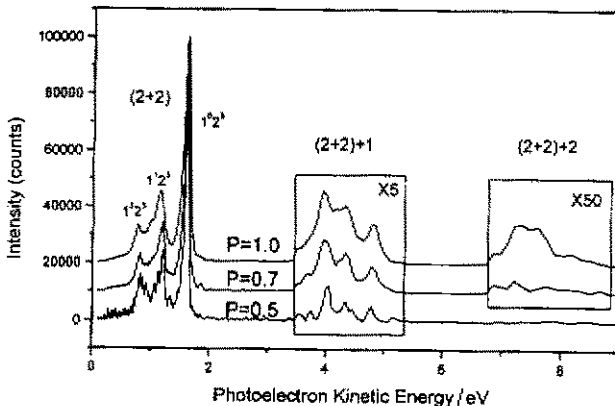


图 4 以  $NH_3, \bar{A} v_3=3$  为共振中间态的氨飞秒光电子能谱

Fig. 4 Photoelectron spectrum of (2+2) REMPI and other ATI via  $NH_3, \bar{A}$  state  $v_3=3$  using femtosecond laser

将飞秒 (2+2) REMPI 与以前的纳秒结果相比, 发现两者非常相似, 这是由于  $\bar{A}$  态的  $v_3$  振

动量子数增加时,  $\bar{A}$  态的寿命减少<sup>[7]</sup>, 小于飞秒激光脉冲的时间宽度 (100 fs), 此时用飞秒和纳秒进行实验就没有什么区别了。我们的飞秒激光中心波长为 407.5 nm、带宽为 4 nm, 双光子跃迁能量为  $(49080 \pm 170) \text{ cm}^{-1}$ , 这一能带的侧翼可激发  $\bar{A}$  态  $v_2=3$  能级。与纳秒实验相似, 我们把光电子能谱中的谱峰分别标识为  $\text{NH}_3$  离子基态的  $1^0 2^3$ 、 $1^1 2^3$  和  $1^2 2^3$ , 这是因为  $\text{NH}_3$  的离子基态和  $\bar{A}$  态均为平面三角构型, 跃迁过程中全对称伸缩  $\nu_1$  的激发占主要成分。

ATI 是一种强场效应, 当超短脉冲激光的瞬时功率可以和原子或分子内部库仑电场相比拟时, 原子或分子可以同时吸收多个光子 (多光子电离 MPI), 有时吸收得更多以至能量超过了电离域值 (超阈值电离)。ATI 的特征是在光电子能谱中大约相距一个光子能量的位置就出现一个类似的电子峰。可以看出, 吸收光子数量越多的过程, 电子的信号越小; 而且光场越强, ATI 占全部电子信号的比例越大。这是多光子电离过程的必然结果。不同电子峰的能量分辨率也不相同, 由于在飞行时间谱中, 电子能量  $E$  正比于  $t^{-2}$ , 而探测器和数字化仪的数据采集是线性的, 所以先到达探测器的电子 (ATI) 换算成能量时相对分辨率差, 数据点间隔大。尽管 ATI 电子信号小, 而且分辨率差, 但仍有清晰可辨的轮廓, 这得益于系统的低噪音和在高能区没有电子干扰信号。

比较不同光强下的谱图, 发现如下一些特征: ① 光强增加时, 所有峰的宽度均增加; ② 随着光强的增加, 主峰  $1^0 2^3$  位置没有变, 而高振动带  $1^1 2^3$  和  $1^2 2^3$  相对于其低振动带出现了平移; ③ ATI 过程与普通电离过程相比, 三个主峰的绝对位置没有改变, 但相对强度发生了反转; ④ 无论是 (2+2) REMPI 还是 ATI, 振动能级的布居不随入射光强度变化。

这些 GW 量级纳秒激光实验没有出现的现象来源于飞秒强场效应。强光场引起的 ponderomotive potential 和 AC Stark 效应可使分子共振中间态移动和加宽, 因此光强增加时谱线宽度也随之增加。但是振动带的平移不应来自中间态的移动, 因为氨分子 (2+2) REMPI 过程有相同的初始能级和中间共振能级, 只是终态处于电离态的不同振动能级, 所以基态和中间态的平移即使存在也不会反映在谱图中, 谱带的平移只能来源于离子态振动能级的平移。ATI 电子三个振动能级的布居相对于 (2+2) REMPI 发生了变化, 可能是由于分子吸收多个光子与某个激发态共振, 改变了与离子基态的 Franck-Condon 重叠, 使分子更倾向于处于高振动量子态上, 由于 ATI 与 (2+2) REMPI 的差别是 ATI 过程超过电离线吸收的最后一个电子, 很有可能在吸收这个电子后与某个超过电离线的分子或离子激发态发生共振, 改变了振动布居。

前人研究了  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在强场下的光电子能谱<sup>[10-11]</sup>, 也发现了随光强增加谱线加宽现象和 ATI 电子振动布居反转现象, 但没有观察到振动能级的平移。然而, 随着光强的变化, 普通的 REMPI 电子振动布居变化很显著, 这在我们的实验中没有观察到。他们认为, 电子态的 ponderomotive shift 是光强的函数, 在特定光强下, 某一激发态发生平移, 与多光子吸收共振, 改变了振动布居。 $\text{NH}_3$  (2+2) REMPI 振动布居不变, 说明在我们实验的光强变化范围内, 不存在合适的激发态平移, 与多光子过程共振。另有证据表明<sup>[8]</sup>, 分子的电离过程与所用激光脉宽有重要关系, 在电子飞离电离区之前, 光场强度是否大幅改变对光电子的能量有重要影响, 以 1 ps 为界限, 脉宽大于和小于 1 ps 的激光脉冲所得光电子能谱有很大差异。 $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  实验中激光脉宽在几十皮秒到几纳秒, 其谱图与  $\text{NH}_3$  的差别也可能与脉宽有关。

目前, 人们对分子强场效应的研究主要集中在分子解离方面, 对电子如何从分子中脱离的

动力学过程还知之甚少,理论上缺少成型的解释,实验研究也只涉及  $H_2$  等小分子,  $NH_3$  的飞秒激光光电子能谱为电离动力学提供了新的信息。

### 3.3 苯的飞行时间质谱:

从  $NH_3$  的质谱和光电子能谱中发现了显著的飞秒强场效应,说明我们现有激光的强度可以进行强场效应的研究,于是我们进而对苯的光解离和电离过程进行了研究,飞秒激光的波长与  $NH_3$  实验相同。

前人用纳秒激光多光子电离得到的苯的质谱中,碎片离子峰占主要成分,几乎没有母分子离子峰,说明苯分子吸收光子后几乎全部解离,图5显示了苯的飞秒质谱图,谱中的最强峰是母分子离子峰,还显示含量很低的  $C_4H_4^+$ 。

纳秒与飞秒质谱为什么会产生如此大的差异?分子吸收多个光子最终产生碎片离子,在此过程中电离和解离两种过程相互竞争,激光脉冲的脉宽和强度直接影响两者间的竞争,纳秒和飞秒激光在脉宽和强度上的差别直接导致碎片化过程和离子产率的不同。分子吸收多个光子碎片化主要经过两种机理:解离-电离机理(DI)和电离-解离机理(ID):

解离-电离机理是:分子吸收光子跃迁

到高电子激发态,此态是解离态,分子可沿解离态势能面解离为中性碎片,如果激光脉冲所持续的时间充分长,在同一脉冲内,这些碎片可进一步吸收光子而电离产生碎片离子(或者继续解离)。当激光的脉宽大于中间解离激发态的寿命时,解离-电离过程易于发生,此时产生的离子主要是解离后的碎片离子,母分子离子很少。纳秒激光多光子电离属于解离-电离机理。

电离-解离机理是:分子吸收多个光子或发生解离,或发生电离,两个过程相互竞争。增加多光子电离的速率,使分子来不及解离就再吸收光子,泵浦到电离线以上发生电离,可以有效地抑制分子解离。电离后的分子离子可以再吸收光子,在离子激发态上发生解离。飞秒激光有利于电离-解离,可从两方面理解:①飞秒激光的光强很强。电离产率与光强有以下关系:  $P = \sigma I^n$ ,  $P$  为产率,  $\sigma$  为吸收截面,  $I$  为光强,  $n$  标志着电离是  $n$  光子电离过程,多光子电离的速率随光强指数增加,解离速率则主要取决于解离势能面的结构和解离态的寿命,在不考虑强光场对势能面的扭曲作用的情况下,解离速率几乎与光强无关,于是,当光强增加时,电离通道比解离通道更有优势。②飞秒激光脉冲宽度小于中间态寿命,即使分子能解离成中性碎片,这些碎片也无法进一步吸收光子而电离,从而在质谱谱图中无法反映出这一部分的解离产物。

Levis 和 DeWitt 也用飞秒激光对苯的解离电离进行了研究<sup>[4]</sup>,与我们不同的是,他们所用的激光波长为 780 nm,功率密度约为  $10^{13} \text{ W/cm}^2$ 。他们得到类似的实验结果,即飞秒质谱图中主要成分是母分子离子峰,所不同之处是,在他们的激光条件下,没有观测到  $C_4H_4^+$  碎片离子,质谱中只含有分子离子峰,波长和光强的差别都可能造成这一区别,对此问题的深入探讨需要进行改变波长和光强的实验。

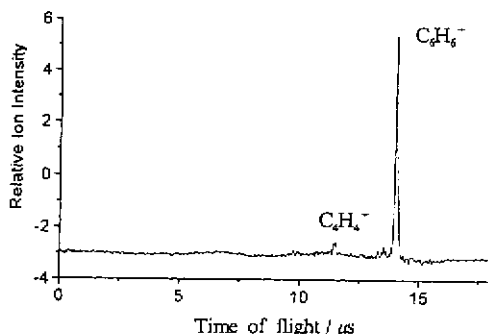


图5 苯分子 407.5 nm, 100 fs 激光下的质谱

Fig. 5 Mass spectrum of benzene using a femto laser pulse of 407.5 nm, and 100 fs

致谢: 本工作是在国家自然科学基金委, 中国科学院支持下完成的。解金春同时感谢香港求实基金。

### 参 考 文 献

- [1] Codling K, Frasinski L J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1993, **26**: 783
- [2] Sheehy B, DiMauro L F. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1996, **47**: 463
- [3] Giusti-Suzor A, Mies F H, DiMauro L F, et al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1995, **28**: 309
- [4] Levis R J, DeWitt M J. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 6493
- [5] Xu Jjun(许继君), Sha Guohe(沙国河), Han Denglong(韩登龙), Xie Jinchun(解金春), Zhang Cunhao(张存浩). *Science in China B (中国科学B)*, 1999, **29**: 135
- [6] Moore C E. Atomic Energy Levels, National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards, 35/V. III, 1971
- [7] Johnson B B, Kittrel C, Kelly P B, Kinsey J L. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 7743
- [8] Xie J, Jiang B, Zhang C H. *J. Opt. Soc. Am. B, Opt. Phys.*, 1986, **3**: 134
- [9] Jiang Bo(姜波), Xie Jinchun(解金春), Sha Guohe(沙国河), Zhang Chunhao(张存浩). *Chin. J. Phys. Chem.* (物理化学学报), 1989, **5**: 293
- [10] Yang B, Saeed M, DiMauro L F. *Phys. Rev. A*, 1991, **44**: R1458
- [11] Rottke H, Trump C, Sandner W. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1998, **31**: 1083

## Photoionization Dynamics in the Intense Femtosecond Laser Field by Analyzing Mass and Photoelectron Spectrum\*

Yang Song, Jiang Bo, Sha Guohe, Xu Dali, Lou Nanquan, Xie Jinchun\*\*

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

**Abstract** The photoionization dynamics of ammonia and benzene was studied by home-built femtosecond laser and TOF mass/photoelectron spectrometer. Beam intensities of  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> were used with laser pulse width of 100 fs and wavelength of 407.5 nm. In the PE spectra of NH<sub>3</sub>, three (2+2) REMPI and (2+2)+1 ATI, (2+2)+2 ATI were shown, within each peak a progression of stretching vibrations  $\nu_1$  were found. The vibrational distribution of ATI peaks are inverted compared to normal (2+2) REMPI. High laser power has also caused band broadening and shifting effect, which are given rise to by the ponderomotive potential of intense laser. Different from that of nanosecond, benzene photoionization using femtosecond laser has predominant molecular ion peak with very small percentage of fragments.

**Key words** Intense field, Femtosecond laser, Photoelectron spectrum

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.298330809).

\*\* To whom correspondence should be addressed, Email: xiejch@gingko.dlut.edu.cn