

Ne 原子 $2P_j$ 能级寿命的测定

周达君 程捷 李润华

(中山大学激光与光谱学研究所, 广州 510275)

提要 提出了一种测量原子高激发态能级寿命的简单方法, 该方法采用与能级寿命同数量级的光脉冲二步激励样品, 测量光电流信号与探针脉冲延时的关系, 在四能级模型基础上, 通过计算机模拟, 求得结果, 与其他方法所得结果一致。

关键词 二步激发, 光电流光谱, 双共振

原子能级寿命往往是实验工作中所需要的基本物理量^[1]。它可以由理论计算获得

$$\tau_f = \frac{1}{\sum_j A_{fj}}$$

其中 A_{fj} 为原子从能级 f 到 j 的自发跃迁系数。但由于原子周围的环境对其自身的影响, 实际的原子能级寿命需要作实验测定。只有从实验数据中, 排除外界的影响, 才能逐步逼近理论极限条件(即单个原子状态)下的真实数值。

实验工作对原子能级寿命的测定大多是采用荧光法, 即采用极短的光脉冲激发样品, 用快速光电器件接收并通过相应的显示仪器, 获得一个较长时间范围内的荧光衰变曲线, 然后再根据检测系统对光脉冲的响应函数拟合出荧光衰变曲线^[2]。或者采用与待测能级寿命相同数量级的脉冲去激发样品, 通过解卷积的办法扣除仪器响应函数, 最后得到真实的荧光曲线和能级寿命^[3]。实验中要努力克服光学测量中的背景, 特别是光学噪音干扰, 如果待测能级的荧光很弱或无法直接获得, 则测量无法进行。除上述方法外, 也有人采用时间相关光子计数法去测定原子能级寿命, 这是过去已有的所谓延时符合法 (delayed coincidence) 的改进, 同样是基于荧光探测的原理^[4,5]。

本文目前采用的双共振激发光电流光谱法测量 Ne 原子高激发态寿命, 可避免荧光探测的麻烦并可获得很高的灵敏度。我们采用与能级寿命同数量级的激光脉冲激发样品, 在分析参与跃迁的各能级的动力学过程的基础上, 得到了普遍情况下有关能级寿命的解。

1 理论分析

1.1 在空心阴极放电管中, 当一个电子从阴极发射后, 在向阳极运动的过程中, 由于碰撞和电离, 电子数目雪崩式增加。定义 α 为增值因子。在稳态放电的工作条件下, α 保持不变, 即

$$d\alpha = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial V}\right)_{n_i} \cdot \Delta V + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial n_i}\right)_{V, n_{j \neq i}} \cdot \Delta n_i = 0$$

其中 V 是空心阴极灯两端电压降, 通常 V 约为几百伏而 ΔV 为几百毫伏; n_i 是能级 i 上的原子布居数; Δn_i 是 n_i 偏移 n_i^0 的量, 是由于受激光照射而引起的。此式表明由于共振激发导致能级间原子的跃迁, 又由于不同能级的电离几率不同将导致光电流的变化, 这种变化通过限流电阻的作用, 反馈到放电管, 使放电管的端电压发生同步的变化, 最终达到维持稳定的放电电流的状态。实验中测定的信号就是管端电压的变化, 即反映了各能级布居数的变化情况, 所以

$$\Delta V = -\beta \sum_i a_i \cdot \Delta n_i \quad (1)$$

其中

$$\beta = (\partial \alpha / \partial V)_{n_i}^{-1}$$

$$a_i = (\partial \alpha / \partial n_i)_{V, n_j}$$

因为 V 的升高总引起电离几率的升高, 并且对所有的能态, a_i 随着能量的增加而增大, 所以 β 和 a_i 均取正值。

此外, 各能级的 Δn_i 满足的动态方程为

$$\frac{d(\Delta n_i)}{dt} = \sum_j \gamma_{ji} \cdot \Delta n_j - \sum_j (n_i - n_j) \cdot \sigma_{ij} \cdot I_{ij}(t) \quad (2)$$

其中 γ_{ji} 是无光照射时 $j \rightarrow i$ 的自发跃迁系数; $\sigma_{ij} (= \sigma_{ji})$ 是 $i \rightarrow j$ 跃迁的光学吸收截面; I_{ij} 是照射的光强。

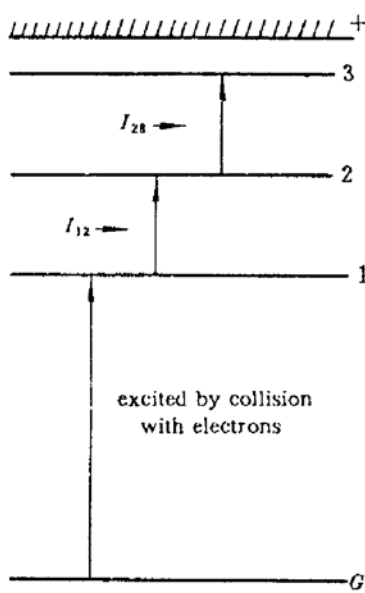


Fig. 1 Simplified four-level diagram of Ne

1.2 我们把需要测的原子能级及其相关的能级简化成为一个四能级系统, 如图 1 所示。图中 G 代表基态; 1 代表 $1S$ 能级系列; 2 代表 $2P$ 能级系列; 3 代表 $4d_1^i$ (或 $4S_1^m$ 能级); + 代表 Ne 原子电离限。

在一束与 $1S \rightarrow 2P$ 共振的激光脉冲的作用下, Ne 原子将产生共振跃迁。由于 $1S$ 和 $2P$ 能级的电离率不同, 将使 Ne 空心阴极管的放电阻抗发生变化, 获得单光束光电流信号。

在第一束共振激光脉冲作用后, 如果第二束激光脉冲与 $2P \rightarrow 4d_1^i$ (或 $4S_1^m$) 共振, 将产生一个增强的光电流信号, 这就是二步激发的双共振光电流光谱。

对于第一个跃迁过程, 其速率方程描述为

$$\frac{d(\Delta n_1)}{dt} = -\frac{\Delta n_1}{T_1} - (n_1 - n_2) \cdot \sigma_{12} \cdot I_{12}(t) \quad (3)$$

$$\frac{d(\Delta n_2)}{dt} = -\frac{\Delta n_2}{T_2} + (n_1 - n_2) \cdot \sigma_{12} \cdot I_{12}(t) \quad (4)$$

对于上面两式, 可以作一些合理的近似。首先, 由于能级 $1S$ 是 Ne 原子的亚稳态, 在稳定的放电条件下, 其布居数很大, 目前我们采用的放电管充气压力为 $399 \sim 931$ Pa, 极间电压为几百伏, 这时由于电子碰撞所激励的 Ne 原子大部分只集中在亚稳态 $1S$ 能级上, 此外, 当激励的光脉冲能量足够小, 以致于由激励所产生的布居数变化量 Δn_1 相对于 n_1 来说可以忽略, 则可以认为 $\Delta n_1/n_1 \approx 0$, 即 $n_1 = n_1^0$; 本工作中, 第一个激光脉冲能量只有 0.15 mJ, 可认为满足此条件^[1]。其次, 在实验中, 可容易地观测到, $1S - 2P - 4d_1^i$ 跃迁的光电流信号要比 $2P - 4d_1^i$ 的光电流信号

增强几十倍甚至上百倍,这表明处于 2P 态能级的布居数主要是来源于 1S - 2P 的光激发,换言之, $n_1 \gg n_2$ 和 $n_2^0 \approx 0$, 于是可得

$$\begin{aligned} \Delta n_2(t) &= e^{-t/T_2} \int_0^t I_{12}(t') \cdot e^{t'/T_2} \cdot dt' = \int_0^t \sigma_{12} \cdot I_{12}(t') e^{-(t-t')/T_2} \cdot dt' \\ &= \sigma_{12} \cdot I_{12}(t) \cdot e^{-t/T_2} \end{aligned} \quad (5)$$

经实验测定,可见激光的脉冲轮廓很好地遵从高斯函数分布^[6],所以式中光脉冲轮廓 $I_{12}(t)$ 取为时间的高斯函数

$$I_{12}(t) = I_0 \cdot e^{-a(t-t_0)^2}$$

其中 I_0 和 a 均为常数。于是得到 $\Delta n_2(t)$ 的理论曲线如图 2 所示。

在 1S - 2P 激发的基础上,继续用一个强度很弱,与 2P 能级到 $4d_1^{\prime}$ (或 $4S_1^{\prime\prime}$) 能级共振的第二光脉冲激发 Ne 原子,这第二个光脉冲强度约为第一个光脉冲的百分之一。由于 $I_{23}(t)$ 强度很小,又可以认为 $\Delta n_2(t)$ 不受 $I_{23}(t)$ 的影响,这个激发过程由以下方程表示

$$\frac{d(\Delta n_3)}{dt} = -\frac{\Delta n_3}{T_3} + n_2(t) \cdot \sigma_{23} \cdot I_{23}(t, \tau) \quad (6)$$

其中 τ 为 $I_{12}(t)$ 与 $I_{23}(t)$ 之间的延时。

以上分析已知 $n_2^0 \approx 0$, $\Delta n_2 \gg n_2^0$, 即上式中 $n_2(t)$ 可以用 $\Delta n_2(t)$ 代替。

此外,本工作还发现由于 $4d_1^{\prime}$ (或 $4S_1^{\prime\prime}$) 十分靠近电离限,只有 0.954 eV,任何一个可见区的光子能量(约为 2 eV)都大大超过这个数值并容易把这些能态上的粒子电离,加上放电管本身所发出的光和外界来的光照射,还有电子与原子的频繁碰撞,使得被激发跃迁到这些能态的原子只能作极短暂的停留,所以可以认为这些能态上的布居数为零^[6],所以有

$$\frac{d(\Delta n_3)}{dt} = \Delta n_2(t) \cdot \sigma_{23} \cdot I_{23}(t, \tau) \quad (7)$$

下面分二种情况具体讨论:

1) 当第二束激光脉宽很小以至可以被看作为一个 δ 函数时

$$\frac{d(\Delta n_3)}{dt} = \Delta n_2(t) \cdot I \cdot \sigma_{23} \cdot \delta(t, \tau)$$

即

$$\Delta n_3(t) = \Delta n_2(t) \cdot I \cdot \sigma_{23}$$

$$V(t, \tau) = \beta(a_1 \cdot \Delta n_1 + a_2 \cdot \Delta n_2 + a_3 \cdot \Delta n_3)$$

由于 1S, 2P 和 $4d_1^{\prime}$ (或 $4S_1^{\prime\prime}$) 能级的电离几率差别极大,以至造成双共振光电流光谱强度的极大增强;并且由于 $4d_1^{\prime}$ (或 $4S_1^{\prime\prime}$) 态特别接近电离限,所以可以认为: $a_3 \gg a_1, a_2$, 最后得到

$$V(t, \tau) = \beta a_3 \Delta n_3(t) = \beta a_3 \Delta n_2(t) I \sigma_{23}$$

这样,测得光电流信号 $V(t, \tau)$ 随 τ 变化的函数,就可通过(5)式用计算机拟合理论计算的 e^{-t/T_2} 曲线而获得 T_2 。

2) 在本工作中,两个激光脉冲来自同一台准分子泵浦的两台型号完全一样的染料激光器

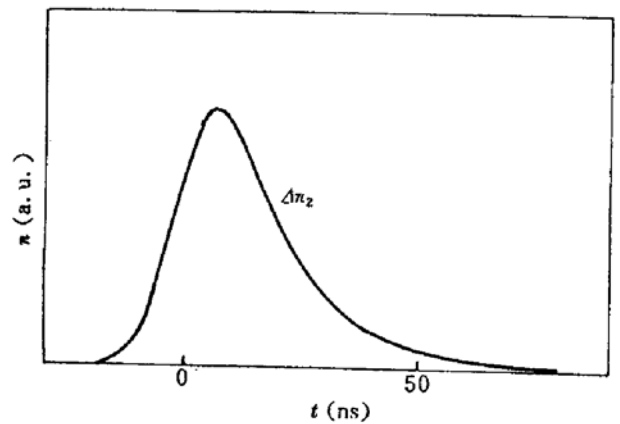


Fig. 2 Curve of $\Delta n_2(t) \sim t$

(德国 Lambda Physik 公司 FL2002 型), 所以, $I_{12}(t)$ 和 $I_{23}(t)$ 具有完全相同的高斯函数分布^[5], 只是后者比前者在时间尺度上附加了一个延时, 并且由于 $4d_1^r$ (或 $4S_1^r$) 能级上粒子寿命极短, 刚一达到即被电离掉, 这就相当于一个 $\delta(t)$ 函数与 $I_{23}(t, \tau)$ 一起作用:

$$\frac{d(\Delta n_3)}{dt} = \sigma_{23} \cdot \Delta n_2(t) \cdot I_{23}(t, \tau) \cdot \delta(t)$$

所以 $\Delta n_3(t, \tau) = \int \sigma_{23} \cdot I_{23}(t, \tau) \cdot \Delta n_2(t) \cdot \delta(t) \cdot dt = \sigma_{23} \cdot I_{23}(t, \tau) \cdot \Delta n_2(t)$

最后得到光电流信号

$$\begin{aligned} V(t, \tau) &= \beta(a_1 \cdot \Delta n_1 + a_2 \cdot \Delta n_2 + a_3 \cdot \Delta n_3) = \beta a_3 \cdot \Delta n_3(t, \tau) \\ &= \beta \cdot a_3 \cdot \sigma_{23} \cdot I_{23}(t, \tau) \cdot \Delta n_2(t) \end{aligned}$$

这样, 只要测出不同 τ 值下的 $V(t, \tau)$, 则可以通过计算机拟合得到 Δn_2 , 从而通过(5)式求得 $2P$ 态的 T_2 。

2 实验与结果

实验装置原则上与文献[1]是相同的, 区别在于两个光脉冲之间插入延迟线, 并且令其沿同一方向入射到放电管。其中第一激发光脉冲能量为 0.15 mJ, 第二激发光脉冲能量为 0.001 mJ, 两个光脉冲有相同的高斯轮廓及 16 ns 的脉冲宽度。放电管放电电流为 5 mA。我们首先测得在三种不同气压条件下 Ne 原子 $2P_6$ 能级的寿命, 结果列于表 1; 计算机拟合理论计算曲线如图 3。然后, 保持 399 Pa 的气压, 其他条件相同, 测得另外三个 Ne 原子 $2P_j$ 能级的寿命列于表 2 中; 计算机拟合如图 4。

3 讨 论

可以看到, 在不同的气压下, $2P_6$ 能级的寿命随气压的减少而增加, 并且逐渐逼近理论计算值, 这是符合客观规律的。因为高的气压意味着高的原子密度, 由此而引起更频繁的原子间的碰撞, 这将导致能级寿命的缩短。从图 3 中可以看到, 气压越高, 实验点与理论计算曲线偏离越大, 这说明 $2P_6$ 能级的 Δn_2 衰减得更快。所以, 在实验中, 应尽可能低的气压。从理论上说, 只要测出不同气压下的能级寿命, 从中找出气压与寿命的关系, 可以推算到零气压时(即理想极限独立原子)的真正能级寿命, 但实际上, 要实现极低气压下的测量会遇到很多困难。

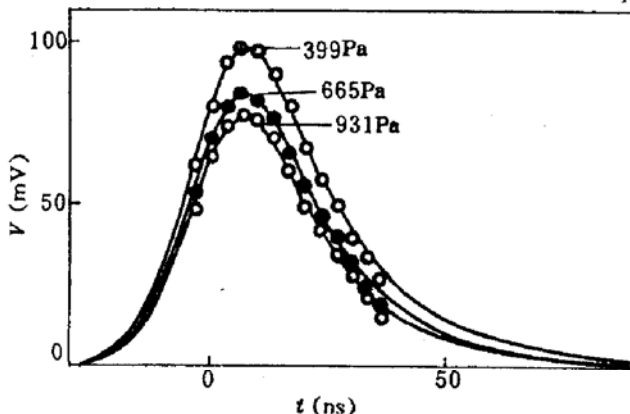


Fig. 3 OGS for $2P_6$ level of Ne at different pressures

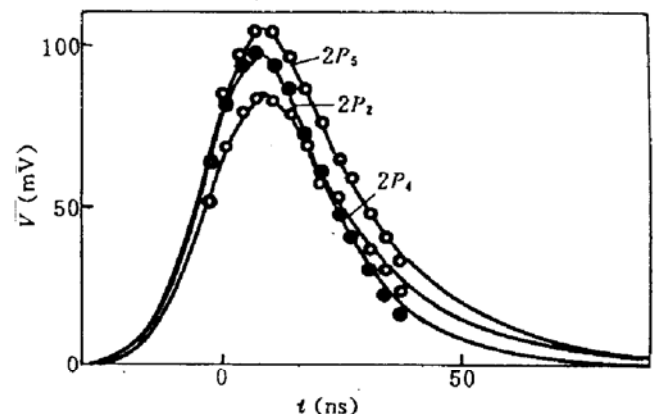


Fig. 4 OGS for $2P_j$ levels of Ne

Table 1 The lifetimes of $2P_6$ level of atomic neon at different gas pressures

Level		$2P_6(\lambda_1 = 614.306 \text{ nm}, \lambda_2 = 597.496 \text{ nm})$		
Gas pressure (Pa)		399	665	931
		OGS $V_{\max}(t)$ (mV)		
Lelay (m)	-1	62	54	50
	0	80	70	64
	1	94	80	74
	2	98	84	78
	3	96	82	76
	4	90	76	70
	5	80	66	60
	6	68	56	50
	7	58	46	42
	8	50	40	34
	9	40	32	28
	10	34	24	22
	11	26	18	14
Background (mV)		42	40	40
Lifetime (ns)		19.5	17.5	17.0

Table 2 Lifetimes of three $2P$ levels of atomic neon

Level 2	$2P_2$	$2P_4$	$2P_5$	
Level 1	$1S_3$	$1S_5$	$1S_5$	
λ_1 (nm)	616.359	594.483	597.553	
Level 3	$4S_1^m$	$4d_1^m$	$4d_1^m$	
λ_2 (nm)	596.782	617.529	614.250	
OGS $V_{\max}(t)$ (mV) (background subtracted)				
Delay (m)	-1	64	52	64
	0	82	68	84
	1	94	80	96
	2	98	84	104
	3	94	84	104
	4	86	78	96
	5	72	70	86
	6	60	60	76
	7	48	52	66
	8	40	40	58
	9	30	36	46
	10	22	30	40
	11	16	24	34
Background (mV)		40	50	54
Lifetime (ns)		15.0	21.0	22.0

我们还把各个 $2P_j$ 能级的自发跃迁系数和寿命列于表 3, 便于比较^[7]。

过去的测量结果,最好的误差也在 10%左右,在这个范围内,我们的测量结果与过去的工作是相吻合的。

最后,应该指出,能够用气体放电的方法产生的原子状态的物质种类是很多的。也就是说采用气体放电光电流光谱法测量原子能级寿命的方法能够较广泛地适用于多种材料,这也是本方法的一个很大的优点。

Table 3 The lifetimes and the spontaneous transition coefficients of $2P_j$ levels

Level	$2P_2 \quad g = 3$	$2P_4 \quad g = 5$	$2P_5 \quad g = 3$	$2P_6 \quad g = 5$
$A_{ji} (10^7 \text{ s}^{-1})$				
$1S_2 \quad g = 9$	2.32	2.33	2.17	1.74
$1S_3 \quad g = 3$	1.46		2.49	
$1S_4 \quad g = 9$	0.561	1.81	0.067	0.416
$1S_5 \quad g = 15$	1.15	1.13	0.351	2.82
A_{tot}	5.31	5.23	5.02	5.07
Lifetime (ns)	18.8	19.1	19.9	19.7

参 考 文 献

- 1 周达君, 谢汉伟, 余振新. Ne 原子双光子吸收截面的实验测定. 中山大学学报, 1991, 30: 34
- 2 陈文驹, 林美荣, 姜宏丽. 用解卷积方法测量亚毫微秒荧光寿命. 光学学报, 1985, 5: 904
- 3 鲍振川, 潘永乐, 丁良恩 等. 双光子激发钠分子荧光寿命的测量. 光学学报, 1991, 11: 781
- 4 G. Baumgartner *et al.*. Time spectroscopy in the $A_1 \Sigma^+$ states of Li_2 and Na_2 lifetimes and electronic dipole moment of the $A-X$ transition. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 107: 13
- 5 Jules Z. Klose. Atomic lifetimes in neon. *Phys. Rev.*, 1966, 141: 181
- 6 周达君, 程 捷, 李润华. 双光子吸收法测量激光脉宽. (待发表)
- 7 A. Ben-Amar *et al.*. Pulsed resonant optogalvanic effect in neon discharge. *J. Appl. Phys.*, 1983, 54: 3688

Determination of Lifetimes of $2P_j$ Levels of Ne

Zhou Dajun Chen Je Li Runhua

(Institute of Laser and Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract A simple method to determine the lifetimes of excited states of atoms by two-step excitation with long laser pulses is presented. Based on a four-level model, the lifetimes are obtained by computer-aided analog between experimental results and theoretically calculated curves, and in agreement with those obtained by other methods.

Key words two-step excitation, optogalvanic spectroscopy, double resonant