

钠氩混合物电离后原子发射光谱的时间分辨特性

胡墅^{1*}, 盖宝栋¹, 李琛², 娄茗淇³, 刘栋¹, 郭敬为^{1**}

¹中国科学院大连化学物理研究所化学激光重点实验室, 辽宁 大连 116023;

²中国科学院重大科技任务局, 北京 100864;

³大连理工大学物理学院, 辽宁 大连 116023

摘要 研究钠氩(Na-Ar)混合物电离后产生的原子发射光谱的时间分辨特性。氩 763.5 nm 光谱强度随时间演变出现 2 个峰, 第 1 个峰的衰减时间为(33.3±2.3) ns, 激发态钠通过碰撞传能[(时间常数为(15.2±0.8) ns)]将氩激发到 2p₆ 能级, 再由该能级的粒子快速辐射形成第 1 个峰; 第 2 个峰由氩离子与电子复合产生, 其衰减过程包括快过程[(0.24±0.03) μs]和慢过程[(3.98±1.03) μs]。利用电子浓度随时间的演变关系分析了复合过程对衰减时间的影响机理, 获得了电子浓度、电子温度随时间的演变关系。利用时间分辨光谱解释了钠双线辐射加宽差异的假象, 其成因是 Stark 加宽后的氩 588.9 nm 谱线叠加在钠 D₂ 线上以及钠双线的自吸收。复合后, 激发态氩原子的能级间隔较小, 经过级联弛豫后, 2p₆ 能级粒子数的积累时间比钠 3P 能级更短, 氩原子发射谱线的持续时间明显短于钠原子。

关键词 激光器; 准分子激光; 碱金属蒸气; Stark 加宽; 荧光寿命; 自吸收; 时间分辨原子发射光谱

中图分类号 TN248.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0901002

Time-Resolved Characteristics of Atomic Emission Spectrum in Sodium-Argon Mixture after Ionization

Hu Shu^{1*}, Gai Baodong¹, Li Chen², Lou Mingqi³, Liu Dong¹, Guo Jingwei^{1**}

¹Key Laboratory of Chemical Lasers, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, China;

²Bureau of Major R & D Programs, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China;

³School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116023, China

Abstract Herein, the atomic emission spectrum of a sodium-argon mixture is obtained after ionization, and its time-resolved characteristics are experimentally studied. When observing the time-resolved evolution of argon spectral intensity at 763.5 nm, two peaks appear. The first peak with a decay time of (33.3±2.3) ns is observed via the fast radiation of particles at argon 2p₆ state, which excited through collisional energy transfer from the excited sodium atom [time constant is (15.2±0.8) ns]. Following the recombination of argon ions and electrons, the second peak is observed; this peak's decay process contains both a fast [(0.24±0.03) μs] and a slow [(3.98±1.03) μs] steps. Using the evolution relationship of electron density with time, the mechanism for decay time, which is impacted by the recombination process, is analyzed. The evolution relationships of electron density and electron temperature with time are obtained. The time-resolved atomic emission spectrum can experimentally explain the unusual phenomenon of the obviously different broadening between the D₁ and D₂ lines of the sodium spectra; these reasons are the spectral line of argon at 588.9 nm overlaying the sodium D₂ line (589.0 nm) after Stark broadening and the self-absorption on two D lines of the sodium. Because the energy level splitting is small for the excited argon atom after recombination, the particle population accumulated on the 2p₆ state via cascade relaxation takes a shorter time than that on the sodium 3P state, and the duration of the argon atom emission spectrum is obviously shorter than that of the sodium atom.

收稿日期: 2019-03-28; 修回日期: 2019-04-17; 录用日期: 2019-04-22

基金项目: 国家自然科学基金(61505210)、大连市青年科技之星项目(2018RQ02)、大连化物所创新研究基金(DICP I201931)、中科院化学激光重点实验室创新课题基金(KLCL2018N10)

* E-mail: hushu@dicp.ac.cn; ** E-mail: jingweigu@dicp.ac.cn

Key words lasers; excimer lasers; alkali metal vapor; Stark broadening; fluorescence lifetime; self-absorption; time-resolved atomic emission spectrum

OCIS codes 140.2180; 140.1340; 020.6580; 140.3440

1 引 言

碱金属激光器具有增益系数高、易于流动散热、光束质量好等优点,具有输出高能激光的潜力^[1-3]。随着碱金属激光器的增益池从静态池^[4-5]发展为可实现气体循环流动的结构^[6],其输出激光功率得到大幅提升,但是,在超音速或亚音速循环流动模式下,缓冲气体压力极大,且抽运光的功率规模不断提升,激光器长时间运转导致碱金属激光器中的电离现象较明显,引起了研究人员的广泛关注。

以色列本古里安大学建立了流动的二极管抽运碱金属激光器(DPAL)的计算流体动力学(CFD)模型,模拟结果表明,强抽运情况下电离对亚音速 DPAL 的工作产生明显影响^[7]。国防科技大学利用光电流方法测量了铷 DPAL 在脉冲和连续运行模式下增益介质的电离度^[8],相比于 DPAL,准分子宽带抽运碱金属激光器(XPAL)的优点在于其可以通过准分子对二极管抽运光的宽带吸收,避免抽运光线宽与原子吸收谱线匹配方面存在问题^[9],但是 XPAL 尚未实现连续工作,只能在脉冲工作方式下输出激光。同时,准分子对抽运光吸收相对较弱,而碱金属 D 线激光较强,为了保证速率平衡,必须采用极大功率密度的抽运光激发准分子,且 XPAL 中的电离问题比 DPAL 更严重。美国空军学院的研究人员计算了 DPAL 和 XPAL 中的光电离速率^[10]。浙江大学的研究人员从理论上比较了 XPAL 在超音速与亚音速水平气体流动下的输出特性,发现产生的等离子体场中以 Cs_2^+ 为主^[11]。美国密歇根大学利用第一定律球形等离子体动力学模型研究了电离产生的电子对 DPAL 和 XPAL 的影响^[12]。

基于钠的 XPAL 可以直接实现钠 D 线激光输出,能够精确对准大气层中的钠原子吸收线,可以用来激发钠导星,但在原理上很难建立基于钠的 DPAL,这也使该研究具有更强的吸引力。目前,振对 XPAL 激光体系电离后产生的原子发射光谱时间分辨特性的研究较少,而该实验工作可以深入揭示碱金属激光体系电离与复合机制。

本文主要针对 Na-Ar 体系下 XPAL 在极端强抽运条件下的电离开展实验研究,采用时间分辨光

谱探测技术获得氩原子 763.5 nm 发射光谱的动态变化过程,并对光谱衰减曲线进行分析,归属不同衰减阶段对应的能级辐射机理,揭示 Na-Ar 体系受电离和复合过程作用的演变情况,获得电子浓度和电子温度随时间的变化情况,得到两个参数分别与衰减时间的关系。同时,利用时间分辨光谱研究钠双线加宽差异的原因,分析钠双线和氩 763.5 nm 谱线在持续时间内的差异。

2 实验装置

采用时间分辨荧光光谱探测技术观察电离以及复合过程对 Na-Ar 体系的影响,图 1 为测量时间分辨原子发射谱线的实验装置示意图。

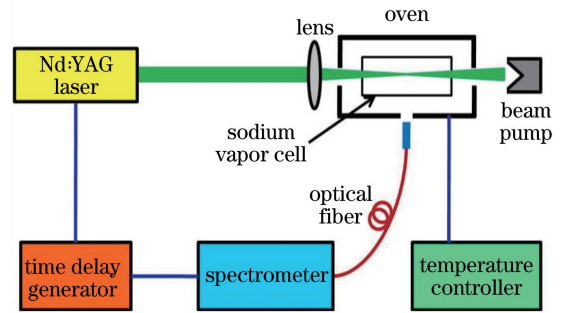


图 1 测量时间分辨原子发射谱线的实验装置示意图
Fig. 1 Schematic of experimental setup for measuring time-resolved atomic emission spectrum

实验采用 Nd:YAG 激光器(PRO-290-30EH, Spectra-Physics 公司,美国)倍频输出的 532 nm 激光,其脉宽约为 10 ns(FWHM),重复频率为 5 Hz。Na-Ar 准分子的蓝翼吸收伴峰的中心波长为 555 nm^[13],由于本实验所使用的染料激光器在该波长的最大输出能量低于 20 mJ,难以模拟极端强抽运条件下的电离,因此,采用有利于电离研究的位于 Na-Ar 准分子蓝翼吸收伴峰远端的 532 nm 激光。

抽运激光被聚焦到钠池中心,透镜焦距为 150 mm,单脉冲能量为 54.6 mJ,焦点附近的峰值功率密度为 310 MW/cm²,钠池长度为 10 cm,直径为 2.5 cm,在常温下充入氩气至压强达到 80 kPa。采用加热炉控制钠池的加热温度,其侧面观察窗口用于将荧光通过光纤耦合进光谱仪(FHR1000, HORIBA JOBINYVON 公司,日本)进行探测,通过时间延迟器(DG645, Stanford Research System

公司,美国)实现 Nd:YAG 激光器与光谱仪增强电荷耦合器件 (ICCD) 探测器同步触发,再利用光谱仪 ICCD 探测器延时启动控制,在一定曝光时间内依次记录原子发射谱线的强度,最终完成对整个电离产生的原子发射光谱衰减曲线的记录。

3 实验结果与讨论

3.1 氩原子的时间分辨光谱

原子发射光谱随时间的变化可以用于深入揭示 Na-Ar 体系受电离和复合过程作用的演变。ICCD 探测信号的时间门宽越窄,测量的时间精度越高,但信噪比会变差;如果时间门宽较宽,信噪比将明显改善,但无法保证测量的时间精度,无法获得部分演变过程的细节。由于钠原子的浓度较低,将钠池加热到 573 K 时,钠蒸气的原子浓度要低于氩原子浓度 5 个数量级,因此,如果时间门宽较窄,即使是钠原子发射谱线中强度最大的钠双线信号,其信噪比也比较差,无法清晰地展示演变过程,而氩原子浓度较

高,其发射光谱中较强的 763.5 nm 谱线可以保证探测时间精度,揭示演变规律。

图 2 所示为不同延时下的氩原子发射谱线 (763.5 nm),该谱线的上能级为 4P 能级中的 $2p_6$ ($106237.55 \text{ cm}^{-1}$),下能级为 4S 能级中的 $1s_5$ (93143.76 cm^{-1}),将 532 nm 激光的出现时间作为时间起点,时间门宽为 6 ns,当延时为 18 ns 时,没有探测到信号,光谱中显示光谱仪的基线;当延时为 24 ns 时,开始出现氩原子的发射谱线,基线也开始上升,说明此时存在连续的背景辐射,等离子体已经产生;当延时为 30 ns 时,谱线加宽不明显,但连续背景辐射较强,在靠近 763.5 nm 谱线附近出现一定的自吸收;当延时为 90 ns 时,谱线加宽明显,说明等离子体的加热作用得到体现,Stark 加宽和频移现象明显,并伴随有自吸收;当延时为 217 ns 时,连续背景辐射减弱,但是等离子体中电子温度仍然较高,因此 Stark 加宽仍然明显;当延时为 1117 ns 时,连续背景辐射已经完全消失,Stark 加宽也明显减

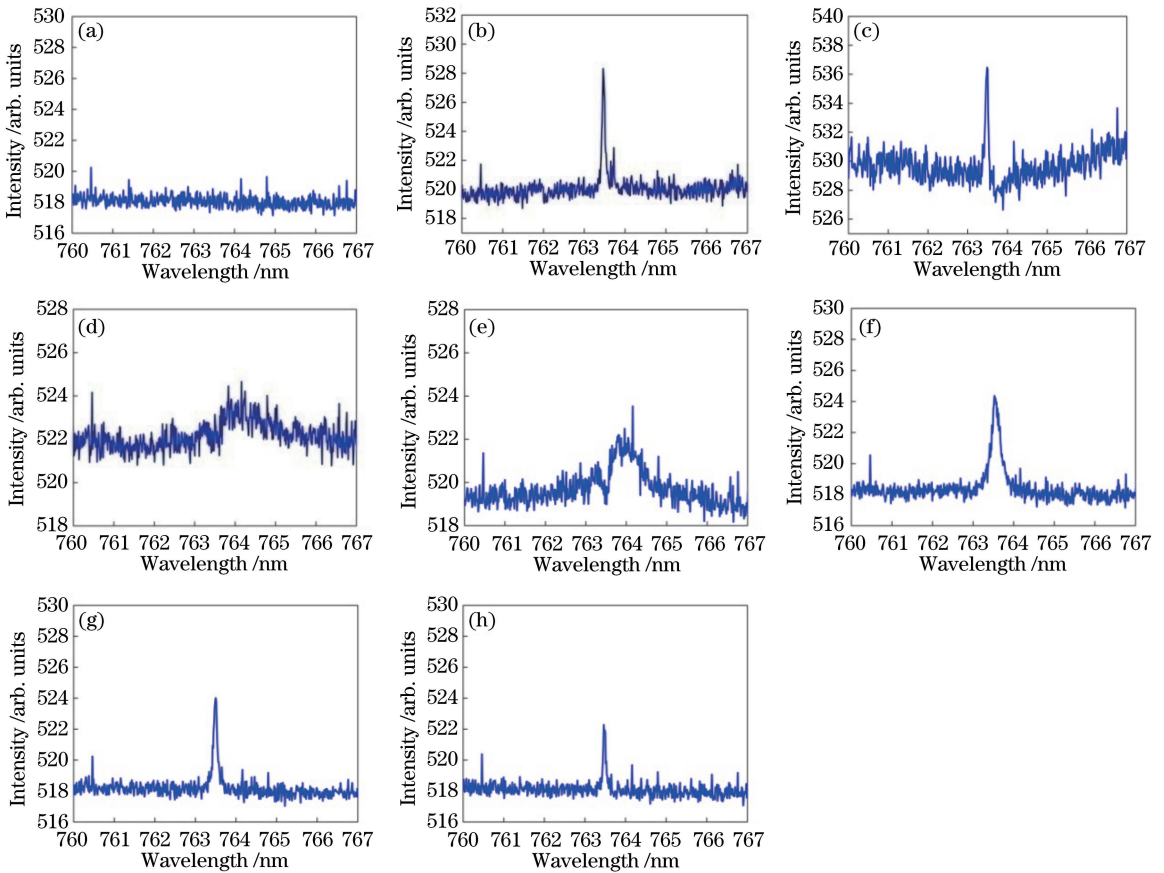


图 2 不同延时下的 763.5 nm 氩原子发射光谱。

(a) 18 ns; (b) 24 ns; (c) 30 ns; (d) 90 ns; (e) 217 ns; (f) 1117 ns; (g) 4317 ns; (h) 10317 ns

Fig. 2 Argon atomic emission spectra at 763.5 nm with different delay time. (a) 18 ns; (b) 24 ns;

(c) 30 ns; (d) 90 ns; (e) 217 ns; (f) 1117 ns; (g) 4317 ns; (h) 10317 ns

小,说明电子温度已明显下降,同时自吸收现象已经停止;当延时为 4317 ns 时,Stark 加宽已经较小,原子发射谱线衰减得较慢;当延时为 10317 ns 时,仍然可以探测到原子发射谱线。

氩原子谱线强度的衰减情况如图 3(a)所示,谱线强度在较短时间内达到最大值,然后迅速下降,随后下降缓慢,延时 25 μs 后,仍然可以探测到谱线,且谱线强度的衰减并不符合单 e 指数拟合,说明经过电离和复合过程后,763.5 nm 谱线上能级 $2p_6$ 能态的粒子数可能会在较长时间内得到持续补充,可能由多个更高能级经过辐射通道或碰撞弛豫通道到达 $2p_6$ 能态;图 3(b)给出了 20~100 ns 时间内氩 763.5 nm 谱线强度的变化情况,氩原子谱线强度出现双峰,说明电离与复合过程需要持续一定的时间,谱线出现不久,强度迅速上升后又开始下降,该过程

体现了图 2(b)、(c)的谱线变化情况,钠原子电离后产生的电子在撞击氩原子的过程中,氩原子有可能直接被电离,也有可能布居到其激发态,部分直接激发到 $2p_6$ 能级的氩原子,随后自发辐射到 $1s_5$ 能级,因此,产生 763.5 nm 谱线的时间较短,形成第 1 个峰;之后谱线强度又明显上升,直到延迟 70 ns 后才开始逐渐衰减,该过程体现了图 2(d)、(e)的谱线变化情况。从实验结果来看,等离子体中电子温度较高,导致出现 Stark 效应,谱线的 Stark 加宽明显,信号强度增强,从而形成第 2 个峰。而从动力学层面推测,Na-Ar 体系中由钠原子多光子电离诱导引发氩原子电离,形成等离子体,而氩离子经过复合后再次产生 763.5 nm 谱线需要一定的时间,因此第 2 个峰的出现时间较晚。图 3(c)、(d)所示的结果验证了上述推测。

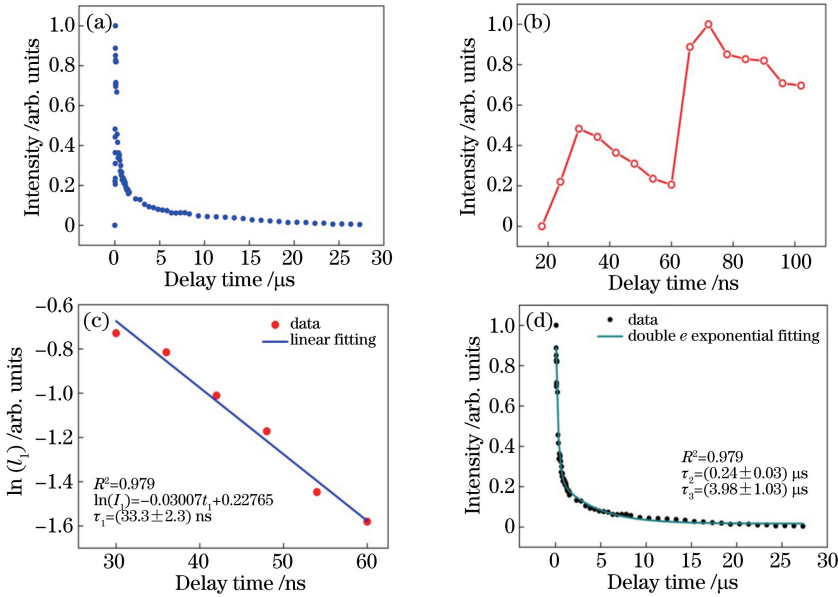


图 3 不同延时下的 763.5 nm 氩原子发射光谱变化曲线。(a) 763.5 nm 谱线强度;(b) 20~100 ns 范围内的衰减曲线;(c) 30~60 ns 时间范围内的荧光曲线线性拟合;(d) 超过 70 ns 时的荧光曲线双 e 指数拟合

Fig. 3 Variation curves of argon atomic emission spectra at 763.5 nm with different delay time. (a) Spectral line intensity at 763.5 nm; (b) decay curve in 20-100 ns; (c) linear fitting of fluorescence curve in range of 30-60 ns; (d) double e -exponential fitting of fluorescence curve after 70 ns

对图 3(b)中第 1 个峰的衰减曲线(延迟时间为 30~60 ns)取对数后进行线性拟合,得到如图 3(c)所示的结果, I_1 为信号强度, R^2 为加权残值,则衰减时间 τ_1 为 (33.3 ± 2.3) ns,略大于 $2p_6 \rightarrow 1s_5$ 能级的自发辐射寿命(27~29 ns)^[14]。 $2p_6$ 能级并非瞬时产生的,而是通过氩原子与激发态的钠原子碰撞产生的,因此,将荧光衰减曲线与标准的自发辐射寿命衰减曲线进行解卷积,可以获得氩原子与激发态钠原子碰撞传能产生 $2p_6$ 能态的时间常数[(15.2 \pm

0.8) ns],考虑到氩原子的浓度为 $1.94 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,因此,相应的能量传递速率常数为 $(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。该结果证实了图 3(b)中第 1 个峰是由氩原子的直接自发辐射产生的。

对图 3(b)中第 2 个峰的衰减曲线(延迟时间为 66 ns~27 μs)进行双 e 指数拟合,得到衰减时间 τ_2 为 (0.24 ± 0.03) μs , τ_3 为 (3.98 ± 1.03) μs ,可以粗略地认为衰减过程包含一个快过程和一个慢过程。对 3.2 节的电子浓度随时间的演变规律进行分析,结

果如图 4 所示。可以认为电子浓度和离子密度基本一致,减少的电子主要和离子进行复合,产生了大量高激发态氙原子,由于初始的电子浓度明显高于钠原子蒸气的浓度,因此大部分离子为氙离子(计算时忽略钠离子)。氙原子从高激发态到 $2p_6$ 能级的碰撞弛豫过程以及光辐射过程的持续时间为纳秒量级,而复合过程的持续时间比较长,会对图 3(b)中第 2 个峰的衰减时间产生直接影响。

电子浓度的减少速率等于复合后产生高激发态氙原子浓度的增长速率,当延时为 $117\sim 600$ ns 时,电子浓度的下降速率非常大,说明复合进程产生了大量高激发态氙原子。复合过程比较复杂,这里仅进行定性说明,氙原子 $5P$ 能级到基态 $4S$ 能级的辐射寿命为 $100\sim 140$ ns, $5S$ 和 $3D$ 能级分别到基态 $4S$ 能级的辐射寿命为 50 ns 左右^[15], $5P$ 能级的能量传递速率常数为 $(1.2\sim 5.6)\times 10^{-10}$ $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$,氙原子浓度为 1.94×10^{19} cm^{-3} ,弛豫时间为 $0.09\sim 0.43$ ns。因此,氙原子从高激发态到 $2p_6$ 能级的碰撞弛豫过程持续时间较短,对 τ_2 的影响可以忽略,而高激发态可以通过多个自发辐射通道到达 $2p_6$ 能级。不考虑级联辐射,直接辐射到 $2p_6$ 能级的时间系数差别较大,其中 $5S$ 能级中的 $2s_5$ 自发辐射到 $2p_6$ 的时间为 $0.29\ \mu\text{s}$, $3D$ 能级中的 $3s_1$ 自发辐射到 $2p_6$ 的时间为 $0.24\ \mu\text{s}$ ^[16]。推测这两个辐射过程对 τ_2 的影响较明显,导致该过程相对较快,衰减时间为 $(0.24\pm 0.03)\ \mu\text{s}$ 。当延时大于 600 ns 时,电子浓度在较长时间内的下降速率较小,复合过程持续进行, $2p_6$ 能级上的粒子数得到持续补充,慢过程的衰减时间为 $(3.98\pm 1.03)\ \mu\text{s}$ 。

3.2 电子浓度与电子温度的时间演变

利用氙原子发射谱线获得等离子体中的电子浓度与电子温度随时间的演变情况,为了避免等离子体信号的干扰,提高谱线的信噪比,将时间门宽设置为 50 ns,延时间隔为 100 ns。采用 Stark 加宽法计算等离子体中的电子浓度^[17],公式为

$$N_e = \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{2\omega} \times 10^{16}, \quad (1)$$

式中: N_e 为电子浓度; $\Delta\lambda_{1/2}$ 为谱线的 Stark 加宽; ω 为电子碰撞系数,相应参数为 4.80×10^{-3} nm ^[18]。拟合后的电子浓度随时间的演变如图 4 所示,电子浓度与电离复合过程的演变时间 τ (延迟时间) 之间的关系为 $N_e \propto \tau^{-0.95\pm 0.01}$,加权残值 $R^2 = 0.996$ 。从图 4 可以看出,拟合结果与实验数值符合得非常好。当延时为 117 ns 时,电子浓度达到 $1.84\times$

10^{18} cm^{-3} ,随后电子浓度迅速下降,电子与氙离子、钠离子进行复合,消耗了等离子体中的大量电子;当延时为 617 ns 时,电子浓度为 4.13×10^{17} cm^{-3} ,并开始缓慢下降。

加热后钠原子浓度在 10^{14} cm^{-3} 量级,而实验获得的电子浓度高于 10^{17} cm^{-3} 量级,3.1 节提到钠原子电离引发氙原子电离,焦点附近的大部分钠原子都发生多光子电离,产生的电子在等离子体中离子和激光光场的作用下加速,随后碰撞氙原子,引发电离,继续产生的电子又引发了其他氙原子的雪崩电离,因此,绝大部分的电子都由氙原子贡献,钠原子的电离对氙原子的电离起到了诱导作用。

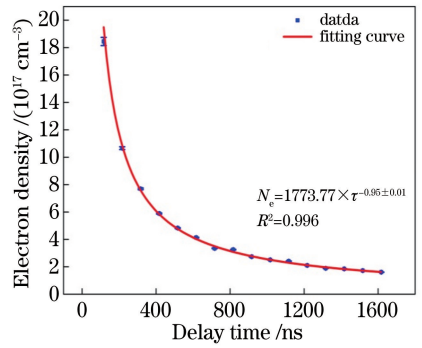


图 4 电子浓度随延迟时间的演变

Fig. 4 Evolution of electron density with delay time

假设电离产生的等离子体处于局部热力学平衡状态(LTE),电子温度采用玻尔兹曼双线法计算^[19],则有

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = -\frac{1}{K_B T_e} (E_2 - E_1), \quad (2)$$

式中: $y_1 = I_1 \lambda_1 / (g_1 A_1)$, $y_2 = I_2 \lambda_2 / (g_2 A_2)$; I_1 、 I_2 分别为测得的 763.5 nm 和 738.4 nm 原子谱线的强度; λ_1 、 λ_2 分别为 763.5 nm 和 738.4 nm 原子谱线的波长; g_1 、 g_2 分别为 763.5 nm 和 738.4 nm 上能级的统计权重; A_1 、 A_2 分别为 763.5 nm 和 738.4 nm 自发跃迁概率; K_B 为玻尔兹曼常数; T_e 为电子温度(等离子体温度); E_1 、 E_2 分别为 763.5 nm 和 738.4 nm 谱线上能级的激发能。

实验采用强度较大的氙 763.5 nm 谱线和氙 738.4 nm 谱线获得电子温度。对双线法计算得到的电子温度进行拟合,结果如图 5 所示。电子温度随时间的延长而逐渐下降,其与延迟时间之间的关系为 $T_e \propto \tau^{-0.75\pm 0.02}$, $R^2 = 0.988$ 。

等离子体达到 LTE^[19],电子浓度需要满足

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T_e^{1/2} (\Delta E)^3, \quad (3)$$

式中: N_e 为电子浓度(cm^{-3}); T_e 为电子温度(K);

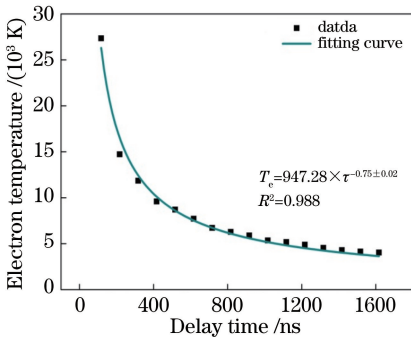


图 5 电子温度随延迟时间的演变

Fig. 5 Evolution of electron temperature with delay time

ΔE 为谱线的最大能级差(eV)。

如图 5 所示:当延时为 117 ns 时,电子温度达到 27344 K;当延时为 1617 ns 时,电子温度为 4040 K, T_e 选择初始时刻估测值约 30000 K,所选用的 738.4 nm 和 763.5 nm 谱线的上、下能级之差分别为 1.68 eV (13539 cm^{-1}) 和 1.62 eV (13094 cm^{-1});当 $\Delta E = 1.68 \text{ eV}$ 时,计算得到的最低电子浓度为 $1.31 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,图 4 中获得的电子浓度远高于该最小值,因此,等离子体满足 LTE 的条件。

3.3 钠 D₁ 线与 D₂ 线的加宽

Na-Ar 准分子体系产生电离后,钠 D₂ 线与 D₁ 线光谱加宽具有明显差异,加宽值都为谱线的半峰全宽(FWHM),钠池被加热到 573 K,抽运强度为 439 MW/cm^2 时,钠 D₁ 线、D₂ 线加宽分别为 0.304 nm 和 0.432 nm,两者相差 0.128 nm,如图 6 所示。谱线加宽主要包括多普勒加宽、碰撞加宽、Stark 加宽、仪器加宽、自加宽等。钠 D₁ 线、D₂ 线的多普勒加宽约为 0.008 nm,差别可以忽略;在碱金属体系中,同一种缓冲气体对碱金属 D 线的碰撞加宽的差别非常小^[20],在 475 K 温度下,氩原子对钠 D₁ 线、D₂ 线的碰撞加宽分别为 0.11, 0.09 MHz/Pa^[21],常温下 80 kPa 的氩气在 573 K 下的压强为 152 kPa,对 D₁ 线、D₂ 线的加宽大约为 0.019 nm 和 0.016 nm,差别极小,可以忽略;Stark 加宽是由等离子体中的电子、离子以及跃迁粒子间的相互碰撞引起的,碰撞过程对粒子并不存在选择性,即钠双线的 Stark 加宽无差别;在 300 K 下,钠原子 D₁ 线、D₂ 线的自加宽分别为 12.00, 20.26 MHz/Pa^[22],随着温度的上升,自加宽增加,但是增加幅度有限,而在 573 K 下,钠蒸气的原子浓度极低,饱和蒸气压为 2.13 Pa,因此双线的自加宽差异完全可以忽略。上述几种加宽幅值均较小,可以忽略,至于仪器加宽,先利用汞灯进行标定,再经过

反卷积去掉仪器加宽,就可以获得 D₁ 线、D₂ 线的加宽分别为 0.254, 0.356 nm,差异约为 0.1 nm。

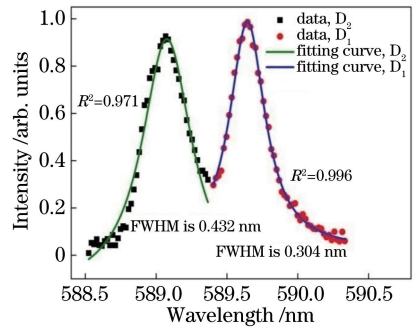


图 6 Na-Ar 混合物电离后钠 D₁ 线、D₂ 线的原子发射光谱

Fig. 6 Sodium atomic emission spectra of D₁ and

D₂ lines after ionization of Na-Ar mixture

基于 Na-C₂H₆ 准分子体系的 XPAL 实验研究发现,钠 D₂ 线放大自发辐射(ASE)信号强度远强于钠 D₁ 线^[23-24]。粒子数反转关系为

$$\Delta N = N_u - (g_u/g_l)N_l, \quad (4)$$

式中: ΔN 为反转粒子数; N_u 、 N_l 分别为激光上能级和下能级粒子数; g_u 、 g_l 分别为 2 个能级的简并度。钠 D₁ 线激光仅需要保证 $3^2P_{1/2}$ 能级粒子数大于 $3^2S_{1/2}$ 能级粒子数,而钠 D₂ 线激光需要保证 $3^2P_{3/2}$ 能级粒子数至少 2 倍于 $3^2S_{1/2}$ 能级粒子数,而实验结果与理论分析相矛盾。美国伊利诺伊大学的研究人员在实验中发现,钠 D₁ 线与钠 D₂ 线可同时输出激光,但是钠 D₂ 线激光强度几乎是钠 D₁ 线的 2 倍。分析认为,由于 $3^2P_{3/2}$ 能级直接由 Na-Xe 解离补充,而 $3^2P_{3/2}$ 能级到 $3^2S_{1/2}$ 能级的受激辐射影响钠 $3^2P_{3/2}$ 、 $3^2P_{1/2}$ 能级之间精细结构的混合速率,进而导致钠 D₁ 线激光通道间接受到抑制^[25]。钠 D₁ 线和钠 D₂ 线在辐射通道方面存在差异,但具体表现在原子碰撞加宽上的差异并不明显,且经过洛伦兹拟合后,钠 D₁ 线、D₂ 线的方差分别为 0.996、0.971,似乎 D₂ 线的加宽更异常。

利用时间分辨原子发射光谱观察电离的动态演变,从而解释影响钠双线展宽差异的原因。电离后的原子发射光谱和离子辐射光谱不仅存在时间分布,还存在空间分布,适当微调探测位置,当 ICCD 的触发时间比激光脉冲延迟 17 ns,时间门宽为 100 μs 时,可以清晰地发现,在电离后辐射的一系列氩原子谱线中,氩 588.9 nm 谱线与钠 D₂ 线(589.0 nm)叠加在一起,如图 7 所示,这是导致钠 D₂ 线异常加宽的主要原因,同时可以观测到离子辐射产生了较强的连续背景辐射。

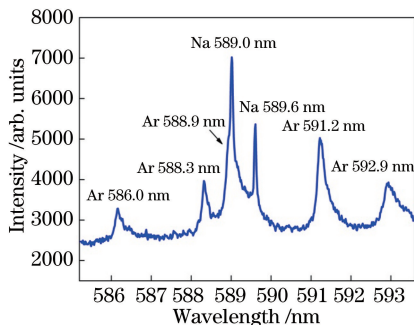


图 7 Na-Ar 混合物中的原子发射光谱
Fig. 7 Atomic emission spectrum in Na-Ar mixture

3.4 原子发射光谱中的自吸收

在图 7 中,氩 588.9 nm 谱线与钠 D₂ 线叠加在一起,虽然造成了钠双线加宽异常的假象,但是钠 D₂ 线的强度明显高于 D₁ 线,这与图 6 中钠双线的强度关系不一致。实际上,钠双线的自吸收也是导

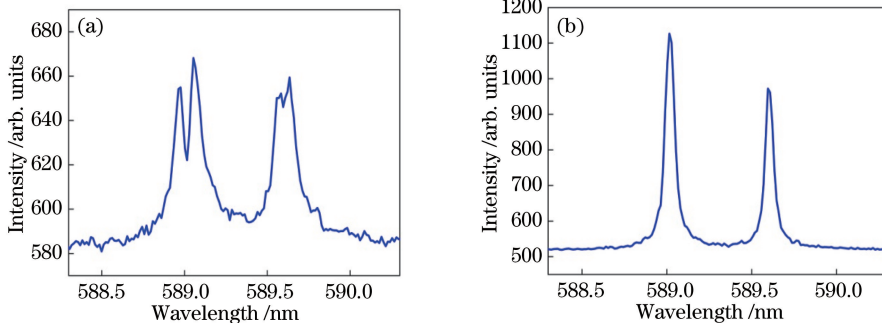


图 8 钠原子发射光谱。(a)自吸收;(b)无自吸收
Fig. 8 Sodium atomic emission spectra. (a) With self-absorption; (b) without self-absorption

电离后原子发射光谱中钠双线辐射加宽差异的假象来源于氩原子 588.9 nm 在钠 D₂ 线上的叠加以及钠双线的自吸收现象,这些细节在时间分辨光谱中才能更清晰地展现,在较长曝光时间下采集的光谱是这些细节的叠加,所得结果严重影响对谱线真实加宽的判断。电离后产生的离子和电子还会进行复合,且复合过程持续时间较长,因此,在较长时间内还会探测到原子发射谱线。在 Na-Ar 混合物中,虽然钠蒸气的原子浓度低于氩原子浓度大约 5 个数量级(在 573 K 下),钠原子发射谱线强度明显低于氩原子发射谱线,但是钠原子发射谱线的持续时间明显长于氩原子。将 ICCD 的触发时间设置为延时激光脉宽 1 ms,时间门宽为 20 ms,仍然可以探测到钠双线信号,如图 9(a) 所示;此时已经探测不到氩 763.5 nm 谱线,如图 9(b) 所示。说明 Na-Ar 混合物经过电离和钠离子复合后,在较长时间内仍然有粒子通过辐射通道或者碰撞通道到达 3P 能级。此

致钠双线异常加宽的另一个原因。适当微调探测位置,可以发现明显的自吸收现象。当 ICCD 的触发时间与激光脉冲保持同步,时间门宽为 6 μs 时,可以观察到钠 D₂ 线的自吸收比 D₁ 线严重,如图 8(a) 所示。这是因为电离位置附近存在钠原子,其对辐射的钠双线荧光产生一定的自吸收,同时,还存在较强的连续背景辐射。自吸收导致钠双线强度基本一致的假象,由此所获得的谱线加宽也不准确。自吸收可以持续一段时间,与电离产生的钠双线光谱相比,自吸收现象结束得较早。当 ICCD 的触发时间比激光脉冲延迟 100 μs 时,已经观测不到自吸收现象,且钠 D₂ 线荧光强度明显高于 D₁ 线,钠双线的加宽也基本一致,如图 8(b) 所示。该结果证实了钠双线辐射通道的差异对线宽加宽的影响可以忽略,此时氩原子的辐射衰减严重,已不对钠 D₂ 线产生叠加干扰,背景辐射也基本消失。

外,钠原子的辐射俘获效应也可能存在贡献。而氩 763.5 nm 谱线的下能级不是基态,辐射俘获效应不明显;由于氩原子的能级密度明显大于钠原子的能级密度,因此氩原子的能级差更小,有利于级联弛豫到较低能级,说明经过复合后,氩离子 2p₆ 能级粒子数积累时间比钠 3P 能级更短,氩 763.5 nm 谱线在长时间延迟条件下观察不到。

4 结 论

实验研究了 Na-Ar 混合物电离产生的原子发射光谱的时间分辨特性,氩 763.5 nm 光谱强度随时间演变出现了 2 个峰。拟合得到的第 1 个峰的衰减时间为 (33.3 ± 2.3) ns,接近于 2p₆ → 1s₅ 能级的自然寿命,其由直接布居到 2p₆ 能级的粒子快速辐射形成,氩原子与激发态钠原子碰撞传能产生 2p₆ 能态的时间常数为 (15.2 ± 0.8) ns[速率常数为 $(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-12}$ cm³ · s⁻¹];第 2 个峰为电离后氩离子与

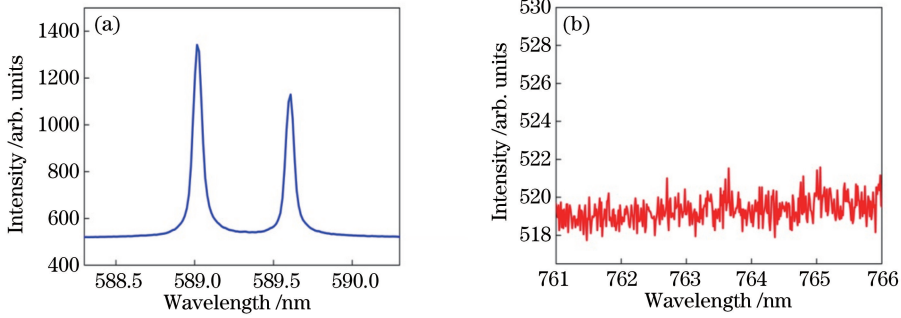


图 9 Na-Ar 混合物在较长延迟时间下的原子发射光谱。(a)钠 D 线；(b)氩 763.5 nm 谱线

Fig. 9 Atomic emission spectra in Na-Ar mixture with long delay time.

(a) D lines of sodium; (b) spectral line of argon at 763.5 nm

电子复合后再次产生的 763.5 nm 谱线,此复合过程可以持续一定的时间,衰减过程可以粗略分为快过程和慢过程,且复合过程会对衰减时间产生直接影响。复合过程产生的高激发态氩原子浓度增长较快时,快过程的衰减时间为 $(0.24 \pm 0.03) \mu\text{s}$;慢过程的衰减时间为 $(3.98 \pm 1.03) \mu\text{s}$ 。电子浓度随时间的演变关系为 $N_e \propto \tau^{-0.95 \pm 0.01}$,电子温度随时间演变关系为 $T_e \propto \tau^{-0.75 \pm 0.02}$,在等离子体中产生的初始阶段电子温度和电子浓度都很高。

利用时间分辨光谱解释了钠双线辐射加宽差异的假象:一方面,在电离后辐射的一系列氩原子谱线中,氩 588.9 nm 谱线与钠 D_2 线(589.0 nm)叠加在一起;另一方面,存在钠双线的自吸收,钠 $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ 能级的辐射影响了 $3^2P_{3/2}$ 、 $3^2P_{1/2}$ 能级之间精细结构的混合速率,导致钠 D_1 线辐射通道受到抑制,而钠双线辐射通道的差异对线宽加宽的影响可以忽略。离子与电子复合过程的持续时间较长,延迟较长后,仍然可以探测到原子发射光谱,但是氩原子发射谱线的持续时间明显短于钠原子。氩离子复合后,激发态氩原子能级差较小,经过级联弛豫到较低能级, $2p_6$ 能级粒子数的积累时间明显缩短。

参 考 文 献

[1] Krupke W F. Diode pumped alkali lasers (DPALs) [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2012, 36(1): 4-28.

[2] Xu C, Tan R Q, Li Z Y, *et al.* 2.8 W linearly polarized output of rubidium vapor laser with diode pumping[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(1): 0102009.

徐程, 谭荣清, 李志永, 等. 半导体抽运铷蒸气输出 2.8 W 线偏振铷激光[J]. *中国激光*, 2013, 40(1): 0102009.

[3] Yang J, Wang H K, Zhu Y, *et al.* Output

characteristics of multistage alkali vapor laser amplifiers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0914003.

杨静, 王韩奎, 朱雨, 等. 多级碱金属蒸气激光放大器的输出特性 [J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0914003.

[4] Chen F, Gao F, Xu Y, *et al.* Diode-pumped cesium vapor laser with high efficiency output[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(1): 0102011.

陈飞, 高飞, 徐艳, 等. 激光二极管抽运铯蒸气激光实现高效率瓦级输出[J]. *中国激光*, 2015, 42(1): 0102011.

[5] Han G C, Li Z Y, Tan R Q, *et al.* Output properties of self-heated alkali laser with mini vapor cell[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(6): 0601002.

韩高策, 李志永, 谭荣清, 等. 短蒸气室自加热碱金属激光器输出特性[J]. *中国激光*, 2017, 44(6): 0601002.

[6] Zhdanov B V, Rotondaro M D, Shaffer M K, *et al.* Potassium diode pumped alkali laser demonstration using a closed cycle flowing system [J]. *Optics Communications*, 2015, 354: 256-258.

[7] Waichman K, Barmashenko B D, Rosenwaks S. Computational fluid dynamics modeling of subsonic flowing-gas diode-pumped alkali lasers: comparison with semi-analytical model calculations and with experimental results [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2014, 31(11): 2628-2637.

[8] Zhao X F, Yang Z N, Hua W H, *et al.* Ionization degree measurement in the gain medium of a hydrocarbon-free rubidium vapor laser operating in pulsed and CW modes[J]. *Optics Express*, 2017, 25(8): 9458-9470.

[9] Readle J D. Atomic alkali lasers pumped by the dissociation of photoexcited alkali-rare gas collision pairs[D]. Urbana-Champaign: University of Illinois, 2010: 3-6.

- [10] Knize R J, Zhdanov B V, Shaffer M K. Photoionization in alkali lasers [J]. Optics Express, 2011, 19(8): 7894-7902.
- [11] Xu X Q, Shen B L, Huang J H, *et al.* Theoretical investigation on exciplex pumped alkali vapor lasers with sonic-level gas flow [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122(2): 023304.
- [12] Markosyan A H. Comparing laser induced plasmas formed in diode and excimer pumped alkali lasers[J]. Optics Express, 2018, 26(1): 488-495.
- [13] Chung H K, Shurgalin M, Babb J. Absorption spectra of broadened sodium resonance lines in presence of rare gases [C]. AIP Conference Proceedings, 2002, 645: 211-217.
- [14] Aho K, Lindblom P, Olsson T, *et al.* Pressure-dependent decay of the configuration in argon excited by alpha-particles and protons[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 1998, 31(18): 4191-4203.
- [15] Inoue G, Setser D W, Sadeghi N. Radiative lifetimes and collisional energy transfer rate constants in Ar of the Ar ($3p^5 5p$) and Ar ($3p^5 5p'$) states [J]. The Journal of Chemical Physics, 1982, 76(2): 977-983.
- [16] Lilly R A. Transition probabilities in the spectra of Ne_I, Ar_I, and Kr_I [J]. Journal of the Optical Society of America, 1976, 66(3): 245-249.
- [17] Shaikh N M, Rashid B, Hafeez S, *et al.* Measurement of electron density and temperature of a laser-induced zinc plasma [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(7): 1384-1391.
- [18] Griem H. Spectral line broadening by plasmas [M]. New York: Academic Press, 1974: 350.
- [19] Aragón C, Aguilera J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63(9): 893-916.
- [20] Guy M, Guild E, Young J, *et al.* Pressure induced hyperfine shift and broadening rates of the $5^2S_{1/2}$ - $6^2P_{1/2}$ and $5^2S_{1/2}$ - $6^2P_{3/2}$ transitions of rubidium with He, Ar, CH₄, and C₂H₆ [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2016, 169: 14-22.
- [21] Allard N, Kielkopf J. The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines [J]. Reviews of Modern Physics, 1982, 54(4): 1103-1182.
- [22] Demtroder W. Laser spectroscopy: vol. 1: basic principles [M]. 4th ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008: 79.
- [23] Hu S, Gai B D, Guo J W, *et al.* Population inversion in sodium D₂ transition based on sodium-ethane excimer pairs [J]. Chinese Optics Letters, 2017, 15(11): 111401.
- [24] Hu S, Gai B D, Xia X S, *et al.* Experimental study of sodium D₂ line fluorescence lifetime of sodium-ethane excimer pairs [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(9): 0901003.
胡墅, 盖宝栋, 夏栩笙, 等. 钠乙烷准分子产生钠 D₂ 线荧光寿命的实验研究 [J]. 中国激光, 2017, 44(9): 0901003.
- [25] Hewitt J D, Eden J G. Lasing on the D lines of sodium pumped by free → free transitions of Na-Xe collision pairs [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(24): 241109.