



粒子数,并首次观测到这个束缚-自由跃迁的发射光谱。

本文第二部分扼要地介绍实验概况;第三部分验证了  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_g^+$  跃迁,并分析了  $C^1\Pi_u \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$  谱区内的受激发射;还以设想的运动学机理讨论了  $\text{Na}_2(b^3\Sigma_g^+) \rightarrow \text{Na}_2(x^3\Sigma_g^+)$  跃迁产生过程;第四部分估计了该连续谱区产生激光振荡的可能性。

## 二、实 验

实验装置的示意图如图 2 所示,从 XeF 激光器发出的泵浦光束通过一个焦距为 50 cm

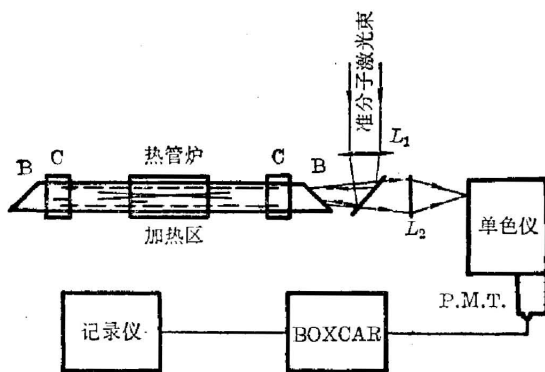


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Diagram of the experimental set-up

的透镜并反射到热管炉内。该热管炉长 70 cm,加热区长 30 cm。进入热管炉的泵浦光能量约 60 mJ。在入射泵浦激光束的逆方向上接收从热管炉发出的荧光。这样可以大大降低作为泵浦源的准分子激光的“噪声”。从热管炉输出的金色荧光会聚在单色仪的输入狭缝上,由一灵敏的光电倍增管接收,并经 Boxcar 处理后用记录仪记录。

实验用 He 及 Ar 作为掺入气体,记录了钠蒸汽温度变化和掺入气体压强变化对输出荧光强度的影响,测量了  $\text{Na}_2$  的时间分辨谱,

荧光跃迁中能级的辐射寿命,以及跃迁产生的先后顺序等。另外,在热管炉一端安置一反射镜,以观察单一反射镜效应,该反射镜对 910 nm 有高反射率,对紫外和可见光有高透过率。在实验过程中也曾进行了光学谐振腔效应的工作。

## 三、结果与分析

用 351 nm 激光泵浦钠蒸汽,观测到紫色扩散区 (416.0 nm~457.0 nm), B-X 谱区 (456.0 nm~504.0 nm), A-X 谱区 (600.0 nm~800.0 nm)<sup>[4,5]</sup> 以及钠 3D-3P, 钠 3P-3S 原子谱线。这些谱主要是由于碰撞交换能量、自发或感生致使分子产生离解过程。特别使人感兴趣的是新激发的 830.0 nm 至 900.0 nm 谱区以及 900.0 nm 至 930.0 nm 范围内的分子谱带中的受激发射 911.0 nm、912.6 nm 和 914.5 nm。所得到的受激发射发散角约为 30 mrad,线宽约为 0.9 nm,比 A-X 谱带强  $10^6$  倍\*。

图 3 是 800.0 nm 至 930.0 nm 荧光谱,此时在 900.0 nm 至 930.0 nm 区内没有受激发射出现。从经典和量子力学考虑可知 830.0 至 900.0 nm 范围内的隆起部分不应认为是 A-X 谱带的急速下降部分<sup>[4,6]</sup>。当 900.0 至 930.0 nm 谱带变强时,830.0 至 900.0 nm 隆起区域也变强,这个隆起区域强度还随热管炉温度升高而加强,直至最佳温度,但 A-X 谱带强度却变化不大。在 830.0 至 900.0 nm 谱带上也观察到一些小波动,我们认为这是来源于

\* 在实验中也发现了峰值在 956.5 nm、970.0 nm 以及  $1.07\mu$  至  $1.14\mu$  的分子谱带,但未经进一步验证。

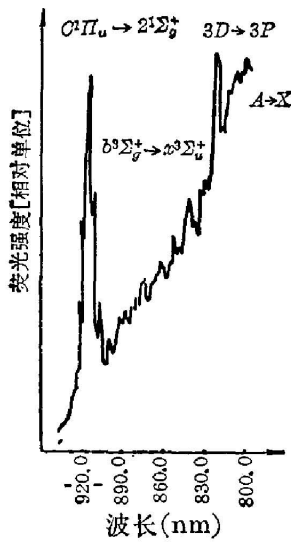


图3 800.0~930.0 nm 钠双原子分子荧光光谱, 掺入 Ar 压力为 10 mbar、温度 598 K, 由 XeF 激光泵浦, 此时无受激发射出现

Fig. 3 Fluorescence spectrum of sodium dimer (800.0~930.0 nm). With buffer gas pressure of 10 mbar (Ar) pumped by XeF laser. Temperature 598 K, no stimulated emission appeared

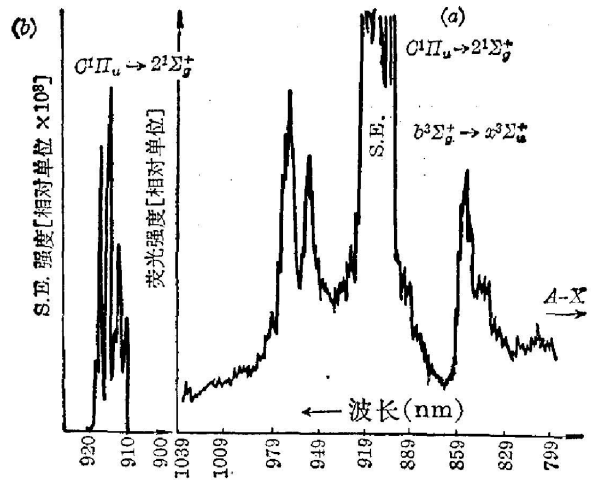


图4 800.0~1039.0 nm 钠双原子分子荧光光谱及受激发射谱(S.E.), 在最佳状态下(温度 770 K, 低掺入气体压强), 由 XeF 激光泵浦 (a) 800.0~1039.0 nm 光谱图 (b) 910.0~920.0 nm 光谱图

Fig. 4 Stimulated emission (S.E.) and fluorescence spectra of sodium dimer (800.0~1039.0 nm) pumped by XeF laser under optimum condition (temperature 770K, low buffer gas pressure) (a) A spectrum from 800.0~1039.0 nm (b) Stimulated emission spectrum from 910.0~920.0 nm

$b^3\Sigma_g^+$  振动波函数的周期性振动结构<sup>[5]</sup>。

图4是当900.0至930.0 nm区域内有受激发射时, 所激发的830.0至900.0 nm连续谱带。该谱带的准连续性表明, 它是  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  的束缚-自由跃迁部分, 经过验算表明, 它与文献[1][5]的预计完全一致。该谱区的不同部分是上能级辐射寿命各不相同, 这说明它来自不同的振动上能级。855.5 nm 尖峰与  $b^3\Sigma_g^+$  势能曲线底部到  $x^3\Sigma_u^+$  势能曲线的排斥部分(核间距  $r_0 = 3.90 \text{ \AA}$ ) 处的跃迁相对应。由文献[4]中的表3可计算出  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  跃迁的最长波长也是 900.0 nm。短于 830.0 nm 的部分均被 3D-3P 原子跃迁和 A-X 钠双原子分子跃迁谱所掩盖, 因此, 目前  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  跃迁的束缚-束缚部分还没能分辨出。由时间分辨谱所得的该谱带平均上能级寿命接近于文献[5]的预计值。

这个束缚-自由跃迁发射谱带与饱和钠蒸汽吸收实验结果的第一个“膝部”相对应文献[1]中的图3。当热管炉温度升高时, 被激发出的 855.5 nm 峰值也随之增长, 但它比该束缚-自由跃迁谱的其它部分增长速度快, 其最佳温度大约在 770 K, (掺入气体压强要低)。这可能是由于  $b^3\Sigma_g^+$  势能曲线底部向下能级跃迁比其它部分更为优越。

由时间分辨谱实验结果表明:  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  跃迁的出现迟于 900.0 至 930.0 nm 分子谱带, 而后者却几乎与紫色扩散谱区同时产生。

图5是 900.0 至 930.0 nm 谱区可分辨 0.25 nm 的细致结构。这个分离的结构表明, 它是束缚-束缚跃迁。基态  $\text{Na}_2(x^1\Sigma_g^+)$  直接被 351.0 nm 激光泵浦到  $C^1\Pi_u$  态<sup>[2,3]</sup>。从图

1 能级结构并参照双原子分子选择定则, 仅  $2^1\Sigma_g^+$  可能是 900.0 至 930.0 nm 谱区的下能级。但迄今为止没有关于  $2^1\Sigma_g^+$  态的详细报导。图 1 中  $2^1\Sigma_g^+$  势能曲线是与  $\text{Li}_2^{[8]}$  作比较而画出。

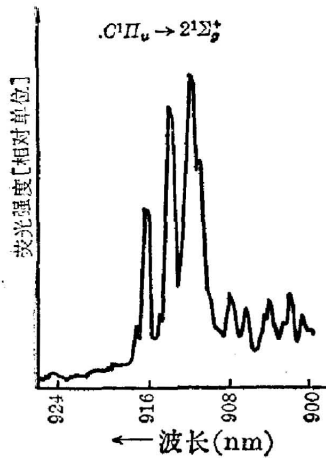


图 5  $\text{Na}_2(C^1\Pi_u) \rightarrow \text{Na}_2(2^1\Sigma_g^+)$  荧光光谱, 掺 Ar 压力为 10 mbar, 由 XeF 激光泵浦。该谱图可分辨 2.5 Å

Fig. 5 Fluorescence spectrum of  $\text{Na}_2(C^1\Pi_u) \rightarrow \text{Na}_2(2^1\Sigma_g^+)$  with buffer gas Ar of 10 mbar, pumped by XeF laser. This spectrum is at a resolution of 2.5 Å

这个势能曲线的底部约在  $18947 \pm 971.6 \text{ cm}^{-1}$ 。XeF 激光束线宽大约为 3 nm, 不能给出有关  $C^1\Pi_u \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$  跃迁的精确信息。因此, 有必要用准分子激光激励的染料激光对  $2^1\Sigma_g^+$  态进行更深入的探索。

900.0 至 930.0 nm 谱区不可能是三重态跃迁, 因为 (1) 从未出现过强紫色扩散荧光谱 ( $C^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$ ) 而 900.0 至 930.0 nm 范围内的受激发射强度比紫色扩散谱带强  $10^7$  倍; (2) 900.0 至 930.0 nm 谱带上能级辐射寿命约 15 ns, 而紫色扩散带上能级辐射寿命约为 20 ns; (3) 假若它是  $C^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  跃迁, 由图 1 可见, 当受激发射产生时, 必定有一个级联  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  的另一受激发射随即发生, 而事实上在 830.0 nm 至 900.0 nm 谱区从未观察到此级联受激发射。

紫色扩散带, A-X 谱带,  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  以及  $C^1\Pi_u \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$  谱内的受激发射强度与温度关系具有相同的趋势。这是因为紫色扩散带与所出现的受激发射来源于共同的 C 态; 而  $b^3\Sigma_g^+$  及  $A^1\Sigma_u^+$  的粒子数密度同时间接来自受激发射。当掺入气体压强增加时, 则这些谱的强度下降。这是由于碰撞导致钠双原子分子退激发所致使。增加掺入气体压强时, 紫色扩散带 452.5 nm 峰值强度增加, 即对 437.5 nm 峰值强度无影响(在文献[3]中也观察到此现象)。这说明, 紫色扩散区的产生与

碰撞能量交换过程密切相关<sup>[3]</sup>; 而 830.0 至 930.0 nm 谱区却不是由于碰撞交换能量而产生。

图 6 是一个设想的运动学机理。由于双原子分子跃迁选择定则, 被激励的  $\text{Na}_2$  从  $C^1\Pi_u$  态跃迁到  $2^1\Sigma_g^+$  态, 从而得到受激发射 911.0, 912.6 及 914.5 nm 的分子谱。由于能级交叉, 通过  $C^1\Pi_g$ , 从而  $\text{Na}_2$  达到  $a^3\Pi_u$  态。在这些过程中, 部分钠双原子分子离解为  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ , 这就是当受激发射出现时, 从热管炉中发出金色荧光 ( $3p-3s$ ) 的起因。

$a^3\Pi_u$  首先与  $b^3\Sigma_g^+$  相交叉, 由此  $b^3\Sigma_g^+$  获得粒子数。(  $b^3\Sigma_g^+$  获得粒子数的另一途径是通过  $a^3\Pi_u$  对  $A^1\Sigma_u^+$  的扰动<sup>[8,9]</sup> )。当 900.0 至 930.0 nm 范围内出现受激发射时,  $b^3\Sigma_g^+$  和  $A^1\Sigma_u^+$  主要通过图 6 的途径来获得粒子数密度。此时  $b^3\Sigma_g^+$  获得粒子数密度的几率更大。反射镜效应实验表明, 经过该反射镜返回热管炉的受激发射使得热管炉输出的 911.0, 912.6 及 914.5 nm 受激发射强度和  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  荧光强度各增强 10 倍, 而 A-X 谱带强度仅增加 4 倍。这个实验结果同时说明  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  与  $C^1\Pi_u \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$  紧密相关。

当  $C^1\Pi_u \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$  谱区内的受激发射不出现时,  $b^3\Sigma_g^+$  仅能通过  $a^3\Pi_u$  对  $A^1\Sigma_u^+$  态的扰动而获得粒子数。与此同时,  $A^1\Sigma_u^+$  却可通过以下三个途径来获得粒子数, 即  $a^3\Pi_u$  对  $A^1\Sigma_u^+$  的扰动;  $\text{Na}_2(a^3\Pi_u)$  与  $\text{Na}(3s)$  的碰撞;  $\text{Na}_2(x^1\Sigma_g^+)$  与  $\text{Na}(3p)$  之间的碰撞<sup>[10]</sup>。因此, A-X 强度超

过  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  的强度。

当热管炉温度超过最佳值时, 钠原子及分子的数量和热运动速度都在增加, 因此, 单位时间内粒子之间的碰撞次数迅速增加。许多受激发的钠双原子分子因碰撞损失能量而退激发。这就是辐射强度下降的原因。A-X 谱带下降较慢是因为当  $C^1\Pi_u \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$  受激发射减弱后,  $A^1\Sigma_u^+$  态尚可从其它各途径获得粒子数。

当出现 911.0, 912.6 及 914.5 nm 受激发射时, 并不一定就产生  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  跃迁。在相同的条件下, 一经加上光学谐振腔, 就可产生  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  跃迁。我们所用的光学谐振腔虽然也不是处于最佳条件, 但已发现了峰值由 855.5 nm 移至 852.5 nm 的现象。此现象说明在  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  谱区峰值波长可调的可能性是存在的。

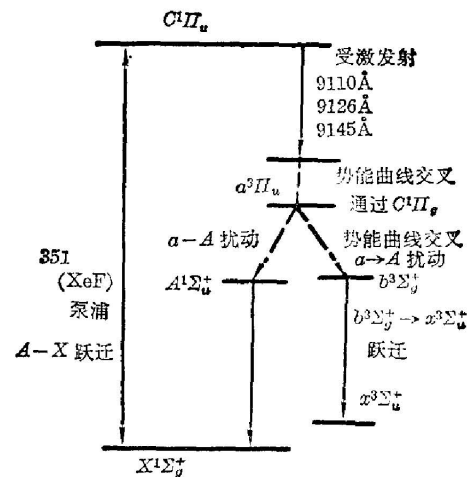


图 6 一种设想的运动学机理示意  
Fig. 6 A proposed kinetics

#### 四、讨 论

下面通过估算在  $C^1\Pi_u$  和  $b^3\Sigma_g^+$  态可能的  $\text{Na}_2$  密度, 以估计实现激光振荡的可能性。在此讨论的过程中忽略了  $b^3\Sigma_g^+$  态上的  $\text{Na}_2$  光致离解及吸收等损耗<sup>[5]</sup>。

在最佳温度 770K 时, 钠蒸汽在热管炉中的密度约为  $1.4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ <sup>[6]</sup>, 其中  $\text{Na}_2(x^1\Sigma_g^+)$  约为  $6 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ <sup>[10]</sup>。假设  $\text{Na}_2$  按波尔兹曼分布, 则 XeF 泵浦光可以从  $x^1\Sigma_g^+$  态内振动量子数  $v'' \geq 5$  的振动能级上, 把  $\text{Na}_2$  泵浦到  $C^1\Pi_u(v' = 0)$  态。这样, 激励到  $C^1\Pi_u$  态上的  $\text{Na}_2$  密度必定小于  $10^{15}/\text{cm}^3$ 。

激光振荡的阈值条件可表示如下:

$$\Delta n_{ij} \geq \frac{\delta}{l} \frac{4\pi\nu^2 \Delta\nu}{c^2 A_{ij}}$$

式中  $\Delta n_{ij}$  是  $i \rightarrow j$  能级间粒子数反转密度;  $l$  是激光激活介质长度;  $c$  是光速;  $A_{ij}$  是自发射系数;  $\delta$  表示损耗, 它包括光学谐振腔内光子损耗以及光输出;  $\nu$  是从光学谐振腔输出光的频率;  $\Delta\nu$  是输出光的频宽。

例如对于  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  跃迁 (855.5 nm),  $\Delta n_{bx} \geq 10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 。在产生激光振荡之前,  $x^3\Sigma_u^+$  态可认为是空的, 那么  $\Delta n_{bx}$  就等于  $b^3\Sigma_g^+$  态上产生激光振荡的阈值粒子数密度  $n_b$ 。

受激发射截面

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau\Delta\nu}$$

式中  $\lambda$  是发射波长;  $\tau$  是上能级辐射寿命, 对 855.5 nm,  $\sigma = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ , 增益系数

$$g = \sigma \cdot n_b \geq 0.2\% \text{ cm}^{-1}$$

此值就是产生激光振荡的阈值增益系数。

由速率方程估算, 在  $b^3\Sigma_g^+$  态上的粒子数密度为  $10^{13}/\text{cm}^3$ , 与阈值相比较可知产生激光振荡是可能的。

此处应该说明,所给出的数据仅表示出数量级的大小。还需要进一步了解  $2^1\Sigma_g^+$  态以及损耗的机理,能级扰动与交叉的详细过程以便得到更精确的分析。

## 五、结 论

本文报导了首次观察到的  $\text{Na}_2(b^3\Sigma_g^+) \rightarrow \text{Na}_2(x^3\Sigma_u^+)$  辐射跃迁。其原因是由于  $C^1\Pi_u \rightarrow 2^1\Sigma_g^+$  谱带中受激发射的存在,运动学过程设想为间接辐射泵浦通过能级交叉以及  $a^3\Pi_u$  对  $A^1\Sigma_u^+$  的扰动,使  $b^3\Sigma_g^+$  态获得粒子数。同时,在外加光学谐振腔情况下获得峰值输出移动的现象。此工作的结果表明,在  $b^3\Sigma_g^+ \rightarrow x^3\Sigma_u^+$  跃迁上产生可调频激光振荡的可能性是存在的。这一点就是下一步的工作。

在其它硷金属中找寻类似的  $^3\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_u^+$  跃迁同样是有意义的,如  $\text{Li}_2$  的能级结构与  $\text{Na}_2$  极相似。

作者对哈尔滨工业大学副校长洪晶教授对本工作的支持表示由衷的感谢。本工作是在西德汉诺威大学应用物理研究所完成的,作者对该所所长 H. Welling 教授的支持谨致谢意。

## 参 考 文 献

- [1] A. Vasilakis, N. D. Bashkar *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, No. 4 (15 Aug), 1490.
- [2] M. Allegrini, L. Moi; *Opt. Commun.*, 1980, **32**, No. 1 (1 Jan), 91.
- [3] J. P. Woerdman; *Opt. Commun.*, 1978, **26**, No. 2 (Aug), 216.
- [4] D. D. Konowalow, M. E. Rosenkromtz *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, No. 4 (15 Feb), 2613.
- [5] D. D. Konowalow, P. S. Julienne; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, No. 11 (1 Jun), 5815.
- [6] L. K. Lam, A. C. Gallagher *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, No. 8 (15 Apr), 3553.
- [7] D. K. Watson, C. J. Cerjan *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **50**, No. 2 (1 Sep), 181.
- [8] L. Olson, D. D. Konowalow; *Chem. Phys.*, 1977, **21**, No. 3, 393.
- [9] P. Kush, M. M. Hessel; *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, No. 9 (1 Nov), 4087.
- [10] L. K. Lam, T. Fujimoto *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, No. 8 (15 Apr), 3553.

## An observation on $\text{Na}_2(b^3\Sigma_g^+) - \text{Na}_2(x^3\Sigma_u^+)$ emission by UV pumping

MA ZUQUANG

(Faculty of laser, Harbin Institute of Technology, Harbin)

(Received 26 October 1981)

### Abstract

There is little experimental information about  $\text{Na}_2 b^3\Sigma_g^+ - \text{Na}_2 x^3\Sigma_u^+$  emission, which may be used in tunable optical converter in the near infrared region from 770.0 nm ~ 900.0 nm. This transition has recently been a subject of considerable interest. Attempts to observe such an emission have not been successful.

$\text{Na}_2(b^3\Sigma_g^+)$  state can not be excited directly, nor can be excited by energy exchange collisions. One possible way is with indirect radiative pumping. This means, tremendous amount of sodium dimers are excited from ground state  $x^1\Sigma_g^+$  to a higher state  $C^1\Pi_u$  by photons of 351.0 nm.  $C^1\Pi_u$  is depleted as a result of stimulated emission to  $2^1\Sigma_g^+$  state. By curve crossing via  $C^1\Pi_g$  sodium dimers go to  $a^3\Pi_u$ .  $b^3\Sigma_g^+$  is populated by curve crossing with  $a^3\Pi_u$ . Continuous fluorescence spectrum of bound-free emission of sodium dimer  $b^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_u^+$  in 830.0 nm ~ 900.0 nm region was observed for the first time.

It is  $b^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_u^+$  transition, because

1. This continuous band is just in the range of  $b^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_u^+$  from the results of Konowalow group;

2. It corresponds to the "first knee" of the experimental results of the absorption spectrum of the saturated sodium vapor in [1];

3. The quasicontinuous characteristics showed that it belongs to bound-free transition;

4. The highest peak 855.5 nm corresponds to the transition from the bottom of  $b^3\Sigma_g^+$  potential well to the repulsive part of  $x^3\Sigma_u^+$  at internuclear distance  $r_0 = 3.9 \text{ \AA}$ ;

5. The small maxima on this band are due to the oscillatory structure of  $b^3\Sigma_g^+$  state vibrational wavefunctions, which is in excellent agreement with the results from  $2^1\Sigma_g^+$ ;

6. The average life-time of upper levels of this band is close to that predicted in [5].

Stimulated emission in  $C^1\Pi_u - 2^1\Sigma_g^+$  is the cause of  $b^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_u^+$ , because

1. They have the same tendency of variation in changing buffer gas pressure and temperature of the heat-pipe;

2. Time sequence measurement showed that  $b^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_u^+$  comes always later than  $C^1\Pi_u - 2^1\Sigma_g^+$ ;

3. The necessary condition to observe  $b^3\Sigma_g^+ - x^3\Sigma_u^+$  is the appearance of the stimulated emission in  $C^1\Pi_u - 2^1\Sigma_g^+$ ;

4. Single mirror experiment showed that these two bands coupled closely. The effect of optical cavity was tested.

The estimation of the population inversion of the possibility of realizing a tunable laser oscillation in this continuous band was done.