

用荧光光谱法测量电子与 原子激发态碰撞转移速率

黄 元 网

(中国科学院武汉物理研究所)

提 要

建立了一个有关敏化荧光的解析模型。用敏化荧光和共振荧光的实验数据,可由该模型定出由于电子与原子碰撞而产生的原子能级间的转移速率。作为例子,用此法具体确定了部分离化的氦等离子体(电子密度是 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, 电子温度 1.1eV) 中氦原子的 3^3P 能级的总去激发速率以及能级 3^3D 到 3^3P 的转移速率。

一、引 言

用足够强的激光脉冲共振激发原子的某一跃迁,可使该跃迁的上能级瞬间获得粒子数增加,并通过自发发射形成共振荧光。同时,由于某种碰撞快速转移过程,如部分离化等离子体中电子和原子的碰撞,泵浦跃迁上能级集居的粒子会迅速向邻近有关的能级转移,转移后的原子的自发发射,形成敏化荧光,也称为碰撞感应荧光。

敏化荧光光谱,可以成为测量原子能级碰撞转移速率的重要方法。本文首先建立一个光强快速上升的单次激光脉冲泵浦条件下有关敏化荧光的理论模型。与多能级的碰撞和辐射模型^[1]不同,此模型只研究敏化荧光跃迁上能级的速率方程。在方程中只考虑该能级与泵浦跃迁上能级间的速率过程,并不一一考虑它与其它能级间的耦合,但考虑其它能级的总效应。作适当的近似后,能够直接导出敏化荧光上能级的粒子集居数增量随时间变化的解析式。它清晰地描述了敏化荧光强度随时间变化的时间谱。根据共振荧光和敏化荧光的实验测量数据,由此解析式可求出敏化荧光跃迁上能级的去激发总速率以及与共振荧光上能级之间的碰撞转移速率。能具体确定两特定能级间的碰撞转移速率,从而可能直接与从理论碰撞截面计算的速率相比较,这是多能级碰撞和辐射模型所不能的。

在本文的第三节中,具体运用这一解析理论模型以及共振和敏化荧光的测量数据,计算了部分离化的氦等离子体中中性氦原子的 3^3P 能级的去激发总速率和能级 3^3D 到 3^3P 的转移速率。

二、理 论 模 型

图1为说明敏化荧光产生的能级示意图。图中 N_m 和 N_n 分别为激光泵浦跃迁和敏化

荧光跃迁上能级的粒子密度, C'_n 是能级 m 以外所有其他能级由于碰撞及辐射过程转移到能级 n 的速率, 其量纲为 $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 对 C'_n 的主要贡献来自于 n 的近邻能级。 $N_n D'_n$ 是由于碰撞及辐射过程从能级 n 转移到除能级 m 以外的所有其他能级的速率。 $N_m K_{mn}$ 和 $N_n K_{nm}$ 分别是由能级 m 到能级 n 以及能级 n 到能级 m 的速率。假定一个阶跃长激光脉冲在 $t=0$ 时刻开始和原子系统作用, 激发一个上能级为 m 的跃迁。激光作用前后, 能级 n 的速率方程分别为

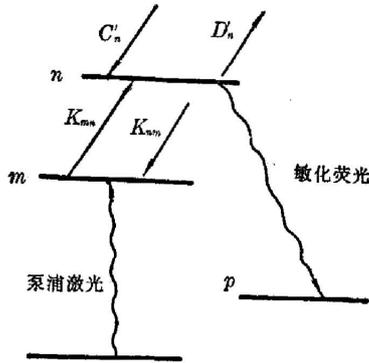


图1 说明敏化荧光产生的能级示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the energy levels for illustrating the creation of sensitized fluorescence

$$\frac{d}{dt} N_{n0} = (C'_n + K_{mn} N_{m0}) - (D'_n + K_{nm}) N_{n0} = 0 \quad (t < 0), \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} N_{nL}(t) = [C'_n + \Delta C'_n(t) + K_{mn} N_{mL}(t)] - (D'_n + K_{nm}) N_{nL}(t) \quad (t > 0), \quad (2)$$

式中下标 0 和 L 分别表示激光作用前后该量的相应值。(1)式说明在无激光照射情形下, 进入和离开能级 n 的总速率相等(见本文第四节的说明)。方程(2)可进一步改写为:

$$\frac{d}{dt} [N_{n0} + \Delta N_n(t)] = [C'_n + \Delta C'_n(t)] + K_{mn} [N_{m0} + \Delta N_m(t)] - (D'_n + K_{nm}) [N_{n0} + \Delta N_n(t)], \quad (3)$$

式中 $\Delta N_n(t)$ 是能级 n 的粒子密度的增量, $\Delta N_m(t)$ 是能级 m 的粒子密度增量。对共振荧光的研究可获得 $\Delta N_m(t)$ 与时间的具体函数关系。例如, 文献 [2] 指出, 当用阶跃长激光脉冲共振激发氦等离子体中氦原子的 $3^3D \rightarrow 2^3P$ 跃迁时, 能级 3^3D 粒子密度增量 $\Delta N_m(t)$ 是下列时间的函数,

$$\Delta N_m(t) = A e^{(-D_m t)} + B, \quad (4)$$

在特定的电子密度和温度的条件下, (4)式中的 A 、 B 和 D_m 均为常数。

注意到这一物理图象: 强泵浦激光的作用主要使共振跃迁上能级的粒子密度产生一大的增量 $\Delta N_m(t)$ (特别是在激光脉冲照射的开始一段期间内), 其它能级的粒子密度受扰动较小。据此, 可作出 $\Delta C'_n(t) = 0$ 的近似。由(1)式和(3)式得

$$\frac{d}{dt} [\Delta N_n(t)] + D_n \Delta N_n(t) - K_{mn} \Delta N_m(t) = 0, \quad (5)$$

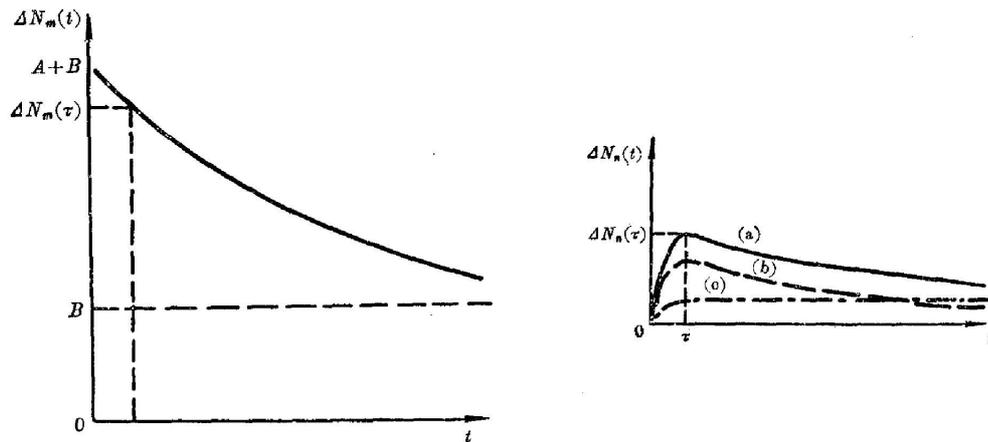
(5)式中 $D_n = D'_n + K_{nm}$ 采用(4)式作为 $\Delta N_m(t)$ 的表达式, (5)式的解是

$$\Delta N_n(t) = \frac{K_{mn} A}{D_n - D'_m} [1 - e^{-(D_n - D'_m)t}] e^{-D'_m t} + \frac{K_{mn} B}{D_n} (1 - e^{-D_n t}) + \Delta N_n(0) e^{-D_n t}.$$

由于激光脉冲从 $t=0$ 以后照射原子系统, 而在无激光照射情形下, 能级 n 上的粒子密度处于准稳态分布(见四讨论), 即 $t=0$ 时能级 n 的粒子密度增量 $\Delta N_n(0) = 0$ 。故 $\Delta N_n(t)$ 的最终表达式为

$$\Delta N_n(t) = \frac{K_{mn} A}{D_n - D'_m} [1 - e^{-(D_n - D'_m)t}] e^{-D'_m t} + \frac{K_{mn} B}{D_n} (1 - e^{-D_n t}) \quad (6)$$

原子由能级 n 跃迁到能级 P , 自发发射到立体角 $\Delta\Omega$ 内而形成的敏化荧光强度的表示

图2 能级 m 和 n 的粒子密度增量随时间变化的示意图Fig. 2 Plots of the increments of population densities of level m and n vs time t

式为: $I(t) = \Delta N_n(t) A_{np} F(\theta, \varphi) (\Delta\Omega/4\pi) \hbar\omega_{np}$, 式中, A_{np} 是能级 $n \sim p$ 的自发发射系数, $\hbar\omega_{np}$ 为敏化荧光的光子能量, $F(\theta, \varphi)$ 是表示荧光强度随发射方向而变化的一个因子, 若发射是各向同性, 则 $F(\theta, \varphi) = 1$ 。由上式可见, 在固定方位观测敏化荧光, 其时间谱是由 $\Delta N_n(t)$ 的时间函数决定的。同样, 共振荧光的时间谱是由 $\Delta N_m(t)$ 决定的。 $\Delta N_m(t)$ 和 $\Delta N_n(t)$ 随时间的变化曲线如图2所示。图中曲线(a)为 $N_n(t)$ 随时间 t 变化的曲线; (b) 为函数 $K_{mn} A (1 - e^{-(D_n - D_m)t}) e^{-D_m t} / D_n - D_m$ 随时间 t 变化的曲线; (c) 为函数 $K_{mn} B (1 - e^{-D_n t}) / D_n$ 随时间 t 的变化曲线。

由于在时间 τ 时 $\Delta N_n(\tau)$ (即敏化荧光强度) 处于极大值, 故有关系式 $d[\Delta N_n(t)]_{t=\tau} / dt = 0$ 。将(6)式代入此判别式, 得:

$$D_m e^{-D_m \tau} = \left[\frac{B}{A} (D_n - D_m) + D_n \right] e^{-D_n \tau}. \quad (7)$$

由共振荧光的测量可获得 D_m 和 B/A 的实验值。 τ 由敏化荧光的时间谱测定。(7) 式中的未知数 D_n 可以通过尝试代入法或作图法求得。

将(6)式中的时间 t 用 τ 代替, 结合(7)式, 可得表式:

$$K_{mn} = D_n \frac{\Delta N_n(\tau)}{\Delta N_m(\tau)}. \quad (8)$$

将 $\Delta N_n(\tau) / \Delta N_m(\tau)$ 的实验值和由(7)式求出的 D_n 的值代入(8)式, 即可求出 K_{mn} 的值。

三、测量举例

图3为用闪光灯泵浦的可调频脉冲染料激光器研究等离子体中氦原子的共振和敏化荧光的实验原理图。图中: 1为染料盒及闪光灯系统; 2为两个激光调频 $F-P$ 标准具; 3为激光输出镜; 4、6为Glan-Taylor激光偏振器; 5为普克尔斯盒; 7为光阑; 8为氦等离子体; 9为消光装置; 10为聚焦透镜; 11为快速光电倍增管; 12为光栅单色仪; 13为快速示波器; 14为激光腔的反射镜。

氦等离子源是70 cm长, 直径为4.5 cm的直管Z为箍缩装置。纯氦气压0.45 Torr。

用类似于文献 [3] 所报道的激光干涉法测量等离子体的电子密度 (n_e)。电子温度 (T_e) 则用

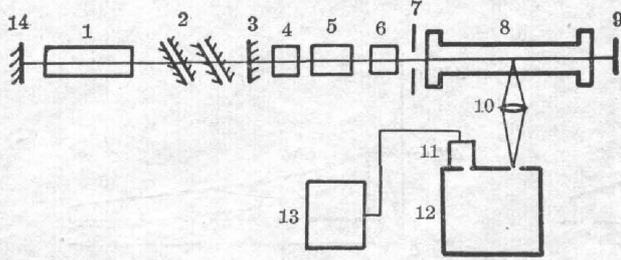


图 3 测量共振荧光和敏化荧光的实验简图
Fig. 3 Schematic diagram of the experiment for measurements of resonant and sensitized fluorescences

测量等离子体中对应于氦原子 $4^3D \rightarrow 2^3P$ 跃迁, 波长为 4471 \AA 的线光谱和连续发射光谱强度之比的方法^[4] 来得到。为了在适当的电子密度和温度条件下进行实验, 选择在气体放电峰值电流 (放电电流持续 $5 \mu\text{s}$ 左右) 之后 $85 \mu\text{s}$ 的余辉区域, 用激光照射等离子柱和观测共振及敏化荧光。这时, 等离子体是均匀、无电流的。且测得 $n_e = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $T_e = 1.1 \text{ eV}$ 。

脉冲染料激光器采用若丹明 6G 染料, 用间隙为 $100 \mu\text{m}$ 和 $6 \mu\text{m}$ 的两个法布里-珀洛标准具调谐激光振荡频率到波长为 5876 \AA , 与中性氦原子的 $3^3D \rightarrow 2^3P$ 跃迁共振。激光线宽为 0.3 \AA 。激光腔外的普克尔斯盒使光脉冲整形, 上升时间为 1 ns 左右, 脉宽 $0.16 \mu\text{s}$, 峰值功率密度大于 $200 \text{ kW/cm}^2 \cdot \text{ \AA}$, 足以饱和能级 2^3P 的吸收。

用 Monospek-1000 1 米光栅单色仪和响应时间小于 2 ns 的快速光电倍增管, 探测垂直于泵浦光束方向的共振荧光及相应于 $3^3P \rightarrow 2^3S$ 跃迁, 波长 3888 \AA 的敏化荧光。用 Tektronix 7904 快速示波器显示荧光的时间谱图。图 4(a) 为泵浦激光脉冲波形的照片, 图 4(b) 和 4(d) 为共振荧光和敏化荧光时间谱的照片。

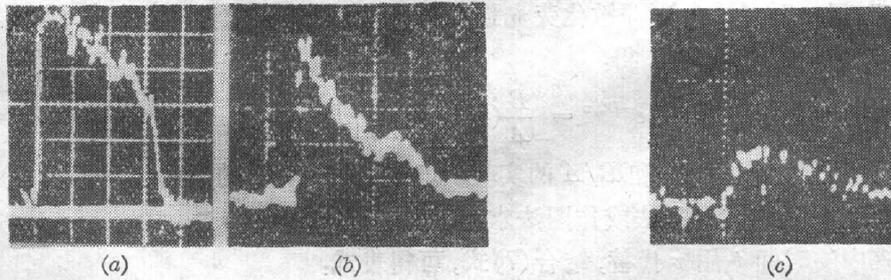


图 4
Fig. 4

- (a) A pulse wavelshape of pumping laser at 5876 \AA (50 ns/div);
- (b) The time behavior of direct resonant fluorescence (50 ns/div);
- (c) The time behavior of sensitized fluorescence at 3888 \AA (20 ns/div)

用标准钨灯校对了包括光栅单色仪及光电倍增管在内的整个探测系统的光谱响应。通过氦原子发射谱线强度的绝对测量, 测定了无激光照射下能级 3^3D 和 3^3P 的粒子密度。通过共振及敏化荧光对相应的本底发射增强的测量, 就能直接测定 3^3D 和 3^3P 能级的粒子密度增量及它们的比值。

表 1 列出了有关参量的测量值以及由这些测量值从上节的解析模型所求得的 3^3P 的总去激发速率 D_{3^3P} 和 3^3D 到 3^3P 的转移速率 $K_{3^3D \rightarrow 3^3P}$ 。用此法所得结果, 估计误差小于 30% 。应该指出, 所求的这些速率数值包括碰撞速率和自发发射速率。两能级间的自发发射速率一般已由其它方法求得, 故碰撞速率也随之可定。在本实例的条件下, 碰撞速率主要

由电子和氦原子碰撞决定。

目前,尚无有关电子与氦原子碰撞截面的精确的理论公式。根据 Johnson 和 Hinnov 的半经验公式^[6],并认为等离子体中的电子速度服从麦克斯韦分布律,利用与本实验相同的电子密度和电子温度,计算得到 3^3P 的总碰撞去激发速率和 $3^3D \rightarrow 3^3P$ 碰撞转移速率分别为 $5.9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 和 $3.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。这比表 1 中的结果高一个数量级以上。

表 1

τ	$\frac{\Delta N_n(\tau)/\Delta N_m(\tau)}{(\Delta N_{3^3P}(\tau)/\Delta N_{3^3D}(\tau))}$	$\frac{D_n}{(=D_{3^3D})}$	B/A	$\frac{D_n}{(=D_{3^3P})}$	$\frac{K_{mn}}{(=K_{3^3D \rightarrow 3^3P})}$
8 ns	0.312	$2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	0.37	$4.45 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$1.39 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

在对类似电子密度和电子温度的氢等离子体^[6]的有关速率过程的研究中,也已发现用 Johnson 等人的有关理论碰撞截面公式和原子的多能级碰撞和辐射模型不能预言实验结果。文献 [6] 指出,若人为地把电子与氢原子碰撞能级转移速率的部分理论计算值降低 10 倍,则多能级模型的计算机计算结果与实验结果就符合得较好。这与本文所揭示的有关碰撞速率的理论计算值偏高的结果是一致的。

四、讨 论

该模型假定 N_{m0} 和 N_{n0} 与时间无关。即在无激光照射的情形下,能级 m 与 n 的粒子密度处于稳态分布。对于热力学平衡系统,这是正确的。对于与激光脉冲时间宽度相比弛豫速率很慢的一类非平衡系统,这一假设也是很好的近似。以第三节所提的实验为例,氦等离子体的复合过程约经历 $200 \mu\text{s}$,泵浦激光脉宽为 $0.15 \mu\text{s}$ 。而本模型所关心的时间尺度是一个激光脉冲期间(且主要是脉冲的前半部分),在这一短暂期间,中性氦原子各能级上的粒子数分布近似为稳态的。

当用脉冲激光泵浦一个跃迁时,能观察到一系列波长不同的敏化荧光,这说明能级 m 上的粒子除了向能级 n 转移外,还向多个其它能级转移。但实验观察到的这种由于碰撞和辐射转移所造成的其它能级的粒子密度增加远小于能级 m 本身由于强激光的直接泵浦所获得的增量 $\Delta N_m(t)$ 。另外, $\Delta N_m(t)$ 的增长速率远大于其它能级上粒子数的增长速率。故该模型中的另一个假定,即激光作用后,由其它能级转移到能级 n 的总速率的增加主要起因于能级 m 的粒子密度的增加,由于其它能级粒子密度的增加所产生的影响是可以忽略不计的,即 $\Delta O'_n(t) = 0$,是一个好的近似。

总之,当选择合适的跃迁和足够的泵浦激光强度,使能级 m 获得尽可能大的粒子密度增量 $\Delta N_m(t)$,对于与能级 m 有较强耦合的那些能级 n ,使用本文所建立的模型来求有关的速率,估计可以获得误差小于 30% 的近似结果。

本文第三节所引用的实验,是作者访问英国帝国理工学院 Blackett 实验室期间的部分研究工作。D. D. Burgess 教授提供实验室和有关设备;该实验室的 G. Kolbe 协助实验工作并进行过许多有益的讨论;张承修教授对本文原稿提出修改意见;作者一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R. Hess, F. Burrell; *J. Quant. Spectrosc. & Rad. Transfer*, 1979, **21**, No. 1 (Jan), 23.
[2] D. D. Burgess, C. H. Skinner; *J. Phys. (B): Atom. Molec. Phys.*, 1974, **7**, No. 9 (Sep), L297.
[3] D. E. T. F. Ashby, D. F. Jephcott; *Appl. Phys. Lett.*, 1963, **3**, No. 1 (1 Jul), 13.
[4] H. Griem; *«Plasma Spectroscopy»*, (McGraw-Hill, Inc. New York, 1964), 279.
[5] L. C. Johnson, E. Hinnov; *Phys. Rev.*, 1969, **187**, No. 1 (Jan), 143.
[6] D. D. Burgess, V. P. Myerscough *et al.*; *J. Phys. (B): Atom. Molec. Phys.*, 1980, **13**, No. 8 (Aug), 1675.

**The application of fluorescence spectroscopy of the
measurement of electron collisional transfer rates
between excited states of atom**

WANG HUANGYUAN

(Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica)

(Received 21 June 1983, revised 26 August 1983)

Abstract

An analytical model for sensitized fluorescence has been developed. Some electron collisional transfer rates between excited states of the atom can be calculated from this model using experimental data of both sensitized and direct resonant fluorescence. As an example, the collisional transfer rate from 3^3D to 3^3P and the total de-excitation rate of 3^3P of neutral helium have been determined with this method in a partially ionized helium plasma in which the electron density and electron temperature are $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and 1.1 eV respectively.