

采用空心阴极放电灯的激光感生荧光 技术测量氖和铜原子高激发态寿命

殷立峰 胡企铨 张延平 林福成 王之江

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

利用空心阴极放电灯的激光感生荧光技术进行了原子能级寿命测量的研究。对5个Ne 2p能级和Cu 4p² P_{3/2}⁰能级寿命的实测获得了很好的结果,表明这一技术具有很大的优越性和潜力。

一、前 言

利用原子束装置和激光感生荧光技术测量原子激发态寿命是传统方法之一。这一方法灵敏度高、信噪比大,测量精度相当高。然而,无法利用原子束装置测量惰性气体高激发态寿命。测量惰性气体原子激发态寿命的装置和理论基础都比较复杂^[1]。此外,在测量难熔元素的原子能级寿命时,很高的蒸发温度将使原子束装置复杂化。特别在测量放射性元素时,防护困难将会带来许多复杂的技术问题^[2]。

空心阴极放电(HCD)灯结构简单,易于制作,工作条件要求也不高。HCD溅射几乎可以产生任何种类包括难熔及放射性元素的原子蒸气,是一种很理想的原子蒸气源。我们过去利用HCD灯和分步激发电流谱进行的Ne高激发态寿命测量表明利用HCD灯作为原子蒸气源进行光谱测量具有很大的优越性和潜力^[3]。

本文报道利用HCD灯的激光感生荧光技术进行原子能级寿命测量的研究。对Ne的2p高激发态能级和Cu 4p² P_{3/2}⁰能级寿命进行了测量研究,结果表明除了简便之外,这一方法还具有许多独特的优点。

二、原 理

对于稳态HCD过程,在考虑放电等离子体特性基础上,可以采用速率方程法来描述灯内原子能级集居数分布^[4]。

$$(dn_k/dt) = \sum_l \beta_{lk} n_l + \sum_{l>k} A_{lk} n_l - (\sum_{m<k} A_{km} + \alpha_k + \sum_n \beta_{kn}) n_k + \rho_k n_e^2, \quad (1)$$

$$(dn_e/dt) = \gamma n_0 + \sum_{k'} \delta_k n_{k'} - \rho n_e^2, \quad (2)$$

其中 n_k 为 k 能级的集居数; β_{lk} 为 l 能级到 k 能级的激发碰撞几率; A_{lk} 为自发辐射跃迁几率; α_k 为 k 能级的碰撞电离几率; ρ_k 为电子复合到 k 能级的复合系数; n_0 为电子密度; γ 为

单位时间内一个电子通过电离碰撞增殖的电子数; $\rho = \sum_k \rho_k$ 为总复合系数; $\delta_{k'}$ 为 k' 能级辐射紫外光子时, 在阴极表面的光电效应引起的二次电子发射增殖速率。可以导出, 在低压气体放电时^[4]:

$$\gamma = \rho n_e^0, \quad (3)$$

式中 n_e^0 是稳态时的电子密度, 当共振于 i 到 j 能级的脉冲激光 λ_{ij} (i 为下能级) 作用于 HCD 系统时, 有

$$\begin{aligned} (d\Delta n_i/dt) = & (\beta_{ji} + BR_{ji}A_j)\Delta n_j - (A_i + \alpha_i + \beta_i)\Delta n_i + \gamma_i\Delta n_e \\ & - [(n_i^0 - n_j^0) + (\Delta n_i - \Delta n_j)]\sigma_{ij}I_{ij}(t), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} (d\Delta n_j/dt) = & \beta_{ij}\Delta n_i - (A_j + \alpha_j + \beta_j)\Delta n_j + \gamma_j\Delta n_e \\ & + [(n_i^0 - n_j^0) + (\Delta n_i - \Delta n_j)]\sigma_{ij}I_{ij}(t), \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $A_k = \sum_i A_{ki}$; $\beta_k = \sum_i \beta_{ki}$; BR_{ji} 是 j 能级向 i 能级自发辐射的分支比; γ_k 是由电子复合引起的 k 能级集居数增殖速率; Δn_k 为 k 能级集居数对稳态值 n_k^0 的偏离值; Δn_e 是电子密度对稳态的偏离值; σ_{ij} 为 i 、 j 能级间的光激发截面; $I_{ij}(t)$ 为激光光子流密度。

采用低压气体放电条件下的简化 ($\gamma_k \ll \gamma$; $\beta_{ij} \ll \beta_j$; $\beta_{ji} \ll \beta_i$ 等)^[4], 并令 $A_i + \beta_i + \alpha_i = (1/\tau_i)$; $A_j + \beta_j + \alpha_j = (1/\tau_j)$, 则 τ_i 和 τ_j 分别为 i 能级和 j 能级在 HCD 灯内的寿命。则方程 (4) 和 (5) 可以简化为

$$(d\Delta n_i/dt) = BR_{ij}A_j\Delta n_j - (\Delta n_i/\tau_i) - [(n_i^0 - n_j^0) + (\Delta n_i - \Delta n_j)]\sigma_{ij}I_{ij}(t), \quad (6)$$

$$(d\Delta n_j/dt) = -(\Delta n_j/\tau_j) + [(n_i^0 - n_j^0) + (\Delta n_i - \Delta n_j)]\sigma_{ij}I_{ij}(t), \quad (7)$$

方程 (7) 中包含了上能级 j 的寿命 τ_j , 但它还包括激光作用项, 是一个相当复杂的方程。可以用计算机拟合计算利用方程 (7) 获得 Δn_j 随时间变化的关系。然而, 如果脉冲激光作用时间足够短, 则在激光作用消失后 (设此时为初始时刻 $t=0$), 方程 (7) 变为:

$$\frac{d\Delta n_j}{dt} = -\frac{\Delta n_j}{\tau_j}, \quad (8)$$

这是一个普通的指数衰减方程, 衰减的时间常数即为 j 能级的寿命 τ_j 。

已经知道, 利用测量自发辐射荧光强度 P 可以探测能级粒子数的变化, 即有

$$P \propto n_j = n_j^0 + \Delta n_j, \quad (9)$$

从 (8) 式激光作用消失后的 $t=0$ 时刻始, 积分后代入 (9) 式则有

$$P \propto n_j^0 + C \exp(-t/\tau_j), \quad (10)$$

其中 C 是与激光光强、光激发截面, 时刻 $t=0$ 的确定等因素有关的常数。(10) 式表明, 测量的荧光光强中包含一个稳态分量 (由 HCD 灯稳态放电引起) 和一个激光感生荧光分量。显然, 通过后一分量的测量可以获得 HCD 灯内该原子能级寿命值。

HCD 灯原子高激发态特别是亚稳态能级具有一定数量的集居数, 因此可以通过脉冲激光激发荧光测量高激发态原子能级寿命。

三、实验装置和测量方法

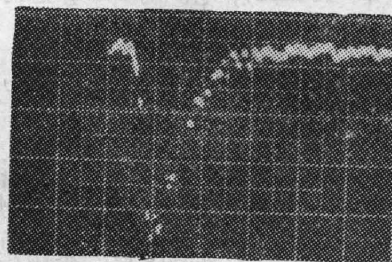
整个实验装置如图 1 所示。利用一台被动调 Q YAG 倍频激光泵浦一台可调谐染料激光器作为激发源, 采用了 R6G、RB、DCM 等染料, 波长调谐范围大约为 5700~6900 Å。染料

激光的线宽约为 0.1 \AA , 脉冲半宽度约为 10 ns 。在测量 $\text{Cu } 4p^2 P_{3/2}^0$ 能级寿命时利用高重复频率 (16 kHz)、短脉冲 (半宽度约为 20 ns) 的 CuCl 蒸汽激光器作为激发源。测量是在市售 Ne-Cu HCD 灯上进行的, 利用了光电效应来监测激光的共振。以普通的 0.5 m 单色仪 (进光处加上滤光片) 分光, 利用高灵敏度、低噪声、快响应的光电倍增管及宽带脉冲示波器测量荧光。为了减小空间电荷效应引起的光电倍增管饱和, 在功率和发热允许的范围内尽量减小分压电阻值, 并在电阻上并联电容器。采取这些措施将使倍增管在脉冲工作时阳极电流的线性范围增大到约 10 mA ^[5]。采用了低阻 (50Ω) 输入以保证响应时间足够快, 整个测量装置的响应时间小于 2 ns 。

对 Ne 是 5 个 $2p$ 态能级和 $\text{Cu } 4p^2 P_{3/2}^0$ 能级进行了实验测量, 测量中利用了集居度很高的 $\text{Ne } 1s_5$ 和 $\text{Cu } 4s^2 \text{ } ^2D_{5/2}$ 亚稳态作为下能级。两种原子的能级结构图都是十分清楚的^[1, 6]。实际的测量表明, 激光感生荧光信号峰值要比稳态背景荧光信号大 $2 \sim 3$ 个数量级, 因而测量的信噪比相当好。

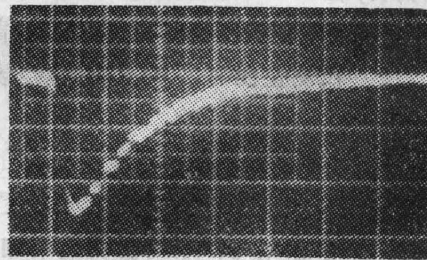
四、实验结果和讨论

图 2(a) 和 (b) 分别给出了 $\text{Cu } 4p^2 P_{3/2}^0$ 能级和 $\text{Ne } 2p_6$ 能级激光感生荧光强度的衰减曲线。利用这些曲线可以计算所测量能级的寿命。图 3(a) 和 (b) 分别是染料激光和 Cu 激光的脉冲波形, 这一波形在计算能级寿命时需要考虑。测量结果列在表 1 中, 表 1 中还列出了过去报道的结果^[1, 6, 7]。显然, 我们的测量结果相当好。



20mV/div; 10ns/div

(a)



50mV/div; 10ns/div

(b)

图 2 (a) $\text{Cu } 4p^2 P_{3/2}^0 - 4s (3248 \text{ \AA})$ 跃迁和 (b) $\text{Ne } 2p_2 - 1s_2 (6599 \text{ \AA})$ 跃迁的辐射衰减
Fig. 2 Radiative decay of the transition: (a) $\text{Cu } 4p^2 P_{3/2}^0 - 4s (3248 \text{ \AA})$ and (b) $\text{Ne } 2p_2 - 1s_2 (6599 \text{ \AA})$

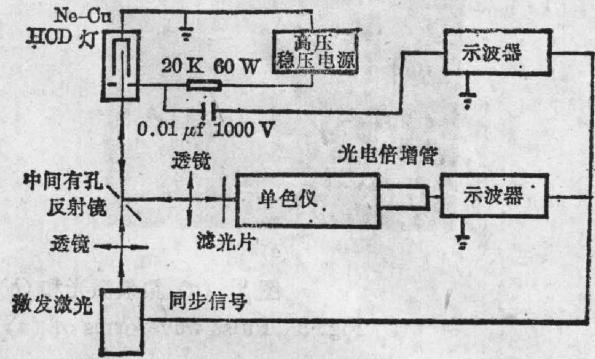


图 1 测量 Ne 和 Cu 高激发态寿命的实验装置
Fig. 1 Experimental setup for measuring lifetimes of the high excited states of Ne and Cu

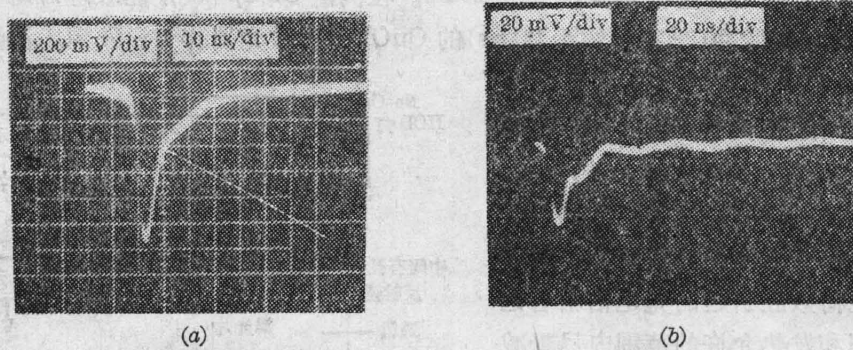


图3 (a) 染料激光和 (b) 铜激光的脉冲波形
Fig. 3 Pulse waveforms of (a) dye laser and (b) Cu laser

表1 某些 Ne 和 Cu 能级的寿命

Table 1 Lifetimes of some states of Ne and Cu

能 级	激发波长及跃迁	测量波长及跃迁	寿 命 (ns)	
			这一工作	过去报道结果
Ne $2p_2$	5882 Å $1s_5-2p_2$	6599 Å $2p_2-1s_2$	18.4 ± 2.0	$16.2^{[7]}$, $18.8 \pm 0.3^{[1]}$
Ne $2p_4$	5945 Å $1s_5-2p_4$	6678 Å $2p_4-1s_2$	15.5 ± 2.0	$15.4^{[7]}$, $19.1 \pm 0.3^{[1]}$
Ne $2p_5$	5975 Å $1s_5-2p_5$	6717 Å $2p_5-1s_2$	17.3 ± 2.0	$17.5^{[7]}$, $19.9 \pm 0.4^{[1]}$
Ne $2p_6$	6143 Å $1s_5-2p_6$	6930 Å $2p_6-1s_2$	19.7 ± 2.0	$19.3^{[7]}$, $19.7 \pm 0.2^{[1]}$
Ne $2p_7$	6217 Å $1s_5-2p_7$	7024 Å $2p_7-1s_2$	17.3 ± 2.0	$17.4^{[7]}$, $19.9 \pm 0.4^{[1]}$
Cu $4p^2 P_{3/2}^0$	5106 Å $4s^2 2D_{5/2}-4p^2 P_{3/2}^0$	3248 Å $4p^2 P_{3/2}^0-4s$	12.0 ± 2.0	$9.7^{[6]}$

正如前面原理分析时说明的,只要选取合适的 $t=0$ 进行计算,可以避免激光脉冲宽度的影响。对于 Ne 的 5 个 $2p$ 态能级,我们都选取荧光衰减曲线起始 20ns 后作为 $t=0$ 时刻,因而有效地保证了测量精度。由于 Cu 激光脉宽较大,且所测能级寿命较短,必须采用计算机拟合处理才能获得好的结果。

实验表明,在 HCD 灯电流的正常工作范围内(2~20 mA),电流对 Ne $2p$ 态寿命测量没有明显影响。为了保证信号足够大以提高信噪比,我们选取的灯电流是 10 mA。灯电流对 Ne $2p$ 态能级寿命测量没有明显影响。这点表明,电子、原子碰撞的影响不大,即 $\beta_j + \alpha_j \ll A_j$,所以可以忽略 β_j 和 α_j 的影响。

HCD 灯电流对 Cu $4p^2 P_{3/2}^0$ 能级寿命的测量结果有很大的影响,在灯电流变大时,所测得的能级表观寿命明显增大。这一点可能是由于 HCD 灯电流的增大将大大增加灯中的 Cu 原子密度,因而“共振俘获”效应会明显增加 Cu $4p^2 P_{3/2}^0$ 能级的表观寿命。采用足够小的灯电流可以避免这一效应的影响,但灯电流太小将会影响信号的信噪比。因此进一步提高测量精度应当采用外推法来得到。

除了系统测量误差之外,误差主要来源于激发激光脉宽、测量系统响应时间及各种噪声影响。如果采用 Boxcar 测量可提高信噪比减小测量误差,而利用计算机用最小二乘法拟合计算以及反卷积技术处理,将大大减小激光脉宽及测量系统响应时间影响。

五、结 论

利用放电理论和速率方程,首次推导并证明了用 HCD 灯的激光感生荧光技术测量原子能级寿命的可能性。在实验中完成了 5 个 Ne $2p$ 高激发态能级及 Cu $4p^2P_{3/2}^0$ 能级的寿命测量。由于直流 HCD 灯中,电子、原子碰撞等因素对能级寿命的影响远小于所测量的这 6 个能级的寿命^[3],因此实测的结果与这些能级真实寿命的差别也很小。在必须考虑碰撞及原子密度等因素影响的情况下,可测出能级表观寿命与气压、灯电流等的关系,并利用外推法获得真实寿命值。

实验结果表明,利用这一技术测量原子能级寿命具有下列优点:

- (1) 可以测量惰性气体原子能级寿命,这是用其它简单方法很难进行的。
- (2) HCD 可以产生几乎任何种类原子,包括难熔金属原子蒸气,并且装置十分简单。
- (3) 容易获得高激发态数据。

由于这些优点,使这一方法具有很大的潜力和应用价值。

参 考 文 献

- [1] W. R. Bennett *et al.*; *Phys. Rev.*, 1966, **149**, No. 1 (Sep), 38.
- [2] E. Miron *et al.*; *J. Opt. Soc. Am.*, 1979, **69**, No. 2 (Feb), 256.
- [3] 殷立峰,胡企铨,舒海珍,林福成;《光学学报》,1984, **4**, No. 2 (Feb), 96.
- [4] 殷立峰,胡企铨,林福成;《光学学报》,1984, **4**, No. 4 (Apr), 294.
- [5] J. M. Harris *et al.*; *Anal. Chem.*, 1976, **48**, No. 14 (Dec), 294.
- [6] C. S. Liu *et al.*; 《Copper Halide Laser Research》, AD/AO42484, 1977.
- [7] F. A. Sharpton *et al.*; *Phys. Rev. (A)*, 1970, **A2**, No. 4 (Oct) 1305.

**Lifetime measurement of high excited states of atoms
using laser-induced fluorescence technique**

YIN LIFENG HU QIQUAN ZHANG YANPING LIN FUCHENG AND WANG ZHIJIANG
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 28 December 1984; revised 19 March 1985)

Abstract

Using hollow cathode lamps, the atomic state lifetimes have been measured by laser fluorescence spectroscopy. The results coincide with the data obtained by other methods. This technique has proved its simplicity and versatility compared with others.