

2833 Å 紫外激光激发铅原子束光谱

丁大军 刘 航 陆 光 祖
(吉林大学原子与分子物理研究所) (美国国家标准局)

提 要

利用原子束装置测量了在紫外激光 2833 Å 激发下铅原子的荧光光谱,研究了在不同激发强度下的荧光光谱特性。考虑到激发态自发辐射和光离化过程的竞争,使用三能级速率方程很好地解释了荧光强度与激发强度的关系。

关键词: 原子荧光, 原子束光谱, 光离化。

一、引 言

处于共振激光场中原子的量子态由于受激光场的调制而发生变化。因此实验上获得的原子光谱特征量往往与激发光强度相关。使用密度矩阵方法可以很好地解释实验结果^[1]。然而,对于多模脉冲激光场,在脉冲能量不是很高的情况下往往可以略去原子与激光场之间的相干相互作用,可以简单地使用速率方程方法来分析激光场与原子体系的相互作用^[2]。本文报道了在 2833 Å 激光共振激发下铅原子的光谱特性。利用三能级近似的速率方程很好地解释了实验所获得的荧光强度与激发光强度的关系。

二、实 验 方 法

原子束装置近年来在光谱实验室已被广泛地应用。利用这种装置可以得到近于自由状态的原子蒸气,因而十分适合于进行原子参数测量和研究激光场与原子体系相互作用过程。我们建立了一套配有荧光、离化探测手段的原子束装置,连同脉冲染料激光器系统和电子学测量仪器,构成了整个实验装置(如图 1 所示)。

样品铅(纯度 99.9%)放入原子束源的石墨坩埚内,通过钽片加热器加热,形成的铅蒸气经准直体后在真空室内形成直径约 3 mm, 发散度约 10 mrad 的准直原子束。通过改变加热电流可以控制真空室内原子束的密度(atoms/cm³)。原子束密度可以使用石英振荡方法直接测量,温度在 600°C~700°C 变化时,原子束密度为 10⁸~10⁹ atoms/cm³。工作时真空室内真空度好于 5×10⁻⁵ Torr。

波长为 2833 Å 的紫外激光由一套 Quanta-Ray 脉冲染料激光系统产生。倍频 YAG 激光器泵浦一台染料激光器,染料为 R590 时输出激光的波长在 5700 Å 附近,通过自动跟踪扫描波长的波段扩展装置,将此激光输出倍频为紫外可调谐激光。紫外激光脉冲宽度约

5 ns, 线宽小于 0.05 \AA , 能量可以通过改变泵浦激光能量而改变, 最高可以达到 5 mJ 。能量测量使用了脉冲能量(功率)计。测量到的脉冲能量和作用区光束截面积用于推算出作用区的光子通量密度($\text{photons}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)。

正常铅原子的外层电子为 $6p^2$, 若使用 L-S 耦合方式由此构成 $^3P_{0,1,2}$, 1D_2 和 1S_0 等能级, 其中 3P_0 为基态能级。当激发铅原子束的紫外激光调谐到 2833 \AA 时, 铅原子受激发由 $6p^2 \ ^3P_0$ 跃迁到 $6p7s \ ^3P_1^o$ 态。处于这一激发态的原子自发辐射回到基态 $6p^2 \ ^1D_2$, $^3P_{2,1,0}$ 时, 发出波长分别为 7231 \AA 、 4059 \AA 、 3641 \AA 以及 2833 \AA 的荧光光子。使用光电倍增管(PMT)直接可以接收到总的荧光信号, 或者经过适当的滤光片组(F), 测量到上述波长之一的单一荧光信号。例如, 测量 4056 \AA 荧光信号时滤光片组中心波长约为 3980 \AA , 半宽度约为 50 \AA 。在原子束的真空室内还安有一通道式电子倍增器(CEM), 使得离化信号可以与荧光信号同时被测量。由于就铅原子来讲, 紫外 2833 \AA 光子 $2h\nu > \text{I.P.} = 7.415 \text{ eV}$, 当在 2833 \AA 附近扫描波长时, 除激发态原子自发辐射荧光外, 亦会出现单光子共振的双光子离化。光电倍增管或通道式电子倍增器接收到的信号均由 Boxcar 处理, 最后记录在记录仪上。信号亦可同时由示波器监测。图 2 为紫外激光波长扫描时测量得到的荧光光谱信号和离化光谱信号。

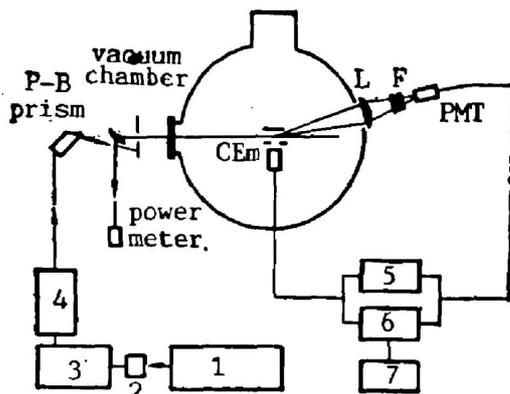


Fig. 1 Experimental set-up

1—Nd: YAG laser; 2—Harmonic generator;
3—Dye laser; 4—Wavelength extender;
5—Oscilloscope; 6—Boxcar; 7—Recorder

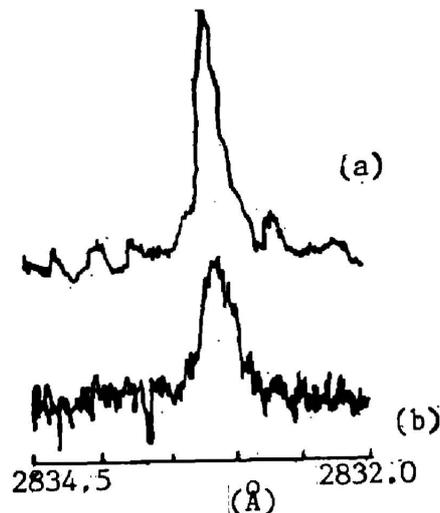


Fig. 2 Spectra of Pb excited by UV laser ($40 \mu\text{J}/\text{pulse}$)

(a) 4059 \AA fluorescent signal;
(b) Two-photon ionisation signal

三、结果与讨论

1. 荧光强度与激发光强度的关系

在紫外 2833 \AA 激光激发下, 测量到了波长分别为 7231 \AA , 3641 \AA , 4059 \AA 和 2833 \AA 的荧光信号, 所对应的跃迁如上所述。当改变激发光强度时即可以得到荧光强度与激发光强度的关系。对不同波长的荧光信号(2833 \AA 荧光除外, 这种关系呈现基本一致的规律。荧光强度正比于激发态能级 $6p7s \ ^3P_1^o$ 的原子布居密度。对于铅原子, 由于在该激发态下有亚

稳态能级的存在, 在紫外激光共振激发的情况下, 原子将在亚稳态能级上产生积累, 因此需使用三能级方式的速率方程分析。此外在毫微秒量级脉冲宽度的紫外激光作用下, 铅原子亦可出现双光子离化, 分析中必须顾及这种离化过程的影响。图3表示在上述考虑下建立的

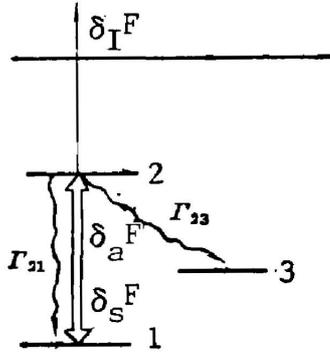


Fig. 3 Schematic for the three-level approximation

三能级方式近似, 其中1为基态能级, 2为激发态能级, 3为亚稳态能级。在共振激发下原子在各能级布居的速率方程可以写为

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -N_1\sigma_a F + N_2(\sigma_s F + \Gamma_{21}), \\ \frac{dN_2}{dt} &= N_1\sigma_a F - N_2(\sigma_s F + \Gamma_{21} + \Gamma_{23} + \sigma_1 F), \\ \frac{dN_3}{dt} &= \Gamma_{23}N_2 \\ \frac{dN_I}{dt} &= \sigma_1 F N_2. \end{aligned} \quad (1)$$

其中 σ_a 为从1到2的光子吸收截面; σ_s 为从2到1的受激发射截面; σ_1 为由2产生光离化的截面; F 为激发光光子通量密度; N_I 为由双光子离化而产生的离子数密度。在略去无辐射跃迁后, 式中 Γ_{21} 、 Γ_{23} 分别为2到1、2到3的自发辐射跃迁几率。由(1)式可以得到

$$N_2(t) = N_0 \frac{ab}{\sigma_1 F + \Gamma_{23}} [e^{-at} - e^{-bt}]. \quad (2)$$

其中

$$\begin{aligned} a &= \frac{x_2}{2} - \sqrt{\left(\frac{x_2}{2}\right)^2 - x_1^2}, \quad b = \frac{x_2}{2} + \sqrt{\left(\frac{x_2}{2}\right)^2 - x_1^2} \\ x_1^2 &= \sigma_a F (\Gamma_{21} + \sigma_s F + \Gamma_{23} + \sigma_1 F), \\ x_2 &= \Gamma_{21} + \Gamma_{23} + (\sigma_a + \sigma_s + \sigma_1) F. \end{aligned}$$

因此在方波近似下, 每一脉冲激发产生的跃迁2→3荧光强度可以表为

$$\begin{aligned} I_f &= \int_0^{\tau} \Gamma_{23} N_2(t) dt \\ &= N_0 \frac{\Gamma_{23}}{\sigma_1 F + \Gamma_{23}} \left[1 - \frac{be^{-a\tau} - ae^{-b\tau}}{b-a} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

实验所测量到的荧光强度正比于 I_f , 比例系数与测量系统参数有关。(3)式可以进一步简化, 在激光激发下, 一般应有

$$\sigma_a F, \sigma_s F \gg \Gamma_{23}, \sigma_1 F.$$

故有

$$I_f = N_0 \frac{\Gamma_{23}}{\sigma_1 F + \Gamma_{23}} \left[1 - \frac{g_2 e^{-\sigma_a \phi} - g_1 e^{-\sigma_s \phi}}{g_2 - g_1} \right]. \quad (4)$$

其中 g_2 , g_1 分别为能级2, 1的统计权重因子, ϕ 为光子流量密度 (photons/cm²)。

图4、图5给出了按照上述计算荧光4059 Å强度与激发强度的关系, 其中 σ_1 取值为 10^{-18} cm²。计算结果在较低激发强度 ($< 10^{16}$ photons/cm²) 下与实验值相符很好; 在高的激发强度下, 计算结果出现饱和-下降的趋势, 这与实验值的趋势一致。为了比较, 在图中我们给出了不考虑离化过程的三能级近似计算结果 (Bolshov 等人, 1977年)^[3], 这时计算值与实

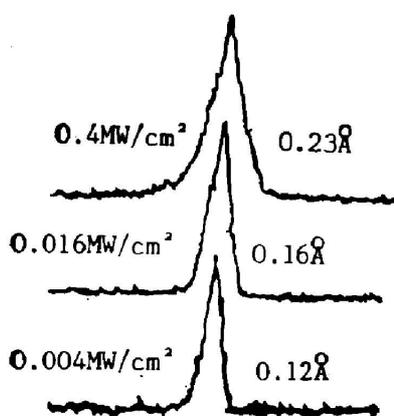


Fig. 4 Fluorescent intensities versus the exciting laser intensities

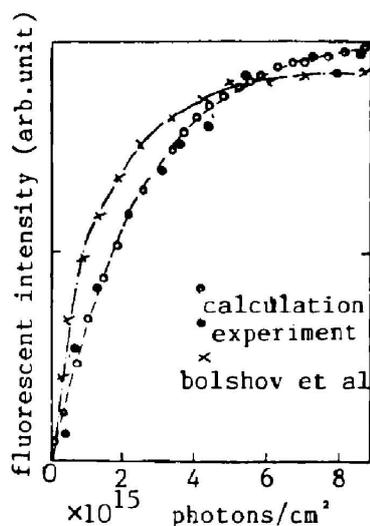


Fig. 5 The result of calculation and experiment in the range of exciting intensity $< 10^{16}$ photons/cm²

验值偏差,尤其在高的激发强度下计算值始终缓慢上升,与实验结果不符。可见荧光强度下降是原子光离化的结果。在高的激发强度下,我们的实验值与计算值的偏差主要来自于上述计算中没有考虑到在高强度下出现的非共振双光子离化过程。

图 6 为在不同的温度下激发光强不变 4059 Å 荧光强度的变化情况。在 580°C 以上,荧光强度正比于原子束密度,呈指数上升;在此温度以下,由于铅蒸气压(束源内)过低,难于形成正常的原子束,作用区的铅原子是经过缓慢地热扩散过程而到达的,因而荧光强度变化不大。

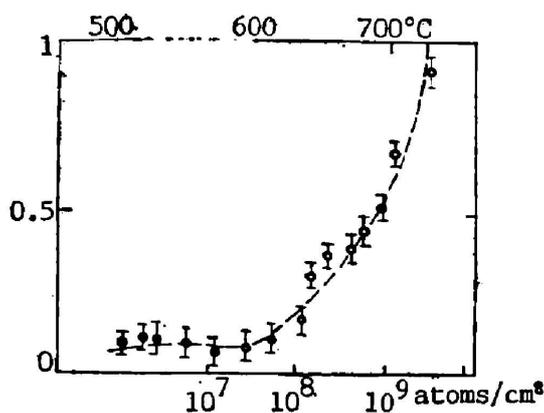


Fig. 6 Intensities of fluorescence signal as a function of atomic beam density

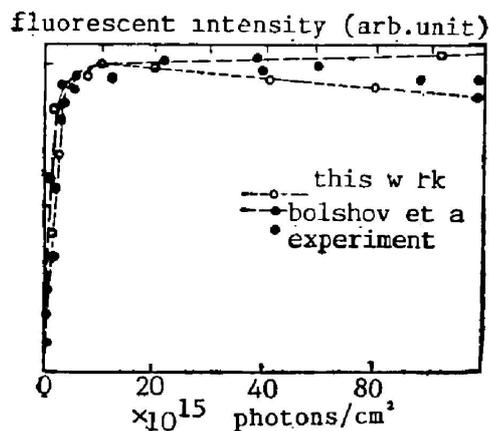


Fig. 7 Line shapes of fluorescent signal (4059 Å) at different exciting intensities

2. 荧光谱线宽度

众所周知,在激光与准直原子束垂直相交激发情况下,原子光谱线的 Doppler 宽度剩余值为 $\Delta\lambda'_D = \varphi\Delta\lambda_D$, 其中 φ 为原子束的发散度, $\Delta\lambda_D$ 为谱线的 Doppler 宽度。在实验条件下,

可以计算出, $\Delta\lambda_D \sim 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ \AA}$, 远远小于紫外脉冲激光线宽 ($\Delta\lambda \sim 10^{-2} \text{ \AA}$)。实验中观察到的铅原子荧光光谱线宽度与激发光强度关系很大, 当光强增大时, 谱线明显增宽(如图 7 所示)。显然激光器输出的激光线宽随泵浦强度增加的变化不可能如此之大, 我们把这种增宽归于谱线的功率增宽效应^[4]。对于一般的功率增宽, 线宽与激发光强度的关系为

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_0 \left(1 + \frac{3A_{ij}\lambda^3}{\pi^2\hbar c \Delta\lambda_0^2} I \right)^{1/2} \quad (5)$$

其中 A_{ij} 为自发辐射跃迁几率; $\Delta\lambda_0$ 为与激发光强度无关的均匀增宽线宽; I 为激发光强度(单位为 W/m^2)。由实验得到的 $\Delta\lambda(I)$ 关系, 我们可以进行拟合, 得到 $\Delta\lambda_0 \sim 0.187 \text{ \AA}$ 。将此 $\Delta\lambda_0$ 值及 $A_{ij} = 0.58 \times 10^{8\text{cs}}$ 代入到一般功率展宽公式(5)中, 得到的计算值与实验值基本相符, 偏差 $< 20\%$ (见图 8)。因此, 可以说明在我们的实验条件下谱线宽度主要由于功率展宽所致。

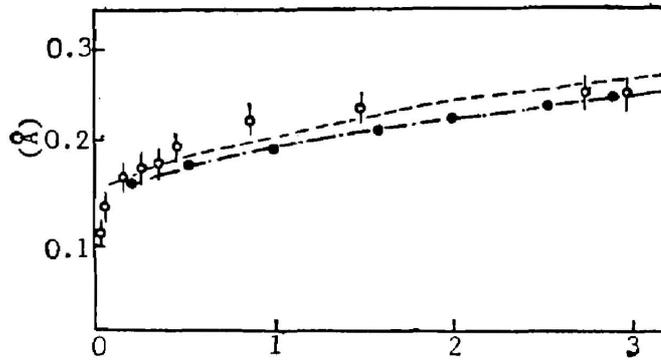


Fig. 8 Linewidth of atomic fluorescence versus the exciting laser intensity

⊕ Experiment; ● Calculation

3. 铅原子的双光子离化

如前所述, 实验中所使用的紫外激光双光子能量远大于铅原子的第一离化势。当激光波长扫描时, 除可以观察到激发态 $6p7s^3P_1^0$ 自发辐射荧光光谱以外, 还测量得到了双光子离化信号。离化信号主要由两部分组成: 单光子共振双光子离化信号和非共振双光子离化信号(背底)。前者在 $30 \mu\text{J}$ /脉冲左右的紫外激光能量下已出现了饱和现象, 而非共振双光子离化随光强增加一直加大。这种现象目前尚正在研究。关于离化信号的测量支持了上述关于荧光过程与离化过程竞争的讨论。

本工作得到了潘守甫教授的关怀, 蒋占魁和朱颀人同志在原子束装置建立过程中做了大量工作, 在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] M. H. Mittleman; *«Introduction to the Theory of Laser-Atom Interactions»*, (Plenum Press, New York and London 1982), 31.
- [2] V. S. Letokhov; *«Nonlinear Laser Chemistry»*, (Spring-Verlag Berlin Heidelberg New York 1983), 32.
- [3] M. A. Bolshov *et al.*; *Spectrochimica Acta*, 1977, **32B**, 279.
- [4] V. S. Letokhov, V. P. Chebotayev; *«Nonlinear laser Spectroscopy»*, (Spring-Verlag Heidelberg New York 1977), 18.
- [5] Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms Atomic Ions. (NSRDS-NBS 68, 1980), 383.

Spectra of atomic lead beam by UV 2833Å laser excitation

DING DAJUN AND LIU HANG

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Cgagchun)

K. T. LU

(National Bureau of Standards, U. S. A)

(Received 27 April 1987)

Abstract

Atomic fluorescences in a Pb beam excited by a UV tunable laser were measured under different exciting intensities. Theoretic analysis is based on the three-level rate equation, which includes a process of two-photon ionisation. A good agreement was obtained between the experiment and the calculation.

Key words: atomic fluorescence; atomic beam spectroscopy; photoionisation.