

钡准分子共振电离光谱及离化机制研究

吴东宏 杨玉芬

(吉林大学原子分子物理研究所)

陆 光 祖

(美国国家标准局原子与等离子体辐射部)

提 要

本文报道用激光共振电离法获得一个新的钡准分子结构。在染料激光波长扫描范围内观察到钡原子双光子共振跃迁、双光子混合跃迁和钡准分子谱带。我们提出一种用热离子二极管信号特性分析原子和分子里德伯态的离化机制的方法,并以此对钡原子和钡分子的离化通道进行讨论。

关键词: 共振电离光谱, 钡准分子, 混合共振跃迁。

一、引 言

近年来以同核双原子分子为工作介质的二聚物激光器很受重视。其中基态为很弱的范德瓦尔斯键联,激发态为较强的分子键联的碱元素分子容易实现粒子数反转,是有希望的激光工作介质。有关碱土元素分子 Mg_2 、 Ca_2 的吸收光谱和 Sr_2 的发光光谱已有报道^[1~3]。1985年 Clements 等人报告了 Ba_2 的常规吸收光谱^[4],但这是在 2100 K 高温下获得的。作者曾用染料激光(LD 490)研究 Ba 原子偶宇称里德伯(Rydberg)系列时^[5],在离化光谱中观察到 Ba_2 谱带结构^[6]。最近,我们用同样的方法在新的激光波段获得了更为丰富的 Ba_2 准分子结构。

二、实验结果和讨论

实验装置同文献[5]。可调谐激光器为 Nd:YAG(Quanto-Ray, DCR-2A)泵浦的 R6G 染料激光器(PDL-2),激光线宽、脉宽、重复频率分别为 0.3 cm^{-1} 、5 ns、10 Hz。离化信号很强,激光平均功率在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上就可以观察到各个光谱信号。热管炉长 40 cm,工作区 15~18 cm,内径 3.2 cm。炉温为 750~850°C,充氩气 15 Torr。热离子二极管直流偏压 1.5 V,在炉温 800°C 左右时静态电流 $40\text{ }\mu\text{A}$ 。直径约 4 mm 的激光光束经透镜聚焦入射到二极管两极之间,经空间电荷放大后的离化信号达几百毫伏,信号由 Boxcar 积分器处理后记录。

1. BaI 和 Ba_2 的共振电离光谱

典型的实验结果如图 1 所示。此时激光对原子信号已经饱和,Boxcar 取样门的位置调在原子信号波形和分子信号波形都有较大值的位置(后面还要详述),门宽约 250 ns,信噪比提高约 7 倍。

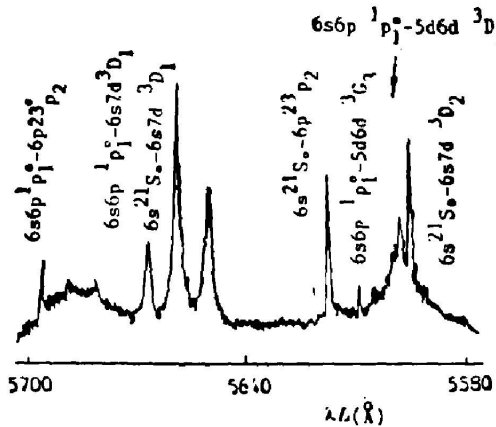


Fig. 1 Resonance ionization spectra of BaI and Ba₂

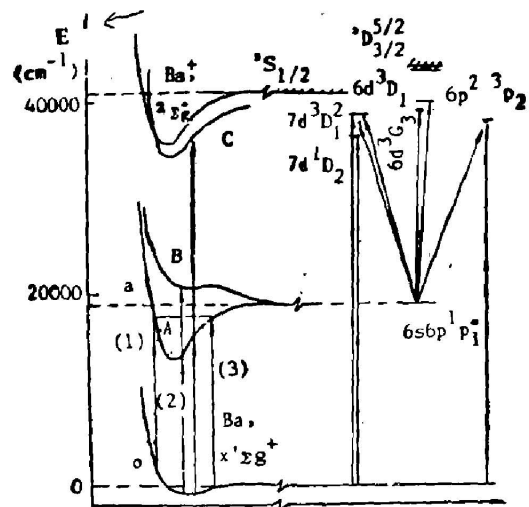


Fig. 2 Level diagram of the BaI and Ba₂ transition

图 1 中三条细而锐且较强的谱线分别对应于原子双光子允许跃迁 $6s^2 1S_0-6s7d 1D_2$ 、 $6s7d 3D_2$ 和 $6p^2 3P_2$ ，它们由于叠加在分子结构的背景上而被增宽。这三条线在温度降低到 600°C 时仍能观察到，信号强度随激光光强迅速增加并很快趋于饱和。

图 1 中另五条谱线的激光波长分别对应于 Ba 原子第一共振态 $6s6p 1P_1^\circ$ 吸收单光子向上跃迁的波长，上能级分别为 $6p^2 3P_2$ 、 $6s7d 3D_2$ 、 $6s7d 3D_1$ 、 $5d6d 3G_1$ 和 $5d6d 3D_1$ 。能级图由图 2 所示。由于从原子基态 $6s^2 1S_0$ 到 $6s6p 1P_1^\circ$ 态跃迁的所需波长 553.5 nm 比激光波长短，所以对原子 $6s6p 1P_1^\circ$ 态的布居过程有必要讨论。

在分子结构存在的情况下，我们认为有这样三个可能的通道实现对原子 $6s6p 1P_1^\circ$ 态的布居，见图 2。

(1) 热运动能量使相互碰撞而瞬时形成的 Ba₂ 在基态的较高能级上有很大的布居，如果激光波长满足由 $0 \rightarrow a$ 的跃迁时，则上能级 A 的分子会通过预离解通道对 BaI 的 $6s6p 1P_1^\circ$ 态布居；

(2) 热管炉内黑体辐射光子和激光光子同时作用使 Ba₂ 激发到 B 态从而实现对 $6s6p 1P_1^\circ$ 态的布居；

(3) 激光将 Ba₂ 激发到 A 态，热运动能量使 A 态分子离解。

当第一个激光光子对 $6s6p 1P_1^\circ$ 态实现布居后，第二个激光光子又将 Ba 原子激发到更高的能级，这就是所谓混合共振跃迁^[7]。

实验表明，混合跃迁的谱线强度很大，这要求基态的分子数量足够大。通常碱金属分子密度要比原子密度低二个数量级^[8]，而碱土金属分子基态的离解能更小。这使得稳定的分子数目更少。但我们注意到，产生 Ba 蒸汽的温度较高，气体原子的平均热动能 ($\sim 0.14 \text{ eV}$) 较大，大量的原子处于碰撞态而组成瞬时的准分子。这些不稳定的分子在激光作用期间，如果激光波长对应分子态的跃迁则将通过上面所述的几个通道对原子 $6s6p 1P_1^\circ$ 态布居。

我们也注意到染料激光的荧光背景在 553.5 附近有一定的分布。尽管第一共振线的跃迁几率很大，但染料荧光背景很弱，特别是相应谱线在低温时消失，而原子允许跃迁谱线仍

能观察到的事实,使我们可以排除激光荧光背景的影响。

在五条混合跃迁谱线中,有一条很弱的谱线,它相应于 $6s6p\ ^1P_1^o-5d6d\ ^3G_3$ 的跃迁。这个跃迁不满足偶极跃迁选择定则 $\Delta J=0, \pm 1$ 。通常原子体系的选择定则取决于原子本身的各种对称性,但在较高温度和蒸汽密度下,非弹性散射作用使碰撞的两个或多个原子形成准分子体系,这就破坏了原子体系原来的空间对称性,导致偶极跃迁选择定则不严格遵守,总角动量也不再是实用量子数,某些对原子过程禁戒的跃迁在分子的意义下得以实现。详细的理论和实验可参见文献[9]。

从图1可见在激光波长扫描范围内有两个谱带结构,其跃迁如图2所示。这两个谱带由于激光调谐曲线在光谱区两端迅速下降,所以是不完整的。谱带强度随温度和激光光强的提高都有显著的增加,且有明显的转动结构,但由于 Ba_2 光谱数据不足和离化谱本身的复杂性,使我们不可能对这两个谱带的结构作进一步分析,我们注意到长波组谱带的激光单光子波长与文献[4]中给出 Ba_2 分子带能量相符,可以认为这一较低分子共振态使得 Ba_2 双光子跃迁几率增大。

2. 离化机制研究

实验发现当染料激光分别调谐到原子谱线和分子谱线位置时,示波器显示的离化信号波形不同。图3是用Boxcar扫描方式记录的结果*。除两种离化信号的波形展宽的峰值幅度不同以外,离化信号峰值相对触发时刻的延迟时间也不同。我们分别用 T_a 和 T_m 表示原子信号和分子信号的延迟时间,则通常 $T_a < T_m$, T_a 和 T_m 随激光束相对阴极的距离、温度、缓冲气体压力变化,二者相差一般在几十至几百微秒。由于处理信号时Boxcar为定点方式工作。为提高灵敏度取样门又开得很窄,所以当取样延迟时间 T 不同,记录得到的光谱结构会有很大区别。如取 $T=T_a$, 则激光扫描时原子信号很强,而分子信号很弱,如取 $T=T_m$, 结果相反。图1的光谱曲线是考虑了这种情况,在 $T_a < T < T_m$ 的情况下记录的。当我们把 T 分别取为 T_a 和 T_m 时,得到的光谱结构如图4所示。图4(b)的分子带中的凹陷位

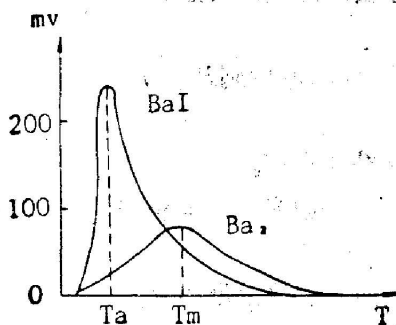


Fig. 3 Waveform from diode when laser wavelength was set respectively at the atomic and molecular transition

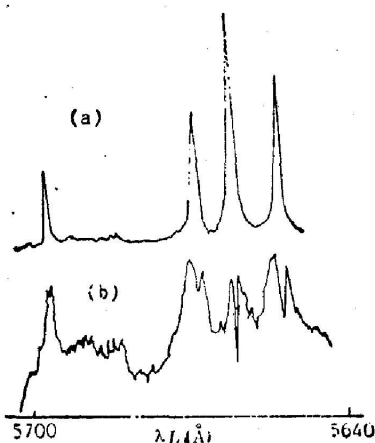


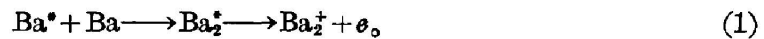
Fig. 4 A part of spectrum in the different sampling positions of the Boxcar
(a) $T=T_a$; (b) $T=T_m$

* 为便于说明,两峰の間隔有所夸大。

置恰好对应于图 4(a)中的原子线位置,具有互补特征。类似现象文献[10]已报道。

根据对热离子二极管的空间电荷放大机理的研究^[11],我们认为与离化信号峰值延迟时间 T 相关的因素有离子产生的位置、时间、二极管静态电流强度,电子与离子复合截面,离子迁移率所包含的电场强度、分布、气体密度、离子种类以及电子渡越时间等,是各种因素综合的按统计规律的结果。在实验条件不变情况下,可以把问题简化为离子产生时间(用 t 代表)和离子种类对 T 的影响。即不同的离化通道不同,产生的原子离子或分子离子迁移率不同,从而表现为离化信号中 T 的差异。反之可以由 T 的差异和记录的谱线结构来推断里德伯原子和分子的离化机制。

在稠密气体和高温状态下,气体原子和分子在激光场中的离化通道有许多^[12]。根据我们的实验条件(激光强度、气体密度、里德伯态的价电子束缚能),作者认为原子的离化通道主要为光离化和缔合离化;分子的离化通道主要为光离化和预电离。光离化过程可看成双光子共振基础上的三光子离化过程,也可以处理为里德伯原子、分子的单光子离化。缔合离化过程可以写成下式



当原子激发态 Ba^* 不高,但其能量又大于分子离子基态 $\text{Ba}_2^+ X^2\Sigma_g^+$ 的能量最小值时,由缔合离化过程可以形成分子离子。因为 Ba_2^* 的形成与碰撞有关,所以缔合离化几率正比于基态原子密度 n_0 。由上所述,对原子双光子跃迁可以写出离子产额 N_i 为

$$N_i \propto n_0 \sigma_D I^2 (\sigma_0 I + C \sigma_0 n_0), \quad (2)$$

式中 I 为激光光强, C 为常数, σ_D 为双光子共振跃迁截面, σ_0 为里德伯原子的单光子离化截面, σ_0 为缔合离化截面。同理对双光子混合跃迁有

$$N_i \propto n'_0 \sigma'_0 \sigma_e I^2 (\sigma_0 I + C \sigma_0 n_0), \quad (3)$$

式中 n'_0 为基态 Ba_2 密度, σ'_0 为分子单光子跃迁截面, σ_e 为原子里德伯态之间偶极跃迁截面。对分子离化过程也可以写成

$$N_i \propto n'_0 \sigma'_D I^2 (\sigma'_0 I + C' \sigma_p), \quad (4)$$

式中带“'”的为分子过程的相应参数, σ_p 为分子预电离截面,取决于分子里德伯态与 C 分子离子基态 $\text{Ba}_2^+ X^2\Sigma_g^+$ 的相互作用强度(见图 2)。

为了研究离化机制,只需注意公式(2)、(3)、(4)中括号内的项。在时间特性上,光离化仅在激光作用时间内起作用。而缔合离化或预电离则在里德伯原子或分子的整个寿命期间都起作用。用 t_0 、 t_a 和 t_p 分别代表光离化、缔合离化和预电离过程产生离子的时间,则有 $t_0 < t_a, t_p$ 。由于热管炉内原子、分子、离子具有任意方向的运动几率,在电场作用下,离子要向阴极迁移。经光离化产生的离子出现时间早,并集中在很短的时间间隔(激光脉宽)内,所以经空间电荷放大后的离化信号具有峰值靠前,展宽很小的特征。同理,缔合离化或预电离过程对应的离化信号峰值靠后,展宽较大。由于里德伯原子或分子的数目是一定的。如果光离化起主要作用,则由缔合离化或预电离通道产生的离子数额就会减少,反之亦然。根据以上讨论就可以解释图 4(b)中凹陷的出现,并得出原子谱线以光离化通道为主,分子谱线主要以预电离通道为主的结论。

对于碰撞离化机制的作用,由于我们测得的原子里德伯态束缚能 $> 0.7 \text{ eV}$ 与气体原子平均热动能 $\sim 0.14 \text{ eV}$ 相差很多,所以里德伯原子的碰撞离化影响不大,可以忽略。对分子

过程由于碰撞离化会减小里德伯分子的寿命,在处理时可归入(4)式中 σ_p 内考虑。

应当强调,离子产生时间 t 与离化信号峰值延迟时间 T 虽然有对应关系,但仍然相差很多。 T 主要与离子初始位置和离子迁移过程有关。不同种类的离子因迁移率不同、与电子的复合截面不同从而对 T 有不同的影响,这种差别在选择适当的实验参数时可以反映出来。热离子二极管对相同电荷数的离子在距阴极距离相同时放大倍数一致。当各离化机制同时起作用时,示波器显示的离化信号是各个离化过程产生离子的时间,所占比例、放大过程等因素的叠加,我们的实验确实发现,即使对几个原子谱线的离化信号,仔细测量得到的 T 值也略有差别。

三、结 语

我们的实验进一步证实了低气压下准分子结构的存在,但对分子结构常数的确定尚需做更多的工作,对热离子二极管二工作原理,我们一研究结果与以前的工作^[11,13,14]均有不同,有待于进一步研究和讨论。

作者在工作中得到蒋占魁同志、刘航同志和科大研究生院的张景园同志、孙军强同志的很多帮助,在此谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] W. J. Balfour and A. E. Douglas; *Can. J. Phys.*, 1970, **48**, No. 7 (Apr), 901.
- [2] W. J. Balfour, R. F. Whitlock; *Can. J. Phys.*, 1975, **53**, No. 5 (Mar), 472.
- [3] T. Bergeman, P. F. Liao; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, No. 2 (Jan), 886.
- [4] R. M. Clements, R. F. Barrow; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1935, **81**, Part 4 (Apr), 625.
- [5] 吴东宏,张在宣等;《光学学报》,1985, **5**, No. 12 (Dec), 1064.
- [6] Wu Donghong and K. T. Lu; *Abstracts of Tenth International Conference on Atomic Physics*, 1986, 1-83.
- [7] C. B. Collins, J. A. Anderson *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, No. 2 (Jan), 1053.
- [8] D. C. Hanna, M. A. Yuratich *et al.*; *Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules*, (Springer, New York, 1979), 227.
- [9] 张景园;私人通讯。
- [10] Zhang Jingyan, Zhao Lizeng *et al.*; *Chinese Phys. Lett.*, 1985, **2**, No. 10 (Oct), 453.
- [11] Wu Donghong, Zhang Zhaixuan; (*to be published*).
- [12] T. B. Lucatorto and T. J. McIlrath; *Appl. Opt.*, 1980, **19**, No. 23 (Dec), 3948.
- [13] 何懋麒,李浦生等;《光学学报》,1986, **6**, No. 11 (Nov), 997.
- [14] D. C. Thompson, B. P. Stoicheff; *Rev. Sci. Instrum.*, 1982, **53**, No. 6 (Jun), 822.

Resonance ionization spectra of Ba₂ excimer and study of ionization mechanism

WU DONGHONG AND YANG YUFEN

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

(Received 20 January 1987; revised 21 July 1987)

Abstract

The new structures of Ba₂ excimer are presented. We have observed two-photon transition of BaI, band of Ba₂ and two-photon hybrid transition. A new method is proposed for analysing ionization mechanism of the Rydberg states of atoms and molecules with thermionic diode, and the ionization channels of BaI and Ba₂ are discussed.

Key words: resonance ionization spectra; Ba₂ excimer; hybrid resonant transition.



更正启事

本刊 Vol. 8, No. 4, p. 308 一文中的公式(6)

$$I_m \frac{1}{q_i} = I_m \frac{1}{q_i} \quad \text{应是} \quad I_m \frac{1}{q_i} = r I_m \frac{1}{q_i}$$

特向作者、读者致歉!

编辑部