

钡准分子光谱及其对钡原子 跃迁线之贡献

徐 雷 赵有源 王国益 王兆永
(复旦大学物理系)

提 要

用染料激光对热管炉中 Ba 蒸气进行研究时,在 4200~4340 Å 波长范围内,发现一宽带结构及一系列 Ba 原子的非基态能级产生的跃迁线,用 Ba₂ 准分子的解离对可能产生跃迁的动力学过程做了分析,此宽带结构被归结为 Ba₂ 准分子峰。

关键词: 钡准分子; 光谱, 解离。

一、引 言

随着研究的不断深入,手段的不断完善,人们对碱土金属 Ba 的高激发态光谱及自电离态光谱已有很多了解。多道量子方损理论的成功应用,对解释各组态之间相互作用起了很大作用。与此相比较,对 Ba₂ 准分子的研究却明显地少于对原子谱线的研究。即便对碱土族金属来说, Mg₂, Sr₂ 等都已有些报道^[1],但据我们了解, Ba₂ 还无具有足够说服力的光谱数据发表。本文报道一个新的宽带分子峰,以及与此相联系的几条 Ba 原子跃迁线,此宽带结构被归结为 Ba 准分子峰。

二、实验方法和实验结果

实验装置如图 1 所示。实验的最初目的是为了获得 Ba 自电离态 $5d_{3/2}nd$ 及 $5d_{3/2}ns$ 系列的能级光谱,选用 Stilbene-420 染料,以 YAG 三倍频光泵浦,得到 415~440 nm 可调谐激光输出。Ba 原子蒸气由热管炉加热产生,热管炉经预处理,消除低熔点杂质后,充入 15 Torr Ar 或 Ne 气作为保护气体,加热至 900°C,对应的 Ba 原子饱和蒸气压约 2 Torr。激光脉冲能量约 2 mJ,经透镜会聚到加热炉中心。聚焦后激光功率密度约 1 GW/cm²。热离子二极管所探测的取样信号送 Boxcar 积分,扫描激光波长得到光谱图 2。图中很明显地有两个 Rydberg 系列,经标定为 $(5d_{3/2}nd_{3/2})_{J=0}$ 和 $(5d_{3/2}nd_{3/2})_{J=2}$, 其中 $n=14\sim 31$ 。除此之外,在 428~432 nm 范围内有一很强的宽带吸收峰,峰的高度远大于自电离峰的高度。另在 433.6 nm 及 429.2 nm 各有一窄谱线。由于这些线不能用常规方法加以解释,我们姑且称其为奇异峰。

为了搞清这些奇异峰的由来,我们做了进一步的工作。(1)降低入射激光的功率密度;

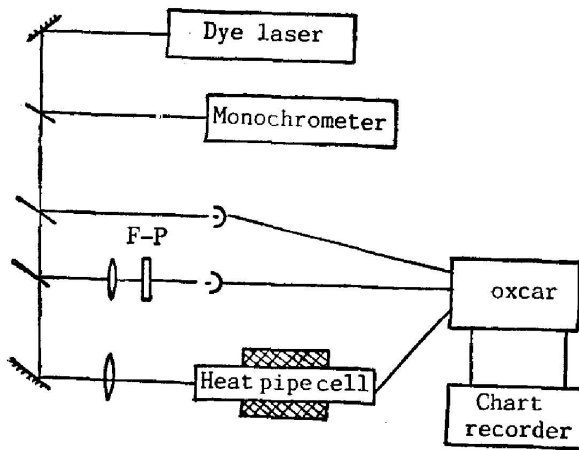


Fig. 1 Experimental setup

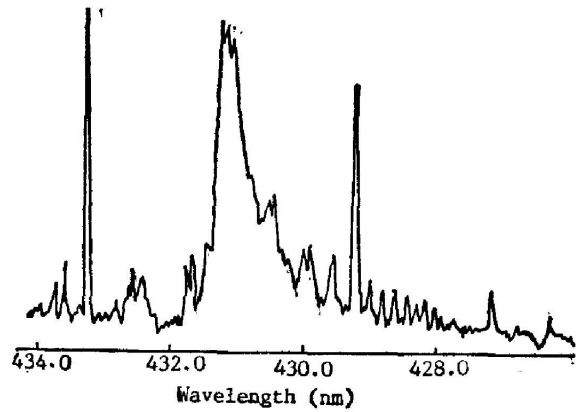


Fig. 2 Spectrum got with incident laser focusing right at the centre of the heat pipe

激光不经透镜会聚直接入射, 这时, 激光的功率密度约是 1 MW/cm^2 , 同样扫描波长得到光谱图 3。此时自电离系列(双光子吸收峰)消失, 除了光谱图 2 中出现的三个奇异峰外, 在 430.6 nm, 430.8 nm, 428.4 nm, 428.6 nm 波长处分别有新谱线出现。

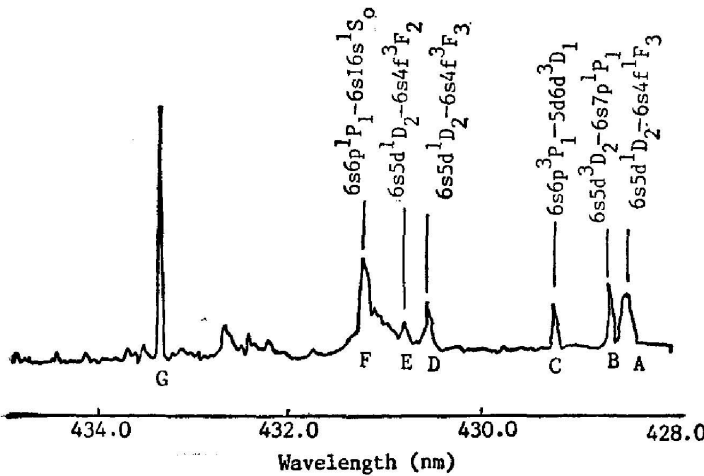


Fig. 3 Spectrum got without lens for the incident laser.

另外, 宽带顶部 431.3 nm 处明显地叠加有一根原子谱线, 各谱线依次以 A~G 标记。

经标定, 433.6 nm 处的谱线 (G 线) 为 Ba $6s^2^1S_0-5d^2^1D_2$ 跃迁线, 其短波方向的 6 根谱线的波长都与 Ba 原子单光子允许跃迁线的波长相吻合, 但下能级均不是基态 $6s^2^1S_0$ 。

由于在我们染料激光调谐范围内没有从 Ba 原子基态产生的单光子允许跃

Table 1 Calibration of Ba lines

No.	transition	$N/N_0(900^\circ\text{C})^*$	wavelength($1/\text{\AA}$)		difference($1/\text{\AA}$)
			other ⁽³⁾	this work	
A	$6s5d^1D_2 \sim 6s4f^4F_3$	8.5×10^{-7}	4284.30	4284.59	+0.29
B	$6s5d^3D_2 \sim 6s7p^3D_1$	1.2×10^{-5}	4286.04	4286.21	+0.17
C	$6s6p^3D_1 \sim 5d6d^3D_1$	2.4×10^{-10}	4292.38	4292.15	-0.23
D	$6s5d^1D_2 \sim 6s4f^3F_3$	8.5×10^{-7}	4306.39	4306.60	+0.21
E	$6s5d^1D_2 \sim 6s4f^3F_2$	8.5×10^{-7}	4308.97	4309.00	+0.03
F	$6s6p^1P_1 \sim 6s16s^1S_0$	2.4×10^{-10}	4313.14	4313.35	+0.21

* N is the population of lower level of transition at 900°C. N_0 is that of the ground state.

迁线可供强度比较, 我们暂且把这根 G 线看成是由电四极跃迁所致。各谱线的位置及跃迁状态见表 1。其中已知谱线采用 Moore 的原子能级数据^[3], 相对波长的确定采用间隔为 3.1 mm 的标准具 (自由光谱范围 1.6 cm^{-1}), 波长误差约 0.03 nm, 约为染料激光线宽的 2 倍。从表中可以看出, 实验值与已有的谱线值之差均落在这一范围内。

$6s^2^1S_0$ 的布居数(2)略微增加入射激光的功率密度, 即: 使用聚焦透镜, 使光束在加热炉中心有部分收缩, 但非严格聚焦(激光功率密度 100 MW/cm^2), 得到光谱图 4。图 4 显示, 在提高激光入射功率密度后, 数根谱线消失或趋于消失, 唯有宽带结构及 O、F、G 线有增无减。(3)对谱线与光强的

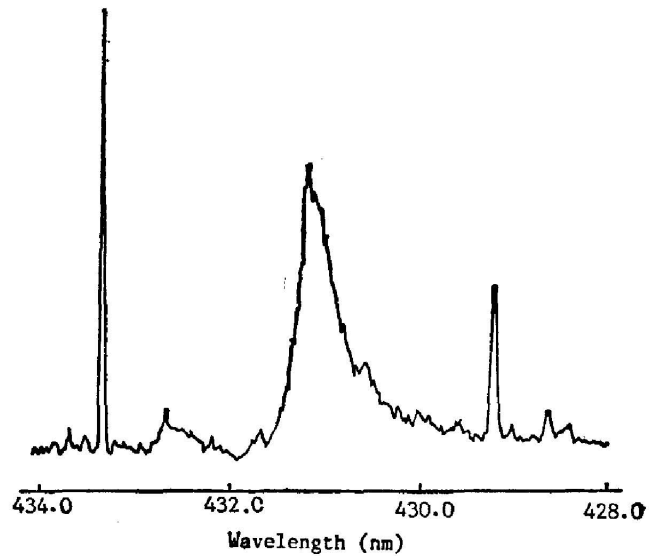


Fig. 4 Spectrum got with the lens in, but the focusing point not at the centre of the heat pipe

的依赖关系作了初步实验。为了避免光强饱和, 实验中不采用聚焦透镜, 并通过降低 YAG 三倍频光能量改变染料激光的输出能量, 单脉冲能量在 $0.5 \text{ mJ} \sim 2 \text{ mJ}$ 间改变。结果表明, O、F 线基本上与光强平方成比例, 其他诸峰与光强一次方成比例。另外, 在实验条件许可的范围内改变缓冲气体压强 ($10 \text{ Torr} \sim 25 \text{ Torr}$), 实验结果基本相同。

三、分析与讨论

我们查阅了文献中用两步异频双光子激发对 Ba 同一能量范围内的自电离态做的实验的谱线^[2], 发现其中并没有这一系列谱线。而我们与之实验方法的区别仅是一步同频双光子激发与两步异频双光子激发。所以, 我们首先排除这些来自 Ba 原子双光子能量范围内的自电离峰的可能。其次, 在经过化学样品分析及考虑到谱线的相对强度之后, 认为杂质元素不可能是这些奇异谱线的来源。于是谱线的来源, 只能是 Ba 及相关准分子引起的跃迁线。

但是, 前面已经提到, 由于我们所标识的这几条 Ba 原子谱线对应产生的跃迁(见表 1), 下能级均不是 Ba 原子基态, 这就有必要考察这些下能级布居的原因。我们的分析认为, A、B、D、E 线的下能级属热平衡布居, 而 O、F 线的下能级 $6s6p^3P_1$, $6s6p^1P_1$ 属非平衡布居, 具体阐述如下。

首先, 从谱线强度与激光光强的依赖关系上看, 当激光功率密度提高时(见图 4), A、B、D、E 峰逐渐消失, 而 O、F 峰却很快增加, 说明两者的性质有质的区别。另外, 实验发现, O、F 峰与光强平方成正比, 而 A、B、D、E 与光强一次方成正比。这说明随着激光功率的增加, 一方面由热平衡分布而布居的 A、B、D、E 诸峰由于下能级轴空而逐步饱和, 另一方面, O、F 峰由于下能级的布居得到与激光功率成正比的额外补充使信号强度反而增加, 形成 O、F 峰的平方增加关系。

粗略的计算表明,认为 A、B、D、E 下能级 $6s5d^1D_2$, 3D 由于热平衡分布而产生布居是完全可能的。我们在标定波长时,将 433.6 nm 处的谱线(G 线)定为 $6s^2^1S_0-5d^2^1D_2$,并认为产生跃迁的原因是电四极跃迁。根据一般的计算,电四极或磁偶极跃迁强度比电偶极跃迁小 10^6 量级,在表 1 中,同时给出 900°C 时在热平衡分布(Boltzmann 分布)条件下的各下能级布居数与基态粒子数的比值。以 $6s5d^1D_2$ 为例, $N/N_0=8 \times 10^{-7}$,即实际谱线强度,在考虑到热离子二极管的放大饱和因子后,G 线应比 D 线高一个量级或与之相当,这与我们的实验结果是相符的(见图 3)。

第二,表 1 显示,热平衡下 $6s6p^1P_1$ 的布居数只及 $6s5d^1D_2$ 的 $10^{-3} \sim 10^{-4}$,而 D 线与 F 线的跃迁几率大致相同,所以单从热平衡分布不能解释从 $6s6p^1P_1$ 出发可以产生与从 $6s5d^1D_2$ 出发相同强度的谱线。

第三,以 $6s6p^3P_1$ 为下能级在我们的激光调谐范围内可以产生两条跃迁线,即:

$$6s6p^3P_1 \rightarrow 5d6d^3D_1, \quad \lambda = 429.238 \text{ nm},$$

$$6s6p^3P_1 \rightarrow 5d6d^3D_2, \quad \lambda = 424.2 \text{ nm}.$$

很明显,因为初、终态的电子组态相同,原子态的差别仅在于末态的总角动量,所以两线强度应为同数量级。但实验结果前者是一条很强的谱线,后者(附图中未包括)毫无踪迹。这足以说明 $6s6p^3P_1$ 的非平衡布居特性,即对激光波长的强依赖性。对 $6s6p^1P_1$ 亦有同样的情况产生,这里不多说明。

以上分析表明,实验谱线 O、F 及宽带结构用常规方法不能得到解释。但若我们从 Ba_2 准分子解离来说明,则结果是合情合理的。

注意到宽带位置与 Ba 原子能级 $5d^2^3P_0$ 靠近,首先,我们认为宽带是由 Ba_2 分子通过从基态向激发态跃迁形成的。此激发态分子解离后再形成 $Ba(6s^2^1S_0) + Ba(5d^2^3P_0)$ 。由于 Ba_2 还没有现成的势能曲线可供引用,我们在这里只大致给出势能曲线如图 5 所示。因在整个激光扫描区间中只发现一个宽带峰,并且在提高入射激光功率密度后,宽带在短波方向不断延伸,但长波起点始终在 4320 Å 附近,因此可以料见此激发态的底部是一个很浅的势

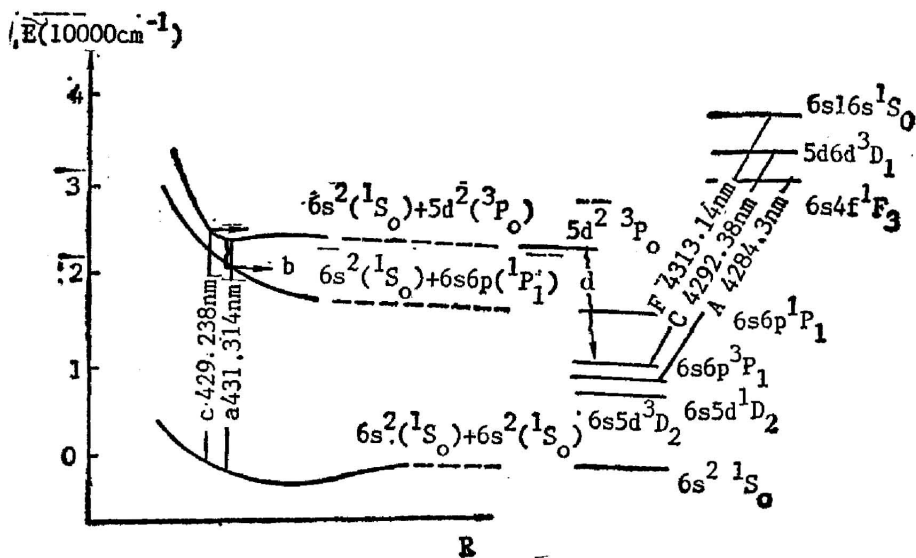
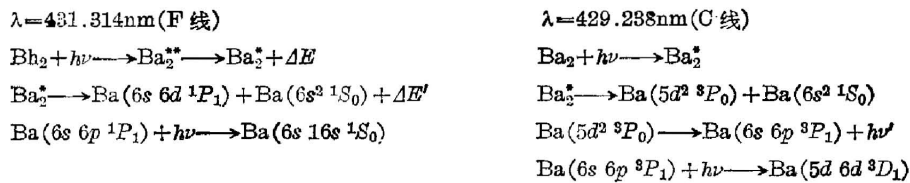


Fig. 5 Potential curves of some Ba dimer states, energy levels of some Ba states are given.

阱, 势阱的深度即是宽带的宽度约 50 cm^{-1} 。这样, 对实验谱线的解释是: 当激光扫描从长波向短波方向进行时, 首先是 Ba_2 吸收单个光子 ($\sim 431.3 \text{ nm}$) 从基态到达 Ba_2 激发态 (如图 5 过程 *a*), 激发态的分子经驰豫后一部分到达低激发态, 由于此时对应的分子势能曲线是排斥势, 因此 Ba_2^* 很快解离成 $\text{Ba}(6s6p^1P_1) + \text{Ba}(6s^2^1S_0)$ 。 (过程 *b*)。 $\text{Ba}(6s6p^1P_1)$ 再吸收一个光子便出现宽带上的尖峰 $6s6p^1P_1 \rightarrow 6s16s^1S_0$ 。 另一部分 Ba_2^* 直接吸收一个光子或碰撞电离形成宽带结构。 随着波长逐渐变短 (小于 430.8 nm), 此时基态 Ba_2 吸收一个光子 (过程 *c*) 后产生的激发态分子的能量已高于该能级的解离阈值 ($\text{Ba}5d^2^3P_0$ 能级位置), 此时 Ba_2 便立刻解离成 $\text{Ba}(5d^2^3P_0) + \text{Ba}(6s^2^1S_0)$ 。 $\text{Ba}(5d^2^3P_0)$ 将通过唯一的辐射驰豫通道驰豫至 $6s6p^3P_1$ (过程 *d*), 再吸收一个光子便有 $6s6p^3P_1 \rightarrow 5d6d^3D_1$ 的跃迁线。

具体的动力学过程如下:



由于这两根谱线的下能级的布居都涉及到 Ba_2 分子的跃迁, 所以实验中得到谱线强度与光强的平方依赖关系。 至于前面提到的 424.2 nm 处的跃迁线 $6s6p^3P_1 \rightarrow 5d6d^3D_2$ (424.2 nm) 由于此波长处 Ba_2 吸收光子产生的上能级能量远大于解离能, 受分子跃迁中 Franck-Condon 因子的限制, 跃迁几率很小, 不足以产生足够的跃迁强度。

参 考 文 献

- [1] G. Gerber *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, No. 4 (Aug), 1538.
- [2] Wynne J. J. *et al.*; *Opt. Lett.*, 1979, **4**, No. 1 (Jan), 106.
- [3] C. E. Moore; NSRDS-NBS35, Atomic Energy Levels.
- [4] T. B. Lucatoro *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **37**, No.7 (Aug), 428.

Spectrum of barium dimer and its contribution to transitions of barium atom

XU LIE, ZHAO YOUYUAN, WANG GUOYI AND WANG ZHAOYONG
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 15 December 1987; revised 4 May 1988)

Abstract

With the experiments of dye laser shining on Ba generated in a heat pipe oven, we find in the spectrum ranging (from 420.0 to 440.0 nm) a broad-band structure and several Ba lines with transitions not coming from the ground state of Ba. A probable dynamics is given with the hypothesis of the dissociation of Ba dimer. The broad-band structure is ascribed to the absorption peak of Ba dimer.

Key words: Ba dimer; spectrum; dissociation.