

钠分子 $2^3\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 双光子跃迁的研究*

潘永乐 马龙生 丁良恩
江长宁 孙殿平 施鸿青

(华东师范大学量子光学(联合)开放实验室, 上海 200062)

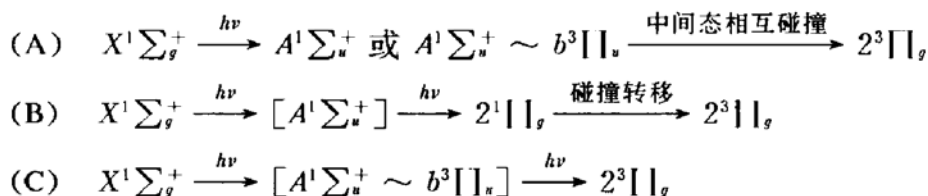
摘 要 通过比较圆偏振和线偏振两种激发方式下, 钠分子的等频双光子跃迁谱线的强度变化和 $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 辐射谱的数值拟合计算, 对 $2^3\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 的双光子跃迁进行了标识.

关键词 双光子, 偏振标识.

1 引 言

自 80 年代开始, 钠分子高位三重态的研究有了较大的进展. 李莉等人采用光-光双共振激发方式和荧光光谱分析方法, 较系统地研究了钠分子一些高位三重态的能级结构, 确定了其分子常数^[1,2]. 王祖赓等人利用等频双光子激发方式研究了起始于高位三重态的众多受激辐射过程^[3~5]. 通常都是由观察 $(n)^3A_g \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 的紫区漫辐射带来研究高位三重态, 但由于使钠分子高位三重态获得布居的途径很多^[1~8], 这对研究单重基态到高位三重态之间的等频双光子跃迁带来了不少干扰, 要想对其标识则更为困难了. 为此, 作者采用圆偏振等频双光子激发方式来减少分子相互碰撞而导致的高位三重态的布居, 从而提高了分析 $(n)^3A_g \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 紫区漫辐射带的准确性. 在此基础上, 对所观察到的辐射谱进行数值拟合, 根据辐射谱的温度、压力等变化特性来区分不同的激发方式, 重点讨论了 $2^3\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 的双光子跃迁过程, 并对其中一些等频双光子跃迁谱线进行了标识.

钠分子高位三重态的布居途径主要有两大类: 一是借助于原子-分子或分子-分子碰撞^[3, 5~8]; 二是借助中间 $A^1\Sigma_g^+ \sim b^3\Pi_u$ 混合能级的近共振增强作用^[1, 2, 4, 5]. 本实验的激发波长范围选择在 630~650 nm, 它不可能使 3P、4D、4F 或 5S 等激发态的钠原子直接获得布居. 因而 $2^3\Pi_g$ 态获得布居的方式主要还有以下三种.



对于不同的跃迁过程, 对应于 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ 的各个谱线分支的相对强度在不同偏振

* 本课题为国家自然科学基金资助项目.

收稿日期: 1992 年 11 月 9 日; 收到修改稿日期: 1993 年 6 月 10 日

光场的激发下并不相同. 对应(B)、(C)中的双光子跃迁, 计算得出 O 支($P \rightarrow P$)、 Q 支($P \rightarrow R$ 或 $R \rightarrow P$) 和 S 支($R \rightarrow R$) 在园偏振光泵浦下的信号相对强度因子与线偏振泵浦时相比分别为 $3:2$, $1:4$ 和 $3:2$ ^[9]. 在 420°C 的实验温度下, 转动能级的最可几分布 $J = 45$. 故对应的 P 支($P \rightarrow Q$) 和 R 支($R \rightarrow Q$) 的相对强度因子($\propto 1/J^2$)可略去. 而对应分子碰撞激发过程(A), 园偏振与线偏振泵浦相比, 计算得出的信号相对强度因子的变化比均为 $1:4$. 因而利用园偏振方式激发钠分子时, 可大大抑制方式(A)产生的布居. 在方式(B)中, 含有碰撞转移过程, 其紫区辐射的特性(随温度、压力的变化关系)与方式(C)产生的辐射有别; 同时在激发方式(B)中, 可观察到由碰撞能量转移使 $C^1\Pi_u$ 态获得布居而形成的 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 的强紫外辐射^[7,8], 由这些可区分方式(B)和(C)产生的信号. 然后根据 O 、 Q 和 S 支的不同强度变化规律, 即可对 $2^3\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 的双光子跃迁谱线进行标识.

2 实验装置

整个实验装置已在文献[8]中进行了详尽的描述. 由一台 Nd:YAG 脉冲激光器同时泵浦的 DCM($p \leq 20 \text{ mJ}$)染料激光器分别用来激发钠分子和钠原子. 激光器重复频率 10 Hz , 脉冲宽度 12 ns , DCM 染料激光器线宽小于 0.1 cm^{-1} . 由空心阴极放电氩管获得的光电流和被用作频标(通过一个 10 mm 的法布里-珀罗腔)的透射干涉条纹信号, 使激光波长读数精确至 $\Delta\nu = \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. 钠样品池可自动控温. 由于双光子激发钠分子, 有较强的后向受激辐射分量和较高的信噪比等优点^[8], 采用格兰棱镜转向收集后向受激辐射信号, 再由取样积分器和一个 0.5 m 的光栅单色仪监测.

3 结果分析

改变染料激光器(DCM)的输出波长($630 \sim 650 \text{ nm}$), 以线偏振方式激发钠分子, 图 1(a)为监测 435 nm 的后向受激辐射信号所获得的由一些明显的峰值信号和“背景”信号组成的部份激发谱. 改以园偏振方式去激发样品时, 峰值信号位置不变如图 1(b)所示, 但彼此的相对强度发生变化, 且“背景”信号减至十分微弱. 此时样品池中未加任何缓冲气体, 温度为 420°C .

1) 调谐激光至任意非峰值信号波长($630 \sim 650 \text{ nm}$)处, 观测“背景”信号, 以线偏振方式激发钠分子所产生的紫区辐射. 发现其谱型和位置不变(形如图 2(a)). 采用较小直径的管子制成的样品池, 增加样品池温度($380 \sim 480^\circ\text{C}$), 或充入少量 Ar 气时(530 Pa 时信号最强), 辐射强度急剧增强, 且接近由双光子共振激发分子的那些峰值信号所产生的辐射强度, 从而使图 1(a)中那些尖锐的共振激发谱线趋于“消失”[如图 1(c)]; 当以园偏振泵浦钠分子和采用适当的物理条件(大直径管子的样品池、低温和不加缓冲气体)时, 可有效地抑制中间态的分子相互碰撞而产生的高位三重态的布居. 同时, 以园偏振方式泵浦钠分子时, 以方式(B)和(C)双光子跃迁激发的 Q 分支信号也受到抑制. 由于钠分子在 $630 \sim 650 \text{ nm}$ 范围内, 存在着非常密集的 $A^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 和 $A^1\Sigma_g^+ \sim b^3\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 的强跃迁, 因此在这一区域内, 很容易观察到由途径(A)产生的辐射. 当激光调至任意波长, 这些中间态的振转能级总可通过热运动补偿获得布居, 因而与双光子跃迁相比, 它能在更多的激发波长处使高位三重态获得布居.

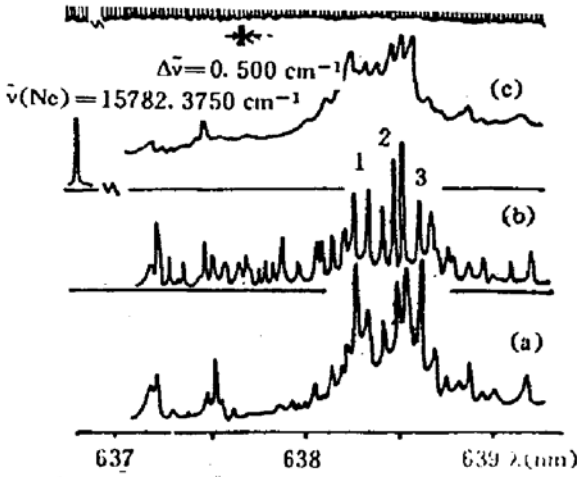


Fig. 1 Part of the two-photon excitation spectra in sodium molecules via the stimulated emission at 435 nm
(a) $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$, linearly pumped, (b) $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$, circularly pumped, (c) $T = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$, linearly pumped

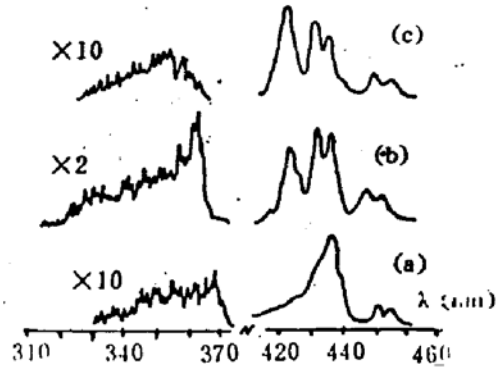


Fig. 2 The backward violet and ultra-violet stimulated emission spectra of sodium molecules

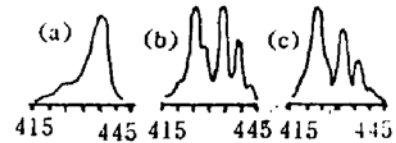
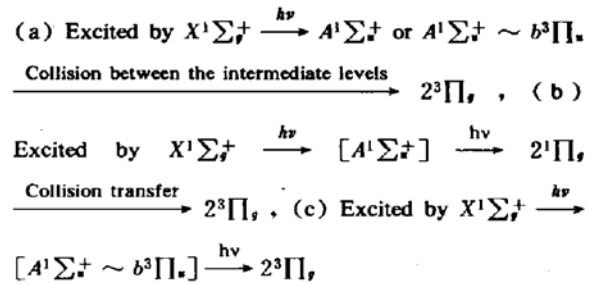


Fig. 3 Numerically simulation spectra of $2^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ in sodium molecules

(a) The population $N_{v',J'}$ of $2^3\Pi_u$ state is taken as boltzman distribution, (b) The population $N_{v',J'}$ of $2^3\Pi_u$ state is $v' = 31, J' = 16$, (c) The population $N_{v',J'}$ of $2^3\Pi_u$ state is $v' = 36, J' = 66$

随波长的改变, 辐射带的形状和位置(415~440 nm)不变, 说明其由 $2^3\Pi_u$ 态的同一区域跃迁至 $a^3\Sigma_u^+$ 态形成. 其中 440~460 nm 的辐射由 $2^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 的跃迁形成^[6]. 理论拟合谱表明这是由 $2^3\Pi_u$ 态底部跃迁至 $a^3\Sigma_u^+$ 态形成的辐射[图 3(a)].

2) 图 1 中的共振峰值信号对应(B)、(C)两种激发方式. 以方式(B)双光子激发 $2^1\Pi_u$ 态, 碰撞能量转移使 $2^3\Pi_u$ 和 $C^1\Pi_u$ 态获得布居后, 由 $2^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ 和 $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 的跃迁形成强度相近的紫区(415~440 nm)和紫外(315~370 nm)辐射. 图 2(b)给出了激发波数 $\bar{\nu} = 15667.3\text{ cm}^{-1}$, 对应 $2^1\Pi_u(8,16) \leftarrow [A^1\Sigma_g^+(9,15)] \leftarrow X^1\Sigma_g^+(0,16)$ (v, J 的标识参考文献[7])所观测到的辐射信号. 此时 $2^1\Pi_u(8,16)$ 与 $2^3\Pi_u(31,16)$ 能级差仅 1.3 cm^{-1} , 转移几率也较大. 由于 $2^1\Pi_u$ 与 $C^1\Pi_u$ 态之间的重叠区域更大, 因而与方式(C)相比, 由方式(B)使 $2^3\Pi_u$ 态布居而形成紫区辐射时, 总伴有较强的紫外辐射(315~370 nm); 同时使 $2^3\Pi_u$ 态获得布居的过程(B)中含有碰撞能量转移过程, 其紫区辐射特性与过程(C)不同. 实验观察到其辐射强度随外加 Ar 气的压力增大(10→4000 Pa), 呈先增强后变弱的趋势; 而对应过程(C)激发而产生的紫区辐射信号强度随 Ar 气压的增大呈减弱的趋势.

3) 双光子激发方式(C)获得的紫区辐射(415~440 nm)均呈图 2(c)所示的三峰结构, 随双光子共振激发波长的改变, 受激发的 $2^3\Pi_u$ 态的振、转能级不同, 形成的辐射带的三峰位置和相对强度呈慢变化. 此时的紫外辐射(315~370 nm)强度很弱. 图 2(c)给出了对应于

$2^3\Pi_g(36, 66) \leftarrow [A^1\Sigma_g^+(11, 67) \sim b^3\Pi_u(15, 67)] \leftarrow X^1\Sigma_g^+(0, 68)$, $\bar{\nu} = 15661.9 \text{ cm}^{-1}$ 激发过程所观测到的后向受激辐射谱, 其中紫外部分比紫区部分约弱一个数量级的强度.

从 $2^3\Pi_g$ 态某一振、转能级 (v', J') 跃迁至 $a^3\Sigma_g^+$ 态某一能级 E'' 处的谱线强度可表为:

$$I_{v', J' \rightarrow E''} = [64 \pi^4 c \gamma^4 / 3(2J' + 1)] \sum_{J''} S_{J', J''} N_{v', J'} (\langle \varphi_{v', J'} | De(\tau) | \varphi_{E'', J''} \rangle)^2 \quad (4)$$

式中, $N_{v', J'}$ 为上能级的布居, $h\nu = (E_{v', J'} - E'')$, $S_{J', J''}$ 为 Hönl-London 因子, $\varphi_{v', J'}$ 和 $\varphi_{E'', J''}$ 分别为上、下能级的振转波函数, 计算中涉及的能级数据和 $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 的电子跃迁偶极矩 $De(\tau)$ 分别取自文献[2]、[10]和[11]. 采用 FOCOM-M340S 计算机系统求解的 $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 的辐射谱结果表明, 随 v' 和 $N_{v', J'}$ 的改变, 谱形及峰值位置呈较大的变化, 但随 J' 的改变影响较小, 计算中 J' 取最可几值 45. 当 $2^3\Pi_g$ 态的振动布居能级从 $v' = 25$ 变至 45 时 (实验波长范围), 谱形基本呈三峰结构, 但峰值位置及强度呈缓慢变化. 图 3(b)、图 3(c) 给出了 $2^3\Pi_g(31, 16)$ 和 $2^3\Pi_g(36, 66)$ 跃迁至 $a^3\Sigma_g^+$ 形成的数值拟合谱. 与图 2(b)、图 2(c) 的实验结果比较, 两者基本相符. 由于在实验中无法完全排除激发方式(A)所形成的辐射, 所以在长波处 (特别是 436 nm 附近; 图 2(a)), 实验谱的强度总是比相应的拟合谱值要大. 通过拟合谱和实验谱的比较, 可为 $2^3\Pi_g$ 态的振动能级值 v' 提供进一步的依据. 按参考文献[1], $3^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 和 $4^3\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$. 两跃迁也在 410 ~ 440 nm 的范围产生与 $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 相近的辐射光谱, 但在本文的波长范围内, 只有从 $X^1\Sigma_g^+$ 态中较高振动能级出发的跃迁才能到达 $3^3\Pi_g$ 和 $4^3\Sigma_g^+$ 能态. 而 $X^1\Sigma_g^+$ 态的热布居分布随振动量子数的增大呈指数形式下降, 因而激发至该两态而产生的辐射极弱, 在数值拟合中未加考虑.

取 $N_{v', J'}$ 为布尔兹曼分布, 数值拟合谱示于图 3(a), 这与图 2(a) 十分相符. 它表明中间态分子相互碰撞激发结果主要使 $2^3\Pi_g$ 态的底部获得布居.

根据实验谱与拟合谱的比较、同核双原子分子的双光子偶极跃迁选择定则、实验测精确激发波长、 $X^1\Sigma_g^+$ 态的布尔兹曼分布规律及双光子跃迁信号的不同分支在不同偏振光场下强度变化, 并利用文献[2, 12~14]中 $2^3\Pi_g$, $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_g^+$ 和 $b^3\Pi_u$ 态的分子常数和相应的光谱项表达式, 由计算机自动搜寻, 对本实验中的一些强双光子跃迁信号进行了标识. 如图 1 中的激发线 1、2 和 3, 激发波数分别为 15665.5、15661.9 和 15659.0 cm^{-1} , 对应的跃迁是 $S(67)$, $O(68)$, $Q(69)$. 由图 1 可见, 当激发光由线偏振改为园偏振时, 双光子跃迁信号中 Q 支的相对强度减弱很多; 而 O 、 S 支的相对强度无明显变动. 表 1 给出了标识结果.

Table 1 The quantum number of $2^3\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ two-photon excitation

Wave Number (cm^{-1})	15404.7	15470.8	15521.3	15535.7	15665.5	15659.0	15661.9	15665.5
$X^1\Sigma_g^+(v, J)$	1,8	6,29	0,73	3,52	0,52	0,69	0,68	3,67
$2^3\Pi_g(v, J, \Omega)$	28,6,0	39,27,2	33,73,0	36,54,2	31,54,0	36,69,1	36,66,2	42,69,2

结 论 从 $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 紫区辐射带的分布和强度随激发方式和物理条件的改变可知:

1) 在 630 ~ 650 nm 的范围内, 主要有三种激发方式使钠分子 $2^3\Pi_g$ 态获得布居. 采用园偏振光激发, 可大大抑制分子碰撞而导致的 $2^3\Pi_g$ 态的布居. 由辐射谱的数值拟合及偏振等特性, 可标识 $2^3\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 的双光子跃迁谱线.

2) 采用小直径的样品池, 高温和充入适量 (Ar 约 530 Pa) 的缓冲气体, 以线偏振方式泵浦钠分子, 能在大范围的泵浦光波段获得 $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ 的强紫区辐射. 这些结果也可推广至

其它碱金属分子.

作者之一的潘永乐非常感谢中科院大连化物所李莉先生的许多有益的讨论.

参 考 文 献

- [1] L. Li, R. W. Field, CW optical-optical double resonance studies of the $2^3\Pi_g$, $3^3\Pi_g$, $4^3\Sigma_g^+$, and $1^3\Sigma_g$ Rydberg states of Na_2 . *J. Mol. Spectrosc.*, 1986, 117: 245~282
- [2] X. B. Xie, R. W. Field, L. Li *et al.*, Absolute vibrational numbering and molecular constants of the Na_2 $2^3\Pi_g$ state. *J. Mol. Spectrosc.*, 1989, 134: 119~128
- [3] Z. G. Wang, L. S. Ma, H. R. Xia *et al.*, The generation of UV and violet diffuse band stimulated radiation in a sodium dimer. *Opt. Commun.*, 1986, 58(5): 315~318
- [4] 王祖康, 张开昌, 唐小玲等, 宽波段范围内双光子泵浦钠分子产生的紫外和紫区漫散射带受激辐射. *光学学报*, 1986, 6(12): 1081~1085
- [5] 夏慧荣, 徐建文, 蔡继光等, 钠分子高激发三重态布居途径效率比较研究. *量子电子学*, 1986, 3(4): 294~295
- [6] S. Shandin, M. A. Gondal, S. M. Sharada, Observation of UV and violet diffuse bands of sodium dimer excited by XeF(351 nm) excimer laser. *Opt. Commun.*, 1989, 71(1,2): 65~71
- [7] L. S. Ma, Y. L. Pan, L. E. Ding *et al.*, Electronic energy transfer between the high-lying states of Na_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 187(1,2): 116~121
- [8] 潘永乐, 马龙生, 丁良恩等, 钠分子高位 $2^1\Pi_g$ 与 $C^1\Pi_u$ 态之间的碰撞能量转移. *光谱学与光谱分析*, 1992, 12(6): 25~28
- [9] A. J. Taylor, Identification of excited states of diatomic sodium by two-step polarization labelling (Ph. D. Dissertation), stanford, Cali., Stanford univ., 1982, 36~54
- [10] A. Honriet, F. M-Seeuws, Model potential calculations for the intermediate Rydberg states of Na_2 : adiabatic potential curves and molecular quantum defects. *J. Phys. B.*, 1990, 23: 219~240
- [11] J. Schleijen, C. J. Jalink, J. Korving *et al.*, The absorption spectrum of NaNa from 350 to 1075 nm. *J. Phys. B.*, 1987, 20: 2691~2711
- [12] R. Kusch, M. M. Hessel, An analysis of the $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ band system of Na_2 . *J. Chem. Phys.*, 1978, 68(8): 2591~2607
- [13] M. E. Kaminsky, New spectroscopic constants and RKR potential for the $A^1\Sigma_u^+$ state of Na_2 . *J. Chem. Phys.*, 1977, 66(11): 4951~4953
- [14] C. Effantin, O. Babaky, K. Hussein *et al.*, Interactions between the $A^1\Sigma_u^+$ and $b^1\Pi_u$ states of Na_2 . *J. Phys. B.*, 1985, 18: 4077~4087

Study of $2^3\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_u^+$ Two-Photon Transition in Sodium Molecule

Pan Yongle Ma Longsheng Ding Lianen
Jiang Changning Sun Dianping Shi Hongqi

(East China Normal University Joint Laboratory for Quantum Optics, Shanghai 200062)

(Received 9 November 1992; revised 10 June 1993)

Abstract By comparing the variations of equifrequency two-photon transition intensity in sodium molecules pumped by circularly and linearly polarized laser, and calculating the $2^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ simulation emission spectra numerically, the two-photon transitions $2^3\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ have been labelled.

Key words two-photon, polarization labelling.