

钠分子里德堡能级的无多普勒加宽 光光三共振光谱以及能级宽度和谱线位移*

潘永乐** 叶存云 夏慧荣 丁良恩 马龙生 王祖赓

(华东师范大学物理系, 上海 200062)

(中国科学院上海光学精密机械研究所、

华东师范大学量子光学(联合)开放实验室, 上海 201800)

摘 要 首次报道了钠分子一系列里德堡能级的无多普勒加宽光光三共振(DF-OOTR)激发荧光光谱, 测量了其谱线宽度和其谱线位置随温度、外加气体压力的变化情况。结果表明, 钠分子里德堡能级($n=5\sim 8$)的自然宽度(含均匀加宽)在 60~130 MHz 之间, 其大小主要与主量子数 n 有关。随钠原子浓度增大(温度升高), 或外加 Ar 气压力增大时, 钠分子各个里德堡能级谱线均出现红移, 数量在 100 MHz/ τ 之内, 但位移速率大小不一。

关键词 无多普勒加宽光光三共振激光光谱, 里德堡能级, 能级宽度, 谱线位移。

测量谱线的宽度、谱线的自位移和外加气体诱导位移是研究分子内部运动动力学特征受外界条件影响的常用方法^[1]。由于处于里德堡态的分子轨道半径大, 所受的束缚能低, 极易受外场或碰撞微扰^[2]。按壳层轨道图象, 里德堡分子轨道平均半径 $\langle r \rangle \propto n^2$ (n 为主量子数), 因而其几何截面 $\pi |\langle r \rangle|^2 \propto n^4$, 也就是里德堡分子的碰撞截面将随 n 的增大而急剧变化。对里德堡原子来说, 其能级寿命很长, 且 $\tau \propto n^3$ ^[3]。虽然有很多关于原子里德堡态能级寿命^[3~4]、压力展宽和位移^[3, 5]的文献, 但极少有关于碱金属分子方面的报道。只有 Demtroder^[6] 和 Van Raan^[7] 等人分别在 K_2 和 Li_2 中做过有关的工作。本文借助本实验室新建立的无多普勒加宽光光三共振激光光谱技术^[8], 观察了钠分子一系列里德堡能级的无多普勒加宽光光三共振光谱, 测量了谱线宽度和谱线随温度、外加气体压力的变化情况。

1 无多普勒加宽光光三共振光谱实验方法

无多普勒加宽光光三共振激光光谱实验装置和实验方法已在文献[8]中作了较为详细的描述。图 1 给出了钠分子的相应能级和无多普勒加宽光光三共振方法的激发、探测原理示意图。实验中采用的钠分子样品放在四端热管炉中, 由连续 Ar^+ 激光器(Coherent Innova-20) 输

* 本课题由国家自然科学基金会赞助。

** 现址: 复旦大学物理系激光物理和光学教研室, 上海 200433。

收稿日期: 1994年3月22日; 收到修改稿日期: 1994年6月16日

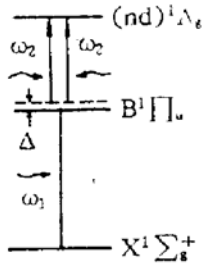


Fig. 1 DF-OOTR excitation scheme and the relative energy levels of sodium molecule

ω_1 : frequency of the Ar^+ laser (514.5, 496.5 or 488 nm); ω_2 : frequency of the dye laser; Wavy arrow: indicate the relative propagating directions of the lasers; Δ : detuning of the first pump laser from the intermediate level

出的光束被分为两束,小部分光被用来激发钠分子 $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 的第一步跃迁,大部分光则泵浦 R6G 的染料激光器 (CR-599-21),以单模锁频方式(线宽 1 MHz)输出的激光被分束后以反向同轴传输而聚集于样品池中心(并与输入样品池的 Ar^+ 激光重合),其被分别作为第二步光学共振激发高态 $(nd)^1\Lambda_g$ (Λ 表示 Σ 、 Π 或 Δ) $\leftarrow B^1\Pi_u$ 的饱和光和探测光。在光束垂直方向萃取的荧光信号,经紫外滤光片(透过范围是 280~380 nm,峰值位于 330 nm)后由光电倍增管收集。该信号馈送至锁相放大器处理后,由 X-Y 记录仪记录。它是与分子高能态选择激发直接对应的无多普勒加宽光光三共振信号。

由图 1 知,无多普勒加宽光光三共振激光光谱技术即能激发光光双共振到达的所有能级而获得极易标识的简化光谱,同时又能由上中能级间的两束互饱和和探

测光而获得无多普勒加宽的高分辨光谱信息。由此所获得的紫外荧光谱的激发线型是多普勒背景上的倒洛仑兹线型,线中心频率对应着上中两能级之间的频率差值,线宽反映的是上中两能级自然宽度(含均匀加宽)的信息 γ_{bc} (高能级 c 至中间能级 b 的横向弛豫速率)。该窄信号特征在整个线型中所处的位置和对称性对应第一步激发光与中间能级的失谐特性。这样则可由第一步激发光的频率与失谐的大小确定中间能级的高度,由第二步激发光的频率确定上中能级的差值,从而同时确定中间能级和上能级随实验条件变化的能级位移绝对值^[8]。

2 钠分子里德堡能级的无多普勒加宽光光三共振谱线宽度

本文着重观察了已用光光双共振方法标识好的一系列钠分子里德堡能级^[9]的无多普勒加宽光光三共振紫外荧光激发谱线型。由于无多普勒加宽光光三共振光谱线型中的负洛仑兹尖峰的半宽度为 $\gamma_{bc} = 1/2(\gamma_b + \gamma_c)$,此处 γ_b 和 γ_c 为计及一切均匀加宽机制后的 b 和 c 能级的纵向弛豫速率^[8]。钠分子 $B^1\Pi_u$ 态的自然寿命 $\tau_b = 8 \text{ ns}$ ^[10],即 $\gamma_b = (2\pi\tau)^{-1} = 20 \text{ MHz}$,因此,在极低钠分子气压、低激光功率密度条件下应可由实验测得的 γ_{bc} 和 $\gamma_c = 2\gamma_{bc} - \gamma_b$ 推出相应里德堡能级的自然宽度(含均匀加宽)。表 1 列出了实验温度为 420 °C,且不加任何外来气体的条件下,由无多普勒加宽光光三共振光谱技术测得的部分钠分子里德堡能级的 γ_{bc} 值和推算得出的相应自然宽度 γ_c 值。从表 1 中给出的结果可知,这些里德堡能级的自然宽度(含均匀加宽)在 60~130 MHz 之间,比中间能态 ($B^1\Pi_u$) 的自然宽度大得多,这与文献[6]中报道的 Li_2 的 $(5d)^1\Pi_g$ 和 $(6d)^1\Delta_g$ 能级宽度(约 80 MHz)非常接近。对于处于更高里德堡态的分子,存在着更为密集和彼此交叉的能级,粒子的碰撞转移、预离解及各种弛豫通道的增多,导致了这些能态的有效寿命缩短,相应里德堡能级宽度的展宽。实验得出该量级的结果是非常合理的。

对里德堡原子来说,能级寿命很长,且 $\tau \propto n^3$ ^[3]。即: $\gamma_c \propto 1/n^3$ 。如钠原子,当 $n = 7$ 时, $\gamma_c[\text{Na}(7s)] \approx 0.7 \text{ MHz}$ ^[3]。显然由实验获得的钠分子里德堡能级的相应结果并不遵循这一规律,这与人们根据里德堡原子能级寿命很长而得出的里德堡分子能级寿命也应很长的推断明

Table 1. The width of Rydberg levels in sodium dimer

upper state	intermediate state	γ_{bc}	γ_c
$(nd)^1 \Lambda_g(v, J)$	$B^1 \Pi_u(v', J')$	(MHz)	(MHz)
$(5d)^1 \Pi_g(21, 42)$	$B^1 \Pi_u(6, 43)$	75	130
$(6d)^1 \Pi_g(13, 55)$	$B^1 \Pi_u(9, 56)$	70	120
$(6d)^1 \Pi_g(15, 55)$	$B^1 \Pi_u(9, 56)$	70	120
$(7d)^1 \Pi_g(4, 42)$	$B^1 \Pi_u(6, 43)$	63	105
$(7d)^1 \Pi_g(4, 44)$	$B^1 \Pi_u(6, 43)$	63	105
$(7d)^1 \Delta_g(2, 74)$	$B^1 \Pi_u(3, 75)$	75	130
$(7d)^1 \Delta_g(4, 43)$	$B^1 \Pi_u(6, 43)$	75	130
$(8d)^1 \Delta_g(4, 42)$	$B^1 \Pi_u(6, 43)$	40	60
$(8d)^1 \Delta_g(4, 43)$	$B^1 \Pi_u(6, 43)$	45	70

显不同。从表 1 的结果可知, $(nd)^1 \Pi_g$ 通道的 n 从 5 到 7, 相应里德堡能级宽度从 130 MHz 降至 105 MHz, 而 $(nd)^1 \Delta_g$ 通道的 n 从 7 到 8, 相应里德堡能级宽度也是变窄; 且两通道内 n 相同的能级, 其宽度相同或非常接近。因而各里德堡系列的能级宽度(或寿命)主要由主量子数 n 确定(在 $n = 5 \sim 8$ 的观察范围内); 且随 n 的增大, 出现 γ_c 略有递减的趋势。

3 钠分子里德堡能级谱线的自位移

实验中, 观测了钠分子一些里德堡能级的无多普勒加宽光光三共振荧光激发谱线随样品池温度(即自加宽气压)的变化情况。图 2 给出了 $(6d)^1 \Pi_g(15, 41) \leftarrow B^1 \Pi_u(10, 42)$ 和 $(7d)^1 \Pi_g(4, 42) \leftarrow B^1 \Pi_u(6, 43)$ 两跃迁所对应的无多普勒加宽光光三共振激发荧光谱线型随温度的变化。观察几条谱线, 结果均是略呈极小的红移; 且温度从 360 °C 升至 460 °C 时, 总位移 < 100 MHz。在 360 °C ~ 460 °C 的范围内, 热管炉内钠的饱和蒸汽压从 66.6 Pa 变化至 800 Pa, 相应钠分子含量的变化从约占原子总量的 3% 变化至 8%^[11], 因而在热管炉中的钠蒸汽 90% 以上以原子的形式成在。在相互碰撞过程中起碰撞对作用的主要是钠原子。这表明, 在 $(nd)^1 \Pi_g$ 和 $(nd)^1 \Delta_g$ 两通道内钠分子的里德堡能级($n = 5 \sim 8$) 与钠原子碰撞时谱线的位移很小, 可感知的微小位移包含钠分子之间的碰撞自位移。该值与 Van Raan 等人用 633 nm 的 He-Ne 激光器泵浦 K_2 的 B 态, 然后用一台连续的单模可调染料激光器探测 $n = 18$ 和 $n = 54$ 的两条谱线的自位移或诱导位移^[7] 获得的结果($n = 18$ 谱线的自位移约 200 MHz/ τ (也为红移)) 相比, 相应要小得多。这可能是被测 K_2 能级高得多, 更易受外界因素的影响之故。

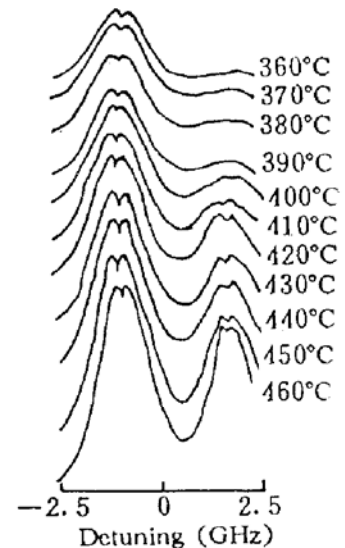


Fig. 2 DF-OOTR spectral lineshapes under various temperature
The corresponding transitions are:
Right line, $(6d)^1 \Pi_g(15, 41) \leftarrow B^1 \Pi_u(10, 42)$ Left line, $(7d)^1 \Pi_g(4, 42) \leftarrow B^1 \Pi_u(6, 43)$

4 钠分子里德堡能级谱线的诱导位移

为进一步观察钠分子里德堡能级的动力学特征, 测定了无多普勒加宽光光三共振激发荧光谱随外加气体(氩气)的压力变化情况。图 3 给出了与图 2 相对应的两条无多普勒加宽光光三共振谱线随外加氩气气压的变化情况。从图中可知, 该两条谱线受外加氩气气压的影响程度相差很大。当氩气气压从 0 变到 3.2 kPa 时, $(7d)^1 \Pi_g(4, 42) \leftarrow B^1 \Pi_u(6, 43)$ 这一跃迁所对应的无多普勒加宽光光三共振谱线中心的最大红移仅为 200 MHz; 而 $(6d)^1 \Pi_g(15,$

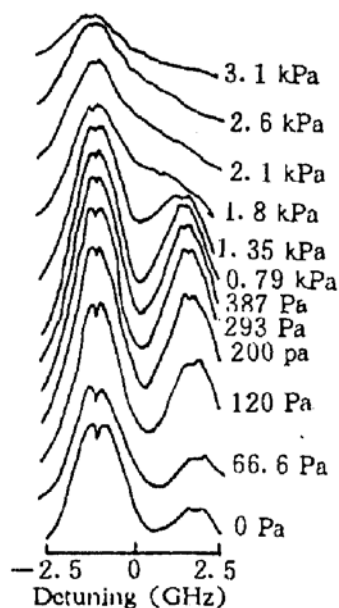


Fig. 3 DF-OOTR spectral lineshapes under various buffer gas (Ar) pressure

The corresponding transitions are,
 Right line — $(6d)^1\Pi_g(15, 41)$
 $\leftarrow B^1\Pi_u(10, 42)$
 Left line — $(7d)^1\Pi_g(4, 42) \leftarrow B^1\Pi_u(6, 43)$

$41) \leftarrow B^1\Pi_u(10, 42)$ 跃迁所对应的无多普勒加宽光光三共振谱线中心则红移很大, 当压力增至 1.33 kPa 左右时, 红移就已达 750 MHz, 压力继续增大, 就并入 $(7d)^1\Pi_g(4, 42) \leftarrow B^1\Pi_u(6, 43)$ 跃迁所对应的无多普勒加宽光光三共振谱线中而无法辨认了。与由于钠原子碰撞而产生的谱线位移相比, 由于氩原子碰撞而产生的谱线诱导位移相应要大得多。如 $(6d)^1\Pi_g(15, 41)$ 能级谱线在气压变至 800 Pa 时, 诱导位移就达 250 MHz 以上。按经典力学模型, 粒子之间的碰撞截面为 πd^2 , 其中 $d = r_1 + r_2$, 而 r_1 和 r_2 分别为两碰撞对的几何半径。对原子来说, 其几何半径 $r = r_0 A^{1/2}$ (A 为原子的质量数)。因而 Ar ($A = 40$) 和 Na_2 之间的碰撞截面比 Na ($A = 23$) 与 Na_2 之间的碰撞截面要大, 所以钠分子里德堡能级谱线由于 Ar 的碰撞产生的诱导位移比由于 Na 的碰撞产生的位移要大一些。

观察其它 $^1\Pi_g$ 和 $^1\Delta_g$ 态的情况, 发现各个跃迁所对应的能级所受的影响大小不一, 但都呈红移的现象, 也即随压力的增大, 上中两能级间隔 ω_{bc} 减小。文献[7]中, 给出了 K_2 分子中 $n = 54$ 的里德堡能态谱线随 Ar 气气压变化产生约为 79 MHz/ τ 的诱导红移。该结果与钠分子里德堡能级中诱导红移最大的谱线相近。Demtröder 等人^[6]用两台连续的单模可调谐染料激光器两步共振激发(光光双共振技术) Li_2 的一些里德堡

能级, 观察了相应的碰撞展宽和位移, 由于 Ar 原子和 Li_2 碰撞而使谱线 $(5d)^1\Pi_g$ 、 $(5d)^1\Delta_g \leftarrow B^1\Pi_u$ 产生的诱导红移结果分别为 32 MHz/ τ 和 34 MHz/ τ 。这与钠分子中较大的诱导红移相近。图 4 给出了钠分子从中间能态 $B^1\Pi_u$ 跃迁至里德堡能态 $(6d)^1\Pi_g$ 、 $(7d)^1\Pi_g$ 、 $(7d)^1\Delta_g$ 、

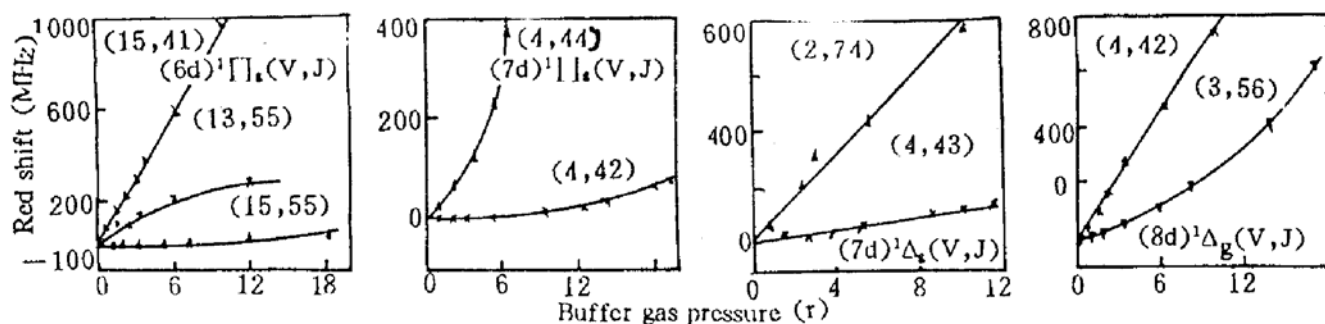


Fig. 4 DF-OOTR line-shifts induced by buffer-gas(Ar) for a series of Rydberg states

和 $(8d)^1\Delta_g$ 的一些无多普勒加宽光光双共振荧光激发谱线中心(谱线凹陷中心频率严格对应着上中两能级之间的频率差值) 随所加氩气气压的变化情况。从已有的实验结果可知, Ar 原子与碱金属分子碰撞均导致里德堡能级跃迁谱线的红移, 数量在 100 MHz/ τ 之内, 且红移速率相近。从已有的实验结果还未发现这些谱线红移量的大小与主量子数或振、转量子数之间存在什么明显的依赖关系, 具体的规律和相应的机制还有待于大量而系统的工作。

小结 本文借助无多普勒加宽光光三共振激光光谱技术, 首次较系统地观察了钠分子一系列里德堡能级的无多普勒加宽光光三共振光谱, 测量了其谱线宽度和谱线中心随温度、外加气体压力的变化情况。与里德堡原子能级宽度正比于 $1/n^3$ 不同的是钠分子里德堡能级 ($n = 5$

~8)的自然宽度(含均匀加宽,在60~130 MHz之间)比中间能级(约20 MHz,相当 $n=3$)要宽得多,其大小与主量子数 n 有关。随钠原子浓度增大(温度升高),或外加Ar气压力增大,钠分子各个里德堡能级谱线均出现红移,但位移速率大小不一,数量在100 MHz/ τ 之内。

参 考 文 献

- [1] N. Allard, J. Kielkopf, The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines. *Rev. Mod. Phys.*, 1982, **54**(4): 1103~1182
- [2] Z. G. Wang, H. R. Xia, *Molecular and Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, New York, Berlin, 1991, 56~61
- [3] R. F. Stebbings, F. B. Dunning, *Rydberg States of Atoms and Molecules*, Cambridge Univ. Press, 1983: 1~274
- [4] T. Gallagher, W. Cooke, Interactions of blackbody radiation with atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **42**(13): 835~839
- [5] H. Heinke, J. Lawrenz, K. Niemax *et al.*, High-spin states in ^{87}Tc . *Z. Phys.*, 1983, **A312**(4): 329~337
- [6] R. Bombach, B. Hemmerling, W. Demtroder, Measurement of broadening rates, shifts and effective lifetimes of Li_2 Rydberg levels by optical double-resonance spectroscopy. *Chem. Phys.*, 1988, **121**(3): 439~447
- [7] A. F. J. Van Raan, J. E. M. Haverkort, J. Korving, Self-shift and foreign-gas induced shift of molecular Rydberg states measured in a thermonic heat-pipe oven. *J. Phys.*, 1984, **B17**(23): L823~L827
- [8] Pan Yongle, Ye Cunyun, Xia Huirong *et al.*, Study of the Doppler-free optical-optical triple-resonance spectroscopy and its lineshapes. *Acta Physica Sinica* (Overseas edition), 1995, **4**(1): 6~15
- [9] Pan Yong-Le, Ma Long-Sheng, Ding Liang-En *et al.*, Optical-optical double-resonance spectroscopy of the high-lying Rydberg states ($8d^1\Delta_2$) in Na_2 . *J. Mol. Spectrosc.*, 1993, **162**(1): 178~183
- [10] A. G. Astill, A. J. McCaffery, S. J. Taylor *et al.*, Electronic energy transfer in Na_2 . *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(1): 184~191
- [11] A. N. Nesmeyanov, *Vapour Pressure of the Elements*. Academic Press, New York, 1963: 32~37

The DF-OOTR Spectra of Rydberg Levels in Sodium Molecules and the Widths and Lineshifts of These Energy Levels

Pan Yongle Ye Cunyun Xia Huirong

Ding Liangen Ma Longsheng Wang Zugeng

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062)

(Joint Laboratory for Quantum Optics, Shanghai Institute of Optics & Fine Mechanics,

Academia Sinica and East China Normal University, Shanghai 201800)

(Received 22 March 1994; revised 16 June 1994)

Abstract This paper reports for the first time the Doppler-free optical-optical triple-resonance(DF-OOTR) excitation fluorescence spectra for a series of Rydberg energy levels in sodium molecules, and the linewidths and lineshifts under the variations of temperature and foreign buffer-gas pressure. The results demonstrated that the natural widths(including homogeneous broadening) of these Rydberg energy levels($n=5\sim 8$) are between 60~130 MHz, and mainly depend on the principal quantum number n . All these levels are in red line-shifts with the increase of atomic density (the increase of temperature) or foreign buffer-gas(Ar) pressure, but with different shift rate within 100 MHz/ τ .

Key words Doppler-free optical-optical triple-resonance spectroscopy, Rydberg energy level, linewidth and line-shift.