

1.06 μm 区域的 Cs_2 分子吸收光谱

林岳明 何慧娟

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 用 RKR(Rydberg-Klein-Rees)方法计算了 Cs_2 分子的 $X^1\Sigma_g^+$ 和 $A^1\Sigma_u^+$ 的势能曲线, 求解了 Cs_2 分子核运动的径向薛定谔方程, 获得 X 态与 A 态间跃迁的 Franck-Condon 因子和 1.06 μm 附近区域的吸收光谱, 并与实验测得的吸收光谱作了比较, 两者相当符合。

关键词 分子光谱, 吸收光谱。

1 引 言

众所周知, 实现激光器的主动稳频, 必须有一个参考系统, 即参考频率。通常利用一定精细度法布里-珀罗腔的透射或反射光强频谱分布^[1, 2]、原子^[3]或分子的饱和吸收线^[4, 5]作为参考频率。对于法布里-珀罗腔, 环境温度的变化、振动和噪声等因素使它的频谱分布中心频率发生漂移, 因此只适合激光相对稳频。而对于原子或分子饱和吸收线的中心频率, 它们不受上述环境因素的影响, 因此适合于激光绝对稳频。常用的固体激光器工作波长为 1.06 μm , 由于以前没有找到 1.06 μm 区域的频标, 固体激光器的稳频技术发展受到一定的限制。近年来, 在 H_2O 、 Cs_2 、 C_2HD 和 CO_2 中已经观察到 1.06 μm 区域的吸收跃迁, 其中 Cs_2 已成功地作为 1.06 μm 固体激光器的频标^[4]。Klaus Wallmeroth 等人实验上用 I_2 分子吸收线定标 Cs_2 在 1.06 μm 区域的吸收线, 它的谱线数受到限制^[6]。早年 Benechict 等人测量了 Cs_2 在 0.8~1.3 μm 区域 Cs_2 的吸收系数, 从光谱上来说相当粗糙, 分辨率 0.8 nm, 只能反映分子吸收带随频率变化的轮廓和趋势^[7]。另外, 不同晶体的 1.06 μm 掺钕激光器, 输出频率可相差几十千兆赫, 如 $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ 和 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 相差 55.6 GHz^[8]。因此, 对 Cs_2 分子吸收光谱在 1.06 μm 区域作深入细致的理论计算, 指导实验, 消除弱线, 选择强线, 提高信噪比, 具有重要的现实意义。本文计算了 Cs_2 分子跃迁 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ 在 1.06 μm 区域的电子振转吸收谱, 并在实验上测量了 1.06 μm 区域的吸收谱, 以证实计算的可靠性。

2 吸收光谱计算原理

对于分子吸收, 由文献[9]可知:

* 本工作得到国家自然科学基金委和中国科学院上海光学精密机械研究所量子开放实验室的资助和支持。

收稿日期: 1995 年 12 月 7 日; 收到修改稿日期: 1996 年 7 月 11 日

$$\Delta I_{abs}^{nm} = I_0^{nm} N_m B_{mn} h \nu_{nm} \Delta x \quad (1)$$

式中 ΔI_{abs}^{nm} 表示在 Δx 厚的薄层内分子从 m 能级跃迁到 n 能级的吸收强度, ν_{nm} 为跃迁频率, I_0^{nm} 为频率 ν_{nm} 的入射光强, N_m 为处于 m 能级的分子密度, B_{mn} 为爱因斯坦吸收跃迁几率。对大多数分子来说, N_m 只需考虑配分函数就行了, 即

$$N_m = \frac{N \exp[-(h\nu_m/kT)]}{\sum_n \exp[-(h\nu_n/kT)]} \quad (2)$$

式中 N 为总的分子密度, ν_m 处于 m 态的波数能量。但对同核双原子分子还需考虑原子核自旋对玻尔兹曼统计的修正。对于给定的原子核自旋量子数 I , 核交换时波函数对称与反对称状态的统计权重比和爱因斯坦吸收跃迁几率 B_{mn} 为

$$\frac{N_s}{N_a} = \frac{I+1}{I}, \quad (3)$$

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} |R^{nm}|^2, \quad (4)$$

式中 R^{nm} 为能级 n 与 m 间的跃迁偶极矩。为了计算 R^{nm} , 就得从分子运动的薛定谔方程出发, 在 Born-Oppenheimer 近似下将分子的电子运动波函数和核运动波函数分离开来, 那么跃迁偶极矩可表示为

$$|R^{nm}|^2 = \left| \int \psi_v' \left(\int \psi_e'^* M_e \psi_e'' d\tau_e \right) \psi_v'' dr \times \int \psi_{J'\Lambda'M'} |D(\theta, \chi, \phi)| \psi_{J''\Lambda''M''} \sin \theta d\theta d\phi \right|^2 \quad (5)$$

二个积分号分别决定了分子电子跃迁及振转跃迁的选择定则。其中第二项积分给出 Hnl-London 因子, 即谱线强度因子 $S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'}$, 它的值可参阅文献[9]。本文感兴趣的是第一项积分,

令 $R_e = \int \psi_e'^* M_e \psi_e'' d\tau_e$, 在一级近似下, $R_e(r)$ 为常数。这样(5)式成为

$$|R^{nm}|^2 = |R_e|^2 q_{v'v''} S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'} \quad (6)$$

其中 $q_{v'v''} = \left| \int \psi_v' \psi_v'' dr \right|^2$ 为 Franck-Condon 因子。

综上所述, 吸收强度可表示为

$$\Delta I_{abs}^{nm} = I_0^{nm} \left[\frac{N e^{-(h\nu_m/kT)}}{\sum_n e^{-(h\nu_n/kT)}} \right] h\nu_{nm} \Delta x \times \frac{8\pi^3}{3h^2c} |R_e|^2 q_{v'v''} S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'} \quad (7)$$

式中 $|R_e|^2 = \left| \int \psi_v' \psi_v'' (R_0 + \alpha r + \beta r^2) dr \right|^2 / \left| \int \psi_v' \psi_v'' dr \right|^2$, 它是 v', v'' 的慢变化函数。 N 为总分子密度, 对同核双原子分子还应包括与自旋有关的修正因子。因为本文关心的是相对吸收强度, 故忽略配分函数中的 $\sum_n \exp[-(h\nu_n/kT)]$ 项。考虑在一定的分子振动能级范围内 $|R_e|^2$ 、 ν_m 、 ν_{nm} 和 $S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'}$ 为常数, 那么

$$\Delta I_{abs}^{v', v''} \propto q_{v'v''} \quad (8)$$

因为不同的 (v', v'') 能带间的 $q_{v'v''}$ 值可以相差几个数量级, 因此 $q_{v'v''}$ 是衡量振动跃迁强弱的标志, 是计算分子吸收谱的关键。

利用 RKR 法, 根据实验观察到的光谱常数可计算出分子的势能函数, 然后求解分子核运动薛定谔方程, 得到径向波函数^[10]。实际上在计算 Cs_2 分子 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ 跃迁时, 先根据选择定则 ($\Delta J = \pm 1, \Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 确定所计算的跃迁在 $1.06 \mu\text{m}$ 区域内, 然后再计算相应跃迁能级的夫兰克-康登因子, 最后把各个跃迁叠加起来就得到 $1.06 \mu\text{m}$ 区域 Cs_2 的吸收精细谱。

3 计算结果

本文计算 X 态和 A 态势能曲线时分别采用 Raab^[13] 和 Verges^[14] 报道的分子 Dunham 系数, 如表 1、表 2 所列。图 1 表示 X 态和 A 态势能曲线 $r(U)$, 取平衡位置的势能为零。然后在 0.3~0.8 nm 范围内三次样条插值 $r(U)$ 得到图 2 所示的势能曲线 $U(r)$ 。在插值过程中, 取各自的离解能为零。取 A 态的振动量子数 v' 在 0 到 30 之间, X 态的 v'' 在 0 到 30 之间。图 3 为 1.06 μm 区域的计算所得的吸收光谱。为验证计算结果的可靠性, 将对吸收光谱进行实验测量。

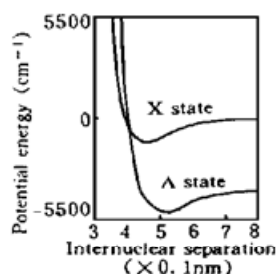


Fig. 2 The potential after interpolation onto the range from 0.3 to 0.8 nm, where zero energy is now at the dissociation limit. Now the potential range is - 5, 100 to 210, 397 cm^{-1}

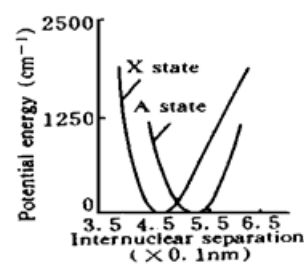


Fig. 1 The calculated molecular cesium RKR potentials, $r(U)$. Where potential energy U is equal to 0 at the equilibrium position for A and X state. The radial coordinate ranges from 0.387 to 0.628 nm, while the potential reaches nearly to 1900 cm^{-1}

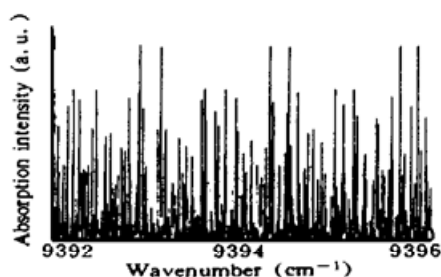


Fig. 3 The absorption spectrum of molecular cesium in the frequency range from 9392 cm^{-1} to 9396 cm^{-1}

Table 1. Dunham type coefficients for the $X^1\Sigma_g^+$ state of Cs_2 molecule. All values are given in cm^{-1} and taken from [13]

i	Y_{i0}	Y_{i1}	Y_{i2}	Y_{i3}	Y_{i4}
0		1.174343×10^{-2}	-3.7289×10^{-9}	2.515×10^{-15}	-1.1783×10^{-20}
1	42.019363	-2.20994×10^{-5}	-1.723×10^{-11}	-2.202×10^{-16}	2.920×10^{-21}
2	-8.19020×10^{-2}	-9.091×10^{-8}	-0.52×10^{-13}	0.943×10^{-18}	-1.345×10^{-22}
3	-9.057×10^{-5}	-4.246×10^{-10}	-4.946×10^{-15}		
4	-3.220×10^{-7}	-4.197×10^{-12}			
5	-5.746×10^{-9}				

Table 2. Dunham type coefficients for the $A^1\Sigma_u^+$ state of Cs_2 molecule. All values are given in cm^{-1} and taken from [14]

i	Y_{i0}	Y_{i1}	Y_{i2}	Y_{i3}
0	9627.06	9.0469×10^{-3}	1.979×10^{-9}	1.81×10^{-15}
1	36.122	1.77×10^{-5}	1.05×10^{-11}	
2	0.3638	2.48×10^{-6}		
3	-1.211×10^{-2}	-3.11×10^{-7}		
4	0.1306×10^{-3}	1.18×10^{-8}		
5		-1.54×10^{-10}		

4 吸收光谱的测量

由于 Cs_2 分子在 1064 nm 附近吸收光谱很弱, 可以采用加高温^[15] 或者把吸收池放在高精度法布里-珀罗腔中^[16] 以提高测量系统的信噪比。本文采用两项措施来提高信噪比: 1) 用锁相同步检测, 声光调制器代替机械斩波器。通过提高调制频率, 使被测信号的频率远离激光强度噪声和频率噪声集中的低频区, 从而提高测量系统的信噪比。2) 增大有效吸收光程。把吸收池放在高反镜之间, 入射光经过吸收池, 再来回反射几次, 然后入射到光电接收器上。建立了如图 4 所示的实验装置。单频激光器的输出光一分为三, 两路光分别用作测量波长和检测激光运行模式, 另一路用来测量吸收光谱。波长计为美国 Burleigh 公司的 WA-20 型产品。法布里-珀罗为共焦扫描干涉仪, 其精细度 $\mathcal{F} = 100$, 自由光谱范围 $FSR = 0.535 \text{ GHz}$ 。用 XC14A 脉冲发生器同步触发声光驱动电源 AOQ-40-I (上海市激光技术研究研制) 和 EG&G Model 5210 锁相放大器, 调制频率为 30 kHz。Cs₂ 吸收池直径 $\phi 25 \text{ mm}$ 长 100 mm, 用耐热玻璃做成。实验时把它放在加热陶瓷管内加热, 陶瓷管通过外绕 Ni-Cr 丝和热偶分别进行加温和控温。用扫描锯齿波一方面驱动激光输出腔镜上的 PZT, 使激光频率扫描, 最大可扫描频率范围为 $4.92 \text{ GHz} (0.164 \text{ cm}^{-1})$; 另一方面驱动 X-Y 记录仪的 X 方向, 记录吸收谱。

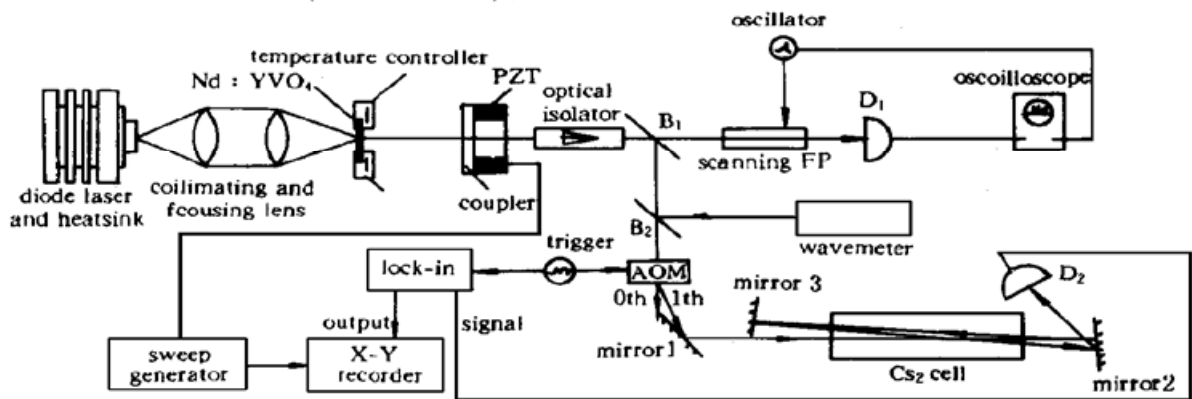


Fig. 4 Schematic diagram of the experimental setup. B1 and B2 are beam splitters, D1 and D2 are photodetectors

图 5 为实验测得的吸收谱。此时 Cs_2 被加热到 250°C , 入射光功率为 6 mW, 光强度 0.012 W/cm^2 。锯齿波扫描时间 10 s, 扫描电压 100 V, 频率扫描一个周期约为 45 V, 因此激光频率每扫描一个周期约 4.5 s。为了便于比较, 取图 3 从 9395.20 cm^{-1} 到 9395.60 cm^{-1} 的部分, 如图 6 所示。与实验测得的结果比较, 如表 3 所示, 两者符合得相当好, 说明本文的理论计算结果是可靠的。

Table 3. The comparison between calculated frequencies and observed frequencies

No.	A state		X state		Calculated frequency (cm^{-1})	Observed frequency (cm^{-1})
	v''	J''	v'	J'		
1	11	258	9	257	9395.389	9395.39
2	12	56	7	57	9395.393	9395.40
3	13	267	11	266	9395.410	9395.41
4	15	54	12	53	9395.437	9395.43
5	17	74	12	75	9395.455	9395.46
6	21	102	16	123	9395.477	9395.47
7	24	124	19	125	9395.502	9395.51

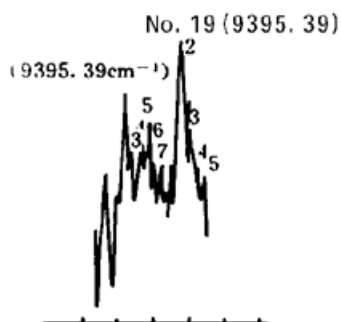


Fig. 5 Experimental absorption spectra of molecular cesium vapor in the frequency tuning range of the Nd:YVO₄ laser, near 1.064 μm . The horizontal scale is frequency scale of 1.59 GHz/div, and the vertical scale is absorption intensity (arbitrary value)

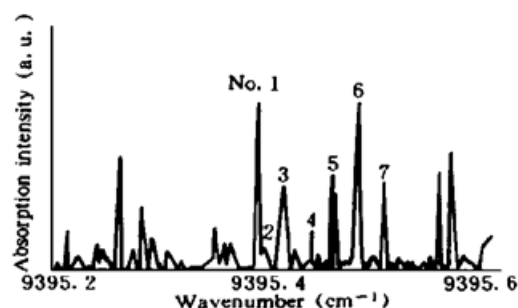


Fig. 6 The part of the spectrum shown in Fig. 3 on expanded frequency scale

结 论 利用实验获得的光谱常数,用 RKR 法可计算得到 Cs_2 分子 $X^1\Sigma_g^+$ 态和 $A^1\Sigma_u^+$ 态的势能曲线,然后求解薛定谔方程得出 X 和 A 态的波函数,就可获得它们之间跃迁的夫兰克-康登因子和 1.06 μm 区域的吸收光谱。实验中采用声光调制和增大有效吸收光程的方法,提高系统的信噪比,测量了 Cs_2 分子的吸收谱。计算结果与实验结果比较符合得很好。这说明本文的计算是合理的,结果是可靠的。据作者所知,在国内外杂志上还未见有关 1.06 μm 区域铯分子吸收谱计算方面的详细报道。因此,这些计算结果不仅为用铯分子吸收线作为 1.06 μm 固体激光频标的工作者提供参考,而且也可有关光谱工作者提供一定的参考。

感谢华东师范大学夏慧荣教授的有益讨论,同时也感谢复旦大学潘永乐博士后在计算过程中提供的帮助。

参 考 文 献

- [1] R. W. P. Drever, J. L. Hall, *et al.*, Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator. *Appl. Phys. (B)*, 1983, **31**(2) : 97~ 105
- [2] T. Day, A. C. Nilsson, *et al.*, 30-Hz linewidth, diode-laser-pumped, Nd:GGG noplanar ring oscillators by active frequency stabilization. *Electron. Lett.*, 1989, **25**(13) : 810~ 811
- [3] Hirokazu Hori, Yoshinobu Kitayama, *et al.*, Frequency stabilization of GaAlAs laser using a Doppler-free spectrum of the Cs-D₂ line. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1983, **QE-19**(2) : 169~ 179
- [4] A. A. Mak, S. G. Muravitsky, *et al.*, New laser for interferometry with long-term frequency stabilization at 1.06 μm onto molecular Cesium standard. *Proc. SPIE (Interferometry '89)* **1121** : 479~ 485
- [5] S. V. Kruzhalov, V. A. Parfenov, *et al.*, Frequency stabilization of a Nd:YAG laser by means of 127 absorption lines. *Sov. Tech. Phy. Lett.*, 1985, **11**(3) : 111~ 112
- [6] Klaus Wallmeroth, Rudolf Letferer, Cesium frequency standard for lasers $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(14) : 812~ 813
- [7] R. P. Beuedict, D. L. Drommond, L. A. Schlie, Absorption spectra of the Cs_2 molecule. *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(10) : 4600~ 4607
- [8] Takunori Taira, Akira Mukai, *et al.*, Single-mode oscillation of laser-diode-pumped Nd:YVO₂ microchip laser. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(24) : 1955~ 1957

- [9] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed, Van Nostrand, New York, Reinhold Company, 1950
- [10] J. W. Cooley, An improved eigenvalue corrector formula for solving the schrödinger equation for central fields. *Math. Computation*, 1961, **15** : 363~ 374
- [11] R. N. Zare, Calculation of intensity distribution in the vibrational structure of electronic transitions: the $B^3\Pi_{o^+u} - X^1\Sigma_{o^+g}$ resonance series of molecular iodine. *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**(7) : 1934
- [12] M. E. Kaminsky, Ph. D. Thesis, M. L. Report, No. 2531, Stanford University, 1976
- [13] M. Raab, G. Hong, W. Demtröder, High resolution laser spectroscopy of Cs₂ II: Doppler-free polarization spectroscopy of the $C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ system. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**(9) : 4370~ 4386
- [14] J. Verges, C. Amiot, The Cs₂A¹ Π_u^+ \leftarrow X¹ Σ_g^+ fluorescence excited by the Ar⁺ 1.09 μ m laser line. *J. Mole. Spectrosc.*, 1987, **126**(2) 1393~ 404
- [15] O. A. Orlov, V. I. Ustyugov, Molecular cesium reference for frequency stabilization of a 1.06 μ m Nd:YAG laser. *Sov. Tech. Lett.*, 1986, **12**(3) : 120~ 121
- [16] Arie Arie, Eran Inbar, Laser spectroscopy of molecular cesium near 1064 nm enhanced by a Fabry-Perot cavity. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(1) : 88~ 90

Molecular Cesium Absorption Spectra near 1.06 μ m

Lin Yueming He Huijuan

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 7 December 1996; revised 11 July 1996)

Abstract The potentials for molecular cesium (Cs₂) $X^1\Sigma_g^+$ and $A^1\Sigma_u^+$ states have been calculated by RKR method. A set of Franck-Condon factors for X state ($v'' = 0 \sim 30$) \leftrightarrow A state ($v' = 0 \sim 30$) have been obtained by solving radial Schrödinger equation of nuclei. The absorption spectra is demonstrated in the wavelength near 1.06 μ m. The calculated absorption spectra are in good agreement with experimental ones.

Key words molecular spectrum, absorption spectrum.