

文章编号 : 0253-2239(2001)09-1088-05

碰撞对钠分子梯形能级系统高位能级布居的影响^{*}

王蔚生¹⁾²⁾ 邓 乐¹⁾ 孙真荣¹⁾ 丁良恩¹⁾ 王祖赓¹⁾

(1), 华东师范大学物理系教育部量子光学开放实验室, 上海 200062)
(2), 福州大学电子系, 福州 350002

摘要: 以氩气为缓冲气体, 在实验上研究了碰撞过程对钠分子梯形能级系统高位能级两种布居过程的影响。对于双光子激发过程, 由于消相碰撞, 无多普勒加宽的洛伦兹尖峰随缓冲气体压力的增大而很快消失, 加入少量缓冲气体时, 碰撞激发过程对以多普勒宽度为特征的信号有一定的增强作用, 但加入过量缓冲气体会由于消布居作用使信号减弱。对于主要通过碰撞实现高位能级布居的过程, 加入缓冲气体对高位能级布居起关键作用。在速率方程近似下解释了上述结果。

关键词: 碰撞; 梯形能级系统; 速率方程

中图分类号: O561.5 文献标识码: A

1 引 言

最近的一些研究表明: 在所研究的样品中加入缓冲气体而导致的碰撞加剧对于一些基于量子干涉效应引起的现象具有破坏作用, 如在相干布居数捕获和无反转激光的实验中^[1,2], 当所加入的缓冲气体压力达到一定程度时, 所观察到的现象就会消失。这实际上也从一个侧面为量子干涉现象的确认提供了一种方法。在利用双光子光谱技术对分子中基于量子干涉效应引起的特殊自发辐射现象的研究中^[3], 所感兴趣的是那些由于量子干涉现象而产生的新谱线以及它们所具有的特点; 当考虑到缓冲气体对此类现象的影响时, 必须首先分析在同样条件下缓冲气体对那些来自实能级的光谱线的影响。

双光子光谱技术早在 1974 年就得到了很好的发展^[4-6], 之后大多数的研究致力于应用该项光谱技术研究光谱现象, Berman 曾在理论上就碰撞对双光子光谱产生的碰撞增宽、碰撞频率位移等方面的影响作了研究^[7], 而碰撞对高位能级布居产生的影响未见专门报道。

本文在理论和实验上讨论以下两种情况: 一是分子的高位能级通过一个共振或近共振的中间能级, 吸收两个光子而实现布居; 另一种是两个处在中间能级的分子通过碰撞, 其中一个分子将能量交给另一个分子, 从而实现分子高位能级的布居。对于

碰撞的研究在实验上通常是利用某种惰性气体作为缓冲气体, 考察不同缓冲气体压力对样品光谱特征的影响。本文以钠分子为样品, 研究了缓冲气体对上述两种高位能级布居的影响, 并在速率方程近似条件下加以解释。

2 实验观察

我们以氩气作为缓冲气体、钠为样品研究了缓冲气体对上述几种过程的影响。图 1 是一种典型的等频双光子光谱实验装置^[8]。示波器 1、法布里-珀罗腔 2 和光电二极管用来监视激光模式; NO₂ 池 3 用来产生二氧化氮谱, 以提供精度为 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 的频率标尺, 十字样品池 7 中放有纯钠样品, 将其加

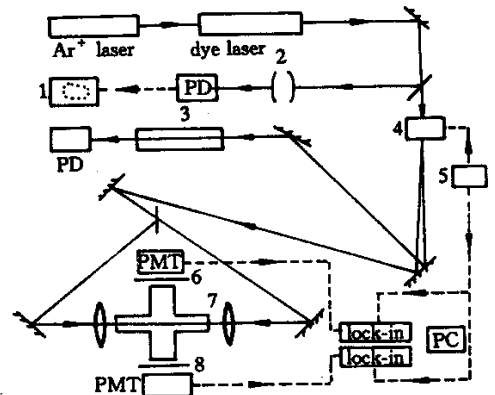


Fig. 1 Experimental setup. 1: oscillograph 2: F-P cavity; 3: NO₂ cell 4: A-O modulator 5: signal generator; 7: cross oven 6, 8: VIS, UV filters

^{*} 国家自然科学基金(19734003)资助课题。

热到 420 °C ~ 450 °C ,产生的钠蒸气中钠分子大约占 3% ~ 4%^[9]。声光偏转器 4 利用来自信号发生器 5 的方波调制激光,从而隔离激光器和外部装置,以防止激光跳模。该方波还被送到锁相放大器作为参考信号。实验中,使用了紫外和可见两组滤光片,紫外滤光片用于检测来自钠分子高位能级发出的紫外荧光,可见滤光片用于检测来自中位和低位能级的可见荧光。

图 2 为激光频率在 16815.871 cm⁻¹ 附近扫描时观察到的经双光子激发后由钠分子高位能级辐射的紫外光信号强度随缓冲气体压力的变化情况。由文献 10 知道,用该激光频率激发的双光子跃迁涉及到一个中间近共振能级和一个高位能级,高位能级由双光子激发而获得布居。为了表明双光子激发过程中所涉及的中间能级的情况,在图中加入了由同时扫描得到的可见光信号曲线。在可见光信号中有一个凹陷(图中由箭头标出),由饱和光谱学原理^[11]可知,该凹陷指示出中间能级的位置。实验表明,在未加缓冲气体的较低气压下,紫外光信号的线型带有一洛伦兹尖峰,背景为多普勒线型;在加入缓冲气体后,洛伦兹尖峰由于消相碰撞而很快消失,而信号的多普勒背景在较低气压下先是随着缓冲气体压力的增大而增大,然后随气压的增大而下降。

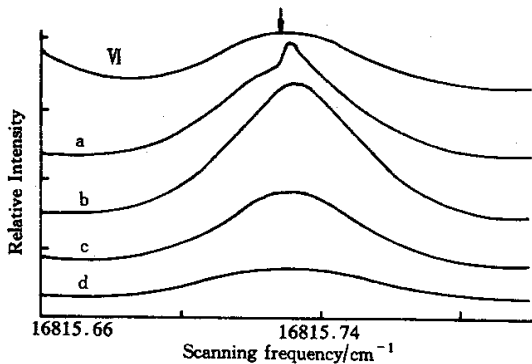


Fig. 2 High-lying level is primarily populated by two-photon transition with an intermediate enhancement level. (The UV traces a ~ d were recorded at buffer gas pressure less than 0.6 Pa, 1.2×10^3 Pa, 2.0×10^3 Pa, 3.9×10^3 Pa, respectively)

图 3 为激光频率在 17049.405 cm⁻¹ 附近扫描时观察到的钠分子由高位能级辐射的紫外光信号随缓冲气体压力的变化情况。由同时扫描得到的可见光信号可以知道该位置存在一个中间能级,在未加缓冲气体时的低气压下紫外光通道在该位置没有可

观察的信号,在加入缓冲气体后,出现了可观察的紫外光信号,表明在该位置中间能级到高位能级跃迁几率很低或是禁戒跃迁,高位能级的布居主要依赖于碰撞激发过程。在未加缓冲气体时,高位能级没有布居或布居很少,因而观察不到紫外光信号,随着气体压力的增大,分子间碰撞的加剧,信号也随之增大,在气压增大到一定程度后,信号的强度又会随着气压的增大而减小。

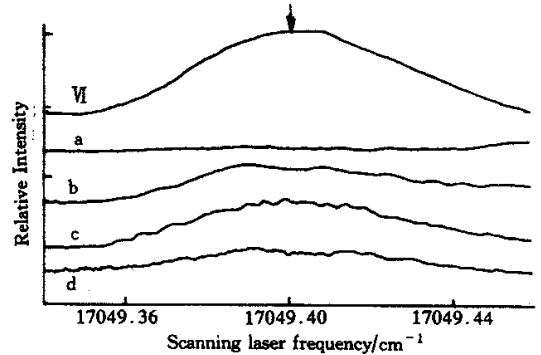


Fig. 3 High-lying level is primarily populated by collisional transition with an intermediate enhancement level (The UV traces a ~ d were recorded at buffer gas pressure less than 0.6 Pa, 2.4×10^3 Pa, 5.5×10^3 Pa, 12.9×10^3 Pa, respectively)

3 理论计算及实验结果分析

上述实验所涉及的钠分子的能级,可简化为如图 4 所示的由等频双光子激发的能级系统,基态能级 1 与中间能级 2 以及中间能级 2 与高位能级 3 之间均为允许跃迁。实验中观察的是由能级 3 到能级 4 的紫外辐射,除了光激发外,能级 3 还可以通过处于中间态的分子间的碰撞以及处于中间态的分子与激发态的缓冲气体间的碰撞而实现布居。

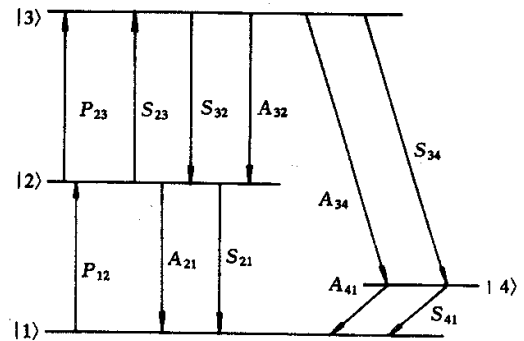


Fig. 4 Level scheme of ladder-level system with an intermediate enhancement level

对图 4 所示能级系统,其速率方程组可以写为

$$\frac{dn_1}{dt} = -P_{12}n_1 + (A_{21} + S_{21})n_2 +$$

$$(A_{41} + S_{41})n_4, \quad (1a)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = P_{12}n_1 - (A_{21} + S_{21})n_2 - (P_{23} + S_{23})n_2 + (A_{32} + S_{32})n_3, \quad (1b)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = (P_{23} + S_{23})n_2 - (A_{32} + S_{32})n_3 - (A_{34} + S_{34})n_3, \quad (1c)$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = N, \quad (1d)$$

其中 P_{ij} 为光激发几率,与激光的功率密度成正比; S_{ij} 为碰撞激发或弛豫过程的几率; A_{ij} 为自发辐射系数; n_i 为各能级的分子数密度; $i, j = 1, 2, 3, 4, i \neq j$; N 为总的分子数密度。

在稳态情况下, $dn_i/dt = 0$, 从而可以解得

$$n_3 = \frac{NP_{12}Q_{41}(P_{23} + S_{23})}{(P_{23} + S_{23})(P_{12}Q_{34} + P_{12}Q_{41} + Q_{41}Q_{34}) + Q_{41}(P_{12} + Q_{21})(Q_{32} + Q_{34})}, \quad (2)$$

其中 $Q_{ij} = A_{ij} + S_{ij} (i \neq j)$

系数 S_{ij} 与分子间平均碰撞频率 \bar{f}_c 成正比,而 \bar{f}_c 与气体压强的关系为

$$\bar{f}_c = 3\pi p r^2 \sqrt{1/(mkT)}, \quad (3)$$

这里 p 为所考虑的气体的分压强; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; m 为分子的质量; r 为分子的有效作用半径(对于同一种分子, r 等于分子的直径;对于两种不同的分子, r 等于两种分子的半径和)。

于是,系数 S_{ij} 与平均碰撞频率 \bar{f}_c 的关系可表示为

$$S_{ij} = b_{ij}\bar{f}_c = \frac{3\pi b_{ij}}{\sqrt{mkT}} p r^2, \quad (4)$$

其中 b_{ij} 为能够引起分子能级跃迁的碰撞在所有碰撞中的几率,它与分子的种类、跃迁过程等有关,显然,钠分子间碰撞所对应的该几率数值与钠分子和缓冲气体间碰撞所对应的该几率数值是不同的,分别用 b_{ij} 和 b'_{ij} 表示,令 $a_{ij} = 3\pi b_{ij}/\sqrt{mkT}$, $a'_{ij} = 3\pi b'_{ij}/\sqrt{mkT}$, 并将(4)式代入各对应的 Q_{ij} 或 S_{ij} 中,有

$$S_{23} = 4a_{23}r_1^2 p_1 + a'_{23}(r_1 + r_2)^2 p_2, \quad (5)$$

$$Q_{ij} = A_{ij} + 4a_{ij}r_1^2 p_1 + a'_{ij}(r_1 + r_2)^2 p_2 \approx A_{ij} + a'_{ij}(r_1 + r_2)^2 p_2. \quad (6)$$

其中 r_1 和 r_2 分别为钠分子和氩原子的半径, p_1 和 p_2 分别为钠分子气体和缓冲气体的分压。在(5)式中,右边第一项表示了由两个处在中间能级的分子通过碰撞而实现分子高位能级的布居,第二项表示由处在中间能级的分子与缓冲气体间的碰撞而实现分子上能级的布居。将(5)式和(6)式代入(2)式,就可得到终态能级的粒子数密度。

在上述计算中,尚未计及线型因子的影响。显然,如果激光频率远离共振,在上能级是不会有布居的,而在激发频率精确共振时,上能级的粒子数密度

具有最大值,并且该极大值将随着线型函数宽度的增加而减小。在低气压下,线型函数为以非均匀增宽为主的多普勒线型,在高气压下,线型函数表现为以均匀增宽为主的洛伦兹线型。在缓冲气体压力逐渐增加的过程中,线型函数经历了由非均匀增宽为主的多普勒线型逐步过渡到以均匀增宽为主的洛伦兹线型。在考虑缓冲气体对线型函数的影响时,应同时计及这两种线型,即最终的线型函数是两种线型函数的综合线型,它是以均匀增宽为特征的洛伦兹线型和非均匀增宽为特征的多普勒线型的卷积

$$g(\nu, \nu_0) = \int_{-\infty}^{\infty} g_D(\nu', \nu_0) g_L(\nu, \nu') d\nu', \quad (7)$$

其中, ν 为激光频率, ν' 为频率积分变量, ν_0 为两能级精确共振所对应的中心频率, g_D 为多普勒线型函数,对于钠分子来说,其宽度在 420 °C 时大约为 1 GHz ~ 1.4 GHz, g_L 为洛伦兹线型函数,其宽度大约为 0.405 MHz/Pa^[9]。

图 5 中的“●”为实验测得的对应于图 2 的紫外辐射多普勒背景峰值在不同缓冲气体压力下的数值。依据(2)式、(5)式和(6)式,我们对图 5 的实验

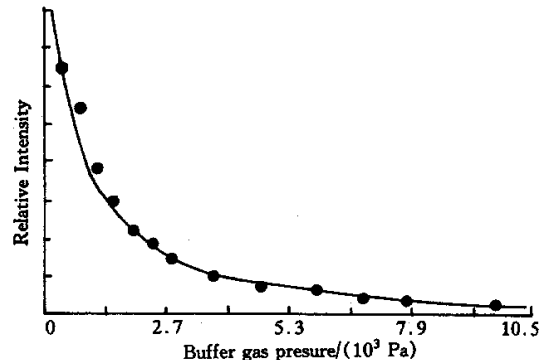


Fig.5 The UV intensity from two-photon transition dependent high-lying level via buffer gas pressure (the solid line is calculated trace, “●” stands for experimental results)

结果进行了拟合计算,图 5 中的实线为上能级粒子数密度 n_3 在 $\nu = \nu_0$ 处随缓冲气体压力变化的计算曲线。在没有加缓冲气体时,上能级的布居主要由双光子过程提供,在加入少量缓冲气体时,由于碰撞激发的贡献,上能级的布居会随着缓冲气体压力的增加而有所增加,该数值很快就会到达一个极值,然后上能级的布居随气压的增加由消布居效应而下降,但不会下降到零,这是由于消布居效应无论多强,激发过程总是存在的。这点同 Graf 等^[1]以及 Arimondo^[2]所研究的缓冲气体对干涉效应的影响有着重要的区别,在他们的工作中,干涉现象在缓冲气体的加入量达到一定程度时就完全消失了。

从图 5 中我们还看到:在未加缓冲气体时($p < 0.6 \text{ Pa}$)实验值比理论值要低,这是由于样品池的结构造成的。其原因是:我们使用的样品池——也是通常实验中最常用的一种样品池——为中心加热,在样品池的端口装有透明窗片,为了保护密封

圈,并防止金属蒸汽凝结到窗片上,样品池的端口附近加有水冷,这样在样品池中心和端口间就会存在很大的温度梯度,钠在样品池的中心被加热蒸发,然后凝结到样品池端面附近,因而,在未加缓冲气体时样品池中钠蒸气的压强比样品池中心温度所对应的钠的饱和蒸汽压要小。在加入缓冲气体后,由于碰撞等因数,气体的蒸发-凝结过程受到了阻碍,在样品池中心附近会有较多的钠滞留,同时,更加频繁的钠原子间的碰撞也增大了钠分子的生成几率。这些因数都使得在加入缓冲气体的开始阶段,钠的分子数密度会有较大的增加,从而导致了信号强度随气压的增大而增大。有鉴于此,对于以观察多普勒宽度为特征的信号来说,在样品池中略加一些缓冲气体对信号有增强作用。

对于如图 3 所示的涉及一个中间共振能级,而能级 2 到 3 为禁戒跃迁的情况,有 $P_{23} \approx 0, A_{32} \approx 0$, (2) 式成为

$$n_3 = \frac{NP_{12}Q_{41}S_{23}}{S_{23}(P_{12}Q_{34} + P_{12}Q_{41} + Q_{41}Q_{34}) + Q_{41}(P_{12} + Q_{21})(S_{32} + Q_{34})} \quad (9)$$

这时高位能级布居以碰撞激发为主,上能级粒子数密度随缓冲气体压力的变化如图 6 所示。图中实线为计算曲线,“●”点为实验的测量值。

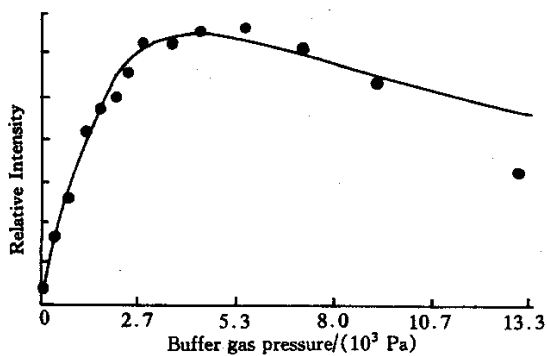


Fig. 6 The UV intensity from collision transition dependent high-lying level via buffer gas pressure (the solid line is calculated trace, “●” stands for experimental results)

在未加入缓冲气体时,由于此处高位能级的光激发几率很小,同时样品池中的气体压力很低,从中间能级到高位能级的碰撞激发几率也很小,因而上能级几乎没有布居,观察不到来自上能级的紫外辐射,随着气压的增大,从中间能级到高位能级的碰撞几率逐步加大,来自上能级的紫外辐射的强度也就逐步增大,从(9)式可以看出,随着气压的增大,上能级的布居 n_3 将逐步趋于一个恒定值,但由于线型

因子的影响,紫外辐射的强度在增大到一定程度后逐步下降,实际测得的实验值比理论值下降得要快,这是由于在加入很多缓冲气体后,样品池中充斥了大量的处于非激发态的缓冲气体分子,它们和处于中间激发态钠分子的碰撞降低了处于中间激发态钠分子间的碰撞几率,并且降低了钠分子的生成几率,因而实验值比理论值下降得要快一些。

结论 本文从实验和速率方程近似计算两个方面研究了分子高位能级布居与缓冲气体压力的关系。研究表明,对于双光子激发过程,由于消相碰撞,无多普勒加宽的洛伦兹尖峰随缓冲气体压力的增大很快消失,因而,对于考察以无多普勒增宽为特征的高分辨率信号来说,加入缓冲气体对于信号的观测是不利的,加入少量缓冲气体时,对由碰撞激发的以多普勒宽度为特征的信号有一定的增强作用,但加入过多缓冲气体时,由于消布居作用会使信号减弱。研究还表明,对于主要通过碰撞实现高位能级布居的过程,必须加入缓冲气体,它对高位能级布居起关键作用。理论计算和实验结果取得了较好的一致。

参 考 文 献

[1] Graf M, Arimondo E, Fry E S *et al.* Doppler broadening

- and collisional relaxation effects in a lasing-without-inversion experiment. *Phys. Rev. (A)*, 1995, **51**(5): 4030 ~ 4037
- [2] Arimondo E. Relaxation processes in coherence-population trapping. *Phys. Rev. (A)*, 1996, **54**(3) 2216 ~ 2223
- [3] Wang Weisheng, Deng Le, Sun Zhenrong *et al.*. Line-shape variations of two-photon transitions based on quantum interference in Na_2 . *J. Phys. (B)*, 2000, **33**(11) 2117 ~ 2123
- [4] Cagnac F B B, Grynberg G. Experimental evidence of two-photon transition without Doppler broadening. *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **32**(12) 643 ~ 645
- [5] Levenson M D, Bloembergen N. Observation of two-photon absorption without Doppler broadening on the $3S - 5S$ transition in sodium vapor. *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **32**(12) 645 ~ 647
- [6] Bloembergen N, Levenson M D, Salour M M. Zeeman effect in two-photon $3S - 5S$ transition in sodium vapor. *Phys. Rev. Lett.*, 1974, **32**(16) 867 ~ 869
- [7] Berman P R. Theory of collision effects in Doppler-free spectroscopy. *Phys. Rev. (A)*, 1976, **13**(6) 2191 ~ 2211
- [8] Wang Zugeng, Xia Huirong. *Molecular and Laser Spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 129 ~ 136
- [9] Kopystyńska A, Moi L. Energy transfer in collision between excited atoms. *Physics Reports*, 1982, **92**(4): 135 ~ 181
- [10] Xia H R, Yan G Y, Schawlow A L. Two-photon line shapes with near-resonant enhancement. *Opt. Commun.*, 1981, **39**(3) 153 ~ 158
- [11] 夏慧荣, 王祖康. 分子光谱学和激光光谱学导论. 上海: 华东师大出版社, 1990. 343

Collisional Influence on Population of High-Lying State in Molecular Ladder-Level System

Wang Weisheng¹⁾²⁾ Deng Le¹⁾ Sun Zhenrong¹⁾ Ding Liang'en¹⁾ Wang Zugeng¹⁾
 (1), Department of Physics, East China Normal University Laboratory for Quantum Optics,
 East China Normal University, Shanghai 200062
 (2), Department of Electronics, Fuzhou University, Fuzhou, 350002
 (Received 19 May 2000; revised 19 July 2000)

Abstract: Using Ar as buffer gas, the collisional influence on two different population ways of high-lying state in Na_2 ladder-level system is studied experimentally. For two-photon transition, because of dephasing collision, Doppler-free Lorentz peak will vanish via the increasing of buffer gas pressure. Injecting little buffer gas to the cell will enhance the Doppler width signal because of collisional excitation, but too much buffer gas will decrease the signal because of population eliminating effect. For collisional high-lying state population, injection of buffer gas will be the key function to high-lying state population. The explanation in the term of rate-function has been given.

Key words: collision; ladder-level system; rate-function