Eu 原子偶宇称高激发态的场电离探测

野仕伟^{1,2} 戴长建^{1,2} 赵艳红^{1,2}

(¹显示材料与光电器件教育部重点实验室,天津 300384) ²天津理工大学理学院,天津 300384

摘要 利用共振激发技术和电场电离(EFI)方法研究了铕(Eu)原子偶字称高激发态。实验共探测到 89 个态,其中 报道了 56 个态的能级位置和光谱归属等信息。经过对有效主量子数和量子亏损进行理论分析,并结合文献结果 的对比,不但认定它们属于 4f²6s(⁹S) *n*p(⁸P_J 或¹⁰P_J)里德伯系列,还填补了该系列中 *n*=19~39 各态的文献空白。 另外,建议将 Eu 原子第一电离限修正为 45734.2 cm⁻¹,同时解释了在其附近所观察到的宽峰的物理机制。 关键词 光谱学;里德伯态;电场电离;铕原子;偶字称

中图分类号 O433 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.0230001

Investigation of Even-Parity Highly Excited States of Eu I with Electric Field Ionization Method

Ye Shiwei^{1,2} Dai Changjian^{1,2} Zhao Yanhong^{1,2}

Key laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices, Ministry of Education, Tianjin 300384, China
² School of Sicence, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China
)

Abstract The even-parity highly excited states of europium (Eu) atom have been investigated with resonant excitation and electric field ionization (EFI) method. Among the 89 states detected, the information about level energy and spectral assignment of 56 states have not been reported previously. A combination of analysis of their effective principal quantum numbers, quantum defects, and the comparison with literature, enable us to classify them as the 4f⁷ 6s (9 S) np (${}^{8}P_{J}$ or ${}^{10}P_{J}$) Rydberg series, which fills the gap in previous literature for the $n = 19 \sim 39$ states of the series. Besides, the ionization limit of Eu atom is suggested to be at 45734.2 cm⁻¹, near which the existence of a broad pedestal is also explained.

Key words spectroscopy; Rydberg state; electric-field ionization; Eu atom; even parity OCIS codes 300.6210; 020.5780; 300.6350

1 引 言

近年来,随着激光器与相关技术的发展^[1~4],激 光光谱技术在原子光谱领域不断取得新的进展。激 光分步激发和共振电离技术不但在研究碱土原子高 激发态方面取得了很大成功^[5~8],而且也成功推广 到研究结构更为复杂的稀土原子。由于稀土原子大 多具有未填满的4f支壳层,其光谱远比碱土原子复 杂,因而对于其光谱的研究更具挑战性和科学意义。 以往的研究多集中于镱(Yb)、铥(Tm)和镥(Lu)等 一些重稀土原子^[9~14],而对较轻的稀土原子铕(Eu)的光谱研究相对较少^[15,16]。

关于 Eu 原子的高激发态的研究,目前有两方 面的不足:一方面侧重于能级位置的确定,而对其电 子组态和原子状态则难以确定;另一方面,文献多集 中于 Eu 原子奇宇称态的光谱,而对偶宇称态的研 究却较少^[17~21]。例如,对于偶宇称 4f⁷6s(⁹S)*n*p 里 德伯系列的研究只限于 40≪*n*≪72 之间,而且未能 分辨其精细结构^[16,22]。此外,多篇文献的实验中都

收稿日期: 2011-07-29; 收到修改稿日期: 2011-09-05

基金项目:国家自然科学基金(10574098,10674102)和天津市自然科学基金(05YFJMJC05200)资助课题。

作者简介:野仕伟(1983—),男,硕士研究生,主要从事原子光谱方面的研究。E-mail: yeshiwei2011@126.com

导师简介:戴长建(1957—),男,硕士,教授,主要从事激光和光谱等方面的研究。E-mail: daicj@126.com(通信联系人)

在 Eu 原子电离限(IP)的附近观察到了一个宽 峰^[14,16,22,23],但却未给出其物理机制的明确解释。 可见,进一步开展 Eu 原子偶宇称 4f⁷6s(⁹S)*n*p 里德伯 系列的研究对于解决上述问题很有必要。为此,采用 两种激发路径对处于 45525~45707 cm⁻¹能域内的偶 宇称高激发态进行三步共振激发,使 Eu 原子在偶宇 称 4f⁷6s(⁹S)*n*p 里德伯态上布居,然后采用电场电离 (EFI)方法^[24~26]对其进行探测。

众所周知,光电离方法是探测原子高激发态的 常用技术,但它并不适合于探测那些接近电离限的 具有高主量子数(*n*)的里德伯态。因为受到电离光 波长和光电离截面的限制,所以光电离方法无法对 这些高*n*态进行有效的探测。然而,EFI方法对于 这些高*n*态却具有极高的探测灵敏度和选择性,恰 好可以弥补光电离方法的不足。为此,本文把共振 激发技术与电场电离探测方法结合起来,对 Eu 原 子偶宇称高激发态进行系统的研究。

2 实验原理及装置

2.1 实验原理

在实验中,用一台 Nd: YAG 固体脉冲激光器的 二倍频光(波长为 532 nm)同时抽运三台染料激光 器。通过三步共振激发的方式使 Eu 原子在偶宇称 高激发态上布居,并在激光脉冲之后外加脉冲电场 使其电离。同时,该电场也驱使该离子飞向一个微 通道板(MCP)探测器,从而实现对上述高激发态的 探测。固定前两步激发光的波长而扫描第三步激发 光的波长,便可以获得给定能域内的 Eu 原子的光谱。 图 1 给出了本实验所采用的激发路径和电场电离的 示意图,其中各个激光波长都采用了空气中的值。





Fig. 1 Schematic diagram of the excitation path and EFI schemes of Eu atoms

如图 1 所示,本实验选取了两个不同的中间态并通过不同的激发路径对其进行激发和探测,以便研究不同 J 值的高激发态。两种路径分别是:

1) 激发路径 I:

 $4f^{7}6s^{28}S^{\circ}_{7/2} \xrightarrow{\lambda_{1}} 4f^{7}6s6p \xrightarrow{10}P_{9/2} \xrightarrow{\lambda_{2}} 4f^{7}6s7s \xrightarrow{8}S^{\circ}_{7/2} \xrightarrow{\lambda_{3}} \tilde{\mathcal{F}} \ M \& \left(J = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}\right) \xrightarrow{\mathbb{R}} Eu^{+}$

其中,所用激光的波长分别为 $\lambda_1 = 686.43 \text{ nm}, \lambda_2 = 668.50 \text{ nm}, \lambda_3 = 617 \sim 625 \text{ nm}.$

2) 激发路径 II:

$$4f^{7}6s^{28}S^{\circ}_{7/2} \xrightarrow{\lambda_{1}} 4f^{7}6s6p \xrightarrow{10} P_{7/2} \xrightarrow{\lambda_{2}} 4f^{7}6s7s \xrightarrow{8} S^{\circ}_{9/2} \xrightarrow{\lambda_{3}} 待测态(J=\frac{7}{2},\frac{9}{2},\frac{11}{2}) \xrightarrow{\text{电场电离}} Eu^{+}$$

其中,所用激光的波长分别为 $\lambda_1 = 710.63 \text{ nm}, \lambda_2 = 680.26 \text{ nm}, \lambda_3 = 590 \sim 594 \text{ nm}.$

在每种激发路径中,首先使用两束染料激光(波长分别固定在 λ_1 和 λ_2)将 Eu 原子从基态 4f⁷6s²(⁸S^o_{7/2}) 经 4f⁷6s6p(¹⁰P_{9/2}或¹⁰P_{7/2})态激发至指定的 4f⁷6s7s(⁸S^o_{7/2}或⁸S^o_{9/2})态;然后,通过扫描第三束染料激光的波长

λ₃,使其在 45525 cm⁻¹至 45707 cm⁻¹能域内的偶字称高激发态上布居;最后,通过外加强度为2 kV/cm 的脉冲电场便可使处于该态上的原子电离,从而实 现对其的探测。

2.2 实验装置

实验所用的装置分为三个部分,分别是激光系统、原子束制备系统和信号采集与分析系统^[27]。图 2 是实验装置的示意图。



图 2 实验装置的示意图 Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup

激光系统包括一台 Quanta System 公司生产的 Nd: YAG 固体激光器和三台波长可调谐的染料激 光器(PDL1~3)。该固体激光器的激光脉冲宽度为 6~8 ns,重复频率为 20 Hz。将其基频光倍频、和频 后,分别产生波长为 532 nm 和 355 nm 的激光,用 于抽运三台染料激光器,其线宽约为 0.13 cm⁻¹。 为了确保三步激发过程按指定的跃迁顺序进行,消 除意外的跃迁过程,相邻两个激光脉冲之间都设定 了 8~10 ns 的时间延迟。

原子束制备系统包括真空腔、原子炉和控温仪 等。在真空度约为 10⁻⁴ Pa 的环境中,利用直流电源 加热装有质量分数为 99.99%的 Eu 金属的原子炉, 并利用铂-铑热电偶与温度控制仪监控炉温。在 750 K的温度下,先产生给定数密度的原子蒸气,再经 过准直制备出 Eu 原子束。控制激光束方向与其方向 正交,从而减少谱线的多普勒展宽效应。

信号采集与分析系统主要包括微通道板 (MCP)粒子探测器、Boxcar门积分器、脉冲延迟器、 示波器和计算机。首先,利用脉冲延迟器控制电场 脉冲比激光脉冲延后约 0.5 µs,以避免在光与原子 作用时由于电场的存在而产生的斯塔克效应。其 次,在光与原子的作用区的两极板间施加最高可达 2000 V/cm 的脉冲电场。它不仅将处于高激发态的 Eu 原子电离,而且还可推动这些 Eu 离子到达高 增益(可达 10⁸)、快响应的 MCP 探测器。最后,脉 冲离子信号经 MCP 放大后送入示波器进行同步监 测,并输入到 Boxcar 门积分器进行取样平均和积 分。所输出的直流信号经模数转换后,由 Acquire 数据采集软件送入计算机进行显示和存储,以便后 续的分析处理。

另外,本实验分别利用已知谱线的空心阴极灯 (HCL)和已知自由光谱范围(FSR)的 F-P 标准具, 分别采用光电流光谱(OPG)和干涉光谱对染料激 光器的各个扫描波段进行了相对和绝对的波长定 标,以消除波长(能量)的系统误差。同时,实验也对 同一光谱进行了多次测量,以便把波长的随机误差 减到最小。经过上述的努力,通过对实验数据的误 差分析和估算得出,本实验的能量不确定度优于 ±0.13 cm⁻¹。

3 结果与讨论

对光谱所反映出的物理现象进行讨论。图 3 给 出了采用激发路径 I 所获得的 Eu 原子偶宇称高激发 态的光谱。其中图 3(a)展示了使用强度为 2 kV/cm



图 3 不同探测方式下,由激发路径 I 获得的 Eu 原子高激发态的光谱。(a)电场电离探测方式;(b)光电离探测方式 Fig. 3 Spectra of highly exited states of Eu atom obtained from scheme I using two different detection methods. (a) EFI detection method; (b) photoionization detection

由图 3 可见,对同一能域内 Eu 原子高激发态的探测,电场电离光谱明显优于光电离光谱。由于前者在信噪比和光谱分辨率这两方面都比后者具有显著的提高,这表明电场电离作为一种探测方法在电离限附近的能域具有明显的优势。

另一方面,在电离限(图 3 中的竖直虚线)附近的 45665~45760 cm⁻¹能域内,利用两种探测方式都可观察到一个具有很大宽度的共振峰。该峰的光谱线形类似于一个自电离峰,其峰值位置位于电离限之下的 45720 cm⁻¹处。该峰的半峰全宽(FWHM)约为 50 cm⁻¹,且与所加的脉冲电场的强度并无明显的关联,说明它是由原子本身的特性所致。由于在 Yb 原子^[11]、Ho 原子^[14]和 Ba 原子^[28,29]的高激发态的光谱中也曾观察到类似的情况,所以有必要对此普遍现象给出可能的物理解释。

由跃迁定则可知,在所探测到的高激发态中,若 它们收敛于第一电离限,则应属于 4f⁷6s (⁹S) np (⁸P_J 或¹⁰P_J)里德伯系列。换言之,图 3 中所展示的 高激发态大部分是属于 4f⁷6snp 系列的里德伯态。 其激发过程可以理解为:激光将处于基态的 Eu 原 子中的一个 6s 电子分三步激发到了 np 态,而另一 个 6s 电子始终未被激发。能量在电离限附近的、处 于 4f⁷6snp 高激发里德伯态的 Eu 原子,可以被近似 视为一个两体体系:一个处于 np 轨道的里德伯电子 和一个离子实。此时,np 电子的轨道半径很大,因 而它受离子实的束缚也非常弱。

在这种特殊情况下,原子束中不同 Eu 原子之 间的碰撞效应(通常被忽略)便会产生影响。具体而 言,当两个处于 4f⁷ 6snp 高激发里德伯态的 Eu 原子 因热运动而足够接近时,它们各自的 np 电子之间的 相互作用,已能超过来自离子实的束缚。这种原子 间的较强扰动,将导致体系能量的重新分配。当一 个处于高激发态的 Eu 原子从另一个处于高激发态 的 Eu 原子处获得了能量,其 np 电子便因获得足够 的能量而可以脱离原子的束缚。上述物理过程可表 示为

$Eu^* + Eu^* \longrightarrow Eu + Eu^+ + e^-$

总之,通过上述过程,两个处于高束缚激发态的 Eu 原子之间发生了能量转移,导致其中一个 Eu 原子 达到了自电离能域,从而在光谱上产生了一个很宽 的自电离峰。显然,这种效应对于较低的里德伯态 通常可以忽略,它仅对处于电离限附近的里德伯原 子才会有明显的影响。

讨论从 EFI 光谱中获得高激发态的光谱数据

及其物理特性。如前所述,本工作利用两种不同的 激发路径分别探测到多个 Eu 原子的高激发态。与 图 3 不同,图 4 展示了通过激发路径 II 所获得的 EFI 光谱。其中,横坐标为 Eu 原子的总能量,而纵 坐标为各个跃迁的信号强度,竖直虚线表示电离限 的位置。首先,由 EFI 光谱可以确定各个高激发态 的能级位置。具体方法是:先由光谱中各条谱线所对 应的波长值 λ_3 算出对应的光子能量 $E_3 = 1/\lambda_3$ (以 cm⁻¹为单位),再求得这些谱线所对应的高激发态的 总能量 E。因为用于三步激发的各光子的能量都为 已知,即 $E_i = 1/\lambda_i$ (i = 1, 2, 3),所以由 $E = \Sigma E_i$ 便可确 定上述各态的能级位置。





obtained from scheme II

利用上述两种激发路径,本文共探测到了 89 个 Eu 原子偶宇称高激发态。通过控制脉冲电场与激 发激光的延迟时间,可以避免短寿命的价态被电场 电离方法探测到,因此本实验所探测到的是有较长 寿命的里德伯态。在两种激发路径中,被探测到的 高激发里德伯态都是从某一 4f⁷6s7s 中间态所激发 的,根据跃迁定则可以推断,它们应属于 4f⁷6s(9 S) np 系列或者 4f⁷6s(7 S)np 系列。本文所探测的能域 在 9 S₄ 电离限附近,因为 4f⁷6s(7 S)np 系列中仅有 n=11 的态有可能处于该能域内,所以这些被探测 到的态中绝大多数都是收敛于 9 S₄ 电离限、属于 4f⁷6s(9 S)np 里德伯系列的态,由此易知其对应的原 子状态为 8 P₁ 或 10 P₁。

若设该系列某一里德伯态的能量为 E_n,则其有 效主量子数 n^{*} 为

$$n^* = \sqrt{\frac{R}{I_0 - E_n}},\tag{1}$$

式中 I_0 为第一电离限的位置,其值取 45734.9 cm^{-1[30]}, R 为 Eu 原子的里德伯常数。根据同一里德伯系列的各态的量子亏损 δ 应接近某一常数的原理,参考一些已报道的 4f²6s(9 S)np 态($n=13\sim17$)的能级位置 $E_n^{[30]}$ 及其对应的 n 值、 n^* 值和量子亏损 δ (其中 $\delta=n-n^*$),则可以由本文所探测到的里德伯态的 n^* 值推断出它们的 n 值和 δ 值。按照上述处理方法所得到的相关计算结果,都与实验结果一起,分别列入了表 1 和表 2 所示。

表 1 采用激发路径 I 所探测到的 Eu 原子的

高激发态(J=5/2,7/2,9/2)

Table 1 Hghly excited states of Eu atom obtained

from Scheme I (J=5/2, 7/2, 9/2)

| п | $E \ /\mathrm{cm}^{-1}$ | <i>n</i> * | δ | Ν | E/cm^{-1} | n^* | δ |
|--------------------|-------------------------|------------|------|-------------------|----------------------|-------|------|
| 19 | 45236.46 | 14.84 | 4.16 | 28 | 45549.23 | 24.31 | 3.69 |
| 19 | 45251.36 | 15.06 | 3.94 | 29 | 45559.18 | 24.99 | 4.01 |
| 19 | 45255.72 | 15.13 | 3.87 | 29 ^b | 45561.35 | 25.15 | 3.85 |
| 19^{b} | 45258.29 | 15.17 | 3.83 | 29 | 45562.92 | 25.26 | 3.74 |
| 19^{a} | 45262.16 | 15.24 | 3.76 | 30 | 45570.85 | 25.86 | 4.14 |
| 20 ^b | 45314.40 | 16.15 | 3.85 | 30 ^b | 45574.18 | 26.13 | 3.87 |
| 20^{a} | 45321.17 | 16.29 | 3.71 | 30 | 45575.57 | 26.24 | 3.76 |
| 21 | 45350.35 | 16.89 | 4.11 | 31 | 45582.36 | 26.82 | 4.18 |
| 21 | 45355.37 | 17.00 | 4.00 | 31 ^b | 45585.69 | 27.12 | 3.88 |
| $21^{\rm b}$ | 45364.03 | 17.20 | 3.80 | 31 | 45586.82 | 27.22 | 3.78 |
| 22 | 45400.36 | 18.11 | 3.89 | 32 | 45592.61 | 27.77 | 4.23 |
| 22 ^{a, b} | 45403.06 | 18.18 | 3.82 | 32 ^b | 45595.92 | 28.10 | 3.90 |
| 23 | 45434.65 | 19.12 | 3.88 | 32 | 45596.75 | 28.18 | 3.82 |
| 23 ^b | 45436.22 | 19.17 | 3.83 | 33ª | 45601.82 | 28.72 | 4.28 |
| 24 | 45458.46 | 19.92 | 4.08 | 33 ^b | 45605.05 | 29.07 | 3.93 |
| 24 | 45464.10 | 20.13 | 3.87 | 33 | 45606.40 | 29.22 | 3.78 |
| $24^{\rm b}$ | 45465.78 | 20.19 | 3.81 | 34^{b} | 45613.47 | 30.06 | 3.94 |
| $24^{\rm a}$ | 45469.57 | 20.34 | 3.66 | 34 | 45614.72 | 30.22 | 3.78 |
| 25 | 45483.86 | 20.91 | 4.09 | 35 ^b | 45621.30 | 31.08 | 3.92 |
| 25^{b} | 45489.70 | 21.16 | 3.84 | 35 | 45622.91 | 31.30 | 3.70 |
| 26 | 45506.15 | 21.90 | 4.10 | 36 | 45629.19 | 32.22 | 3.78 |
| 26 | 45506.67 | 21.93 | 4.07 | 3 | 45632.85 | 32.79 | 4.21 |
| 26 | 45509.48 | 22.06 | 3.94 | 37 ^b | 45634.59 | 33.08 | 3.92 |
| 26^{b} | 45511.09 | 22.14 | 3.86 | 37 | 45635.17 | 33.17 | 3.83 |
| 27 | 45525.87 | 22.91 | 4.09 | 38 | 45638.39 | 33.72 | 4.28 |
| 27^{b} | 45529.97 | 23.14 | 3.86 | 38 | 45639.53 | 33.92 | 4.08 |
| 27 | 45534.05 | 23.37 | 3.63 | 38^{b} | 45640.13 | 34.03 | 3.97 |
| 27 | 45535.20 | 23.44 | 3.56 | 39 | 45644.01 | 34.75 | 4.25 |
| 28 | 45541.83 | 23.84 | 4.16 | 39 ^b | 45645.44 | 35.02 | 3.98 |
| 28 | 45546.17 | 24.11 | 3.89 | 39 | 45645.90 | 35.12 | 3.88 |
| 28 ^b | 45547.22 | 24.18 | 3.82 | | | | |

a 与文献[30]一致的态

b 量子亏损约为 3.9 的态

表 2 采用激发路径 II 所探测到的 Eu 原子的 高激发态(J=7/2, 9/2, 11/2)

Table 2 Highly excited states of Eu atom obtained from scheme II (J=7/2, 9/2, 11/2)

| п | E/cm^{-1} | n^* | δ | п | E/cm^{-1} | n^* | δ |
|----|----------------------|-------|------|----|----------------------|-------|------|
| 40 | 45649.73 | 35.90 | 4.10 | 54 | 45690.33 | 49.62 | 4.38 |
| 41 | 45654.30 | 36.90 | 4.10 | 55 | 45691.97 | 50.56 | 4.44 |
| 42 | 45658.47 | 37.89 | 4.11 | 56 | 45693.69 | 51.60 | 4.40 |
| 43 | 45662.18 | 38.85 | 4.15 | 57 | 45695.18 | 52.56 | 4.44 |
| 44 | 45665.69 | 39.82 | 4.18 | 58 | 45696.75 | 53.64 | 4.36 |
| 45 | 45668.98 | 40.80 | 4.20 | 59 | 45697.93 | 54.48 | 4.52 |
| 46 | 45672.10 | 41.80 | 4.20 | 60 | 45699.34 | 55.55 | 4.45 |
| 47 | 45674.90 | 42.77 | 4.23 | 61 | 45700.25 | 56.28 | 4.72 |
| 48 | 45677.47 | 43.71 | 4.29 | 62 | 45701.49 | 57.31 | 4.69 |
| 49 | 45680.08 | 44.74 | 4.26 | 63 | 45702.62 | 58.31 | 4.69 |
| 50 | 45682.22 | 45.64 | 4.36 | 64 | 45703.70 | 59.30 | 4.70 |
| 51 | 45684.57 | 46.70 | 4.30 | 65 | 45704.70 | 60.28 | 4.72 |
| 52 | 45686.61 | 47.67 | 4.33 | 66 | 45705.74 | 61.34 | 4.66 |
| 53 | 45688.53 | 48.65 | 4.35 | 67 | 45706.71 | 62.39 | 4.61 |

表1列出了采用激发路径 I 所探测到的 61 个 Eu 原子高激发态 (J = 5/2, 7/2, 9/2)的能级位置 (其不确定度优于±0.13 cm⁻¹)。同时,也给出了其 n,n^* 和 δ 值。其中标注字母 a 的态,其能级位置与 报道结果^[30]相一致,本文进一步确定了它们的光谱 归属;其余 56 个态的能级位置和光谱归属等信息都 未见报道。在表1 中标注字母 b 的态,其 δ 值都在 3.9 附近,在后文重新估算°S₄ 电离限位置的分析 中,将以这些态作为参考对象,对其量子亏损做出修 正(见图 5 中空心圆)。

表 2 列出了采用激发路径 II 所探测到的 28 个 Eu 原子 4f⁷ 6s(${}^{\circ}$ S)*n*p 系列的高激发态(*J*=7/2,9/2 或 11/2)的能级位置(不确定度优于±0.13 cm⁻¹)。 如前所述,由一些已报道的 4f⁷ 6s(${}^{\circ}$ S)*n*p 态(*n*= 13~17)的能级位置^[30],可以推断出表 2 所列各态 的主量子数 *n*,并给出了对应的 *n*^{*} 和 δ 值。

由表 2 可见, n 值较高的里德伯态表现出 δ 值 随着 n 值的增加而单调增加的现象, 而且其增幅可 达 0.6。令人关注的是, 在 Eu 原子 4f⁷6s($^{\circ}$ S) nd 系 列中 J=11/2, 9/2, 7/2 和 5/2 的里德伯态也曾经观 察到这种现象^[23]。本课题认为这种看似普遍的现 象却未必是正常的, 因为在通常情况下, 对于同一个 里德伯系列的各个态, 其 δ 值只会因组态相互作用 等干扰因素而发生小幅的波动, 但是像图 6空心圆 所展示的结果则无法用常规的因素来解释。总之, 对产生该现象的物理机制或可能的原因给出合理解 释,显然是必要且具有普遍意义的。

由(1)式可知, I_0 和 E_n 是导致 δ 值变化的两个 主要因素。其中 E_n 的实验误差在 $0.03 \sim 0.13$ 之间, 而且主要是随机误差,所以该误差不会导致 δ 值随 n值的大幅度单调变化。下面将分析和讨论 I_0 值的偏 差 ΔI 导致的 n^* 以及 δ 值的变化。

用 n^* 表示由真实的电离限位置(I)推算出的准确的有效主量子数;而用n'表示由不准确的电离限位置($I+\Delta I$)推算出的带有偏差的有效主量子数, 其值为

$$n' = \sqrt{\frac{R}{(I + \Delta I) - E_n}} = \frac{n^*}{\sqrt{1 + \lfloor (\Delta I) / R \rfloor n^{*2}}},$$
(2)

则 n'与 n* 的偏差 Δn* 为

$$\Delta n^* = n' - n^* = n^* \left(\frac{1}{\sqrt{1 + n^{*2} (\Delta I/R)}} - 1 \right),$$
(3)

由(3)式易知,当 $\Delta I > 0 \pm n^*$ 较大时, Δn^* 会显著 地减小($\Delta n^* < 0$)。这显然与前述 δ 值随 *n* 单调增加 的现象相符合。根据表 2 中的数据,由(3)式估算出 ΔI 约为+0.7 cm⁻¹。

综合上述分析,所引用的 I_0 值可能存在着 0.7 cm⁻¹的误差。由于文献[23]和本文都采用了过 高估值的 I_0 值,所以都出现了 δ 值随 n 单调增加的 现象。需要说明的是,该 I_0 值取自美国国家标准和 技术研究院(NIST)沿用至今的数据库^[30],源自于 早期完成的 4f⁷6s(⁷S)np 系列的实验^[16,31]。该文先 拟合出了⁷S₃ 电离限的位置(47404.1±0.2 cm⁻¹), 再间接推算出⁹S₄ 电离限的位置,因此在确定该 I_0 值的过程中难免引入了额外的误差。

基于上面的分析和判断,对 I_0 值进行了修正。利 用多个 4f⁶s(9 S)np态(n>48)的能级位置,直接拟合得 到了 9 S₄ 电离限的位置为 I_0 =45734.2±0.4 cm⁻¹(其中 综合了能级位置的测量误差以及拟合过程所产生的误 差)。本文采用修正过的 I_0 值,重新计算了用路径 I 和 II 所探测到的所有能级的 δ 值,其结果如图 5,6 中的圆 点所示。图 5 展示的是表 1 中以 b 为标记的各态(J= 5/2,7/2 或 9/2),图 6 展示的是表 2 中的各态(J=7/2, 9/2 或 11/2)。

由图 5 和图 6 显然可以看出,在采用了修正的 *I*。值后,这些态的δ值都处于正常的波动范围,δ随 *n* 单调增加的异常现象不再出现。这说明本文修正 的 Eu 原子第一电离限的值更接近真实值。





Fig. 5 Relation between δ and n of the 4f⁷6s (9 S) np Rydberg states ($n = 19 \sim 39$). Circles denote results with original I_0 ; the dots denote modified



- 图 6 Eu 原子 4f⁷ 6s (⁹S)np 里德伯态(n=40~67)的δ与 n 的关系。空心圆表示修正 I₀ 前的结果;圆点表 示修正 I₀ 后的结果
- Fig. 6 Relation between δ and n of the 4f⁷6s (9 S) npRydberg states ($n = 40 \sim 67$). Circles denote results with original I_{0} ; while the dots denote modified results

4 结 论

采用共振激发技术和电场电离方法,研究了 Eu 原子处于 45525~45707 cm⁻¹能域内 89 个偶宇称高 激发态的光谱特性,报道了这些高激发态的能级位置 及 其 总 角 动 量 J 的 可 能 值,识别 出 其 中 属 于 4f⁷6s(°S)*n*p里德伯系列的态,并确定了各成员的主量 子数和量子亏损。利用上述高激发态确定了 Eu 原子 第一电离限 I_0 的值为(45734.2±0.4) cm⁻¹。该值对 文献值进行了修正,消除了因其误差所导致的 δ 值异 常变化的现象。此外,还讨论了处于高激发态的 Eu 原子之间的碰撞效应,并用该效应解释了电离限附 近束缚能域中出现的谱线线形异常的原因。这些工 作可以为进一步研究 Eu 原子的光谱特性提供帮助。

参考文献

1 Li Ping, Chen Xiaohan, Wang Qingpu *et al.*. Study of a diodepumped actively *Q*-switched Nd: YAG ceramic 1319 nm laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(10): 2963~2966

李 平,陈晓寒,王青圃 等. 激光二极管抽运主动调 Q 陶瓷 Nd:YAG 1319 nm 激光器特性研究 [J]. 光学学报,2010, **30**(10): 2963~2966

2 Wang Jianlei, Shi Xiangchun, Zhu Xiaolei. Optimization design and modeling of high peak power Yb:YAG pulsed lasers with high efficiency [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30 (8): 2278~2283

王建磊, 施翔春, 朱小磊. 高效率高功率脉冲 Yb: YAG 片状激 光器优化设计与模拟[J]. 光学学报, 2010, **30**(8): 2278~2283

3 Hou Junyan, Shu Shijiang, Wang Yuefeng et al.. High power high beam quality LD dual-end-pumped Z folded resonator Nd: YVO₄ laser [J]. Acta Optica Sinica, 2010, **30**(8): 2299~ 2305

侯军燕, 舒仕江, 汪岳峰等. 激光二极管双端抽运高功率高光束 质量 Z 型折叠腔 Nd: YVO4 激光器[J]. 光学学报, 2010, **30**(8): 2299~2305

- 4 Tang Hao, Zhu Xiaolei, Meng Junqing *et al.*. High repetition rate short pulse width LGS electro-optic *Q*-switched Nd: YVO₄ laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(1): 137~141
 唐 吴,朱小磊, 孟俊清 等. 高重复频率窄脉宽 LGS 电光调 *Q*
- Nd: YVO4激光器[J]. 光学学报, 2010, **30**(1): 137~141 5 R. R. Jones, Dai Changjian, T. F. Gallagher. Ba 6p_inf_i
- autoionizing series [J]. Phys. Rev. A, 1990, 41(1): 316~326
 Dai Changjian. Perturbed 5snd ^{1,3}D₂ Rydberg series of Sr [J]. Phys. Rev. A, 1995, 52(6): 4416~4424
- 7 Dai Changjian. Spectroscopic properties of Mg 3pns autoionizing states [J]. Phys. Rev. A, 1995, 51(4): 2951~2956
- 8 Dai Changjian. Angular distributions of electrons following photoionization of spherically symmetric Rydberg states in alkaline-earth atoms [J]. *Phys. Rev. A*, 1996, **53** (5): 3237~3242
- 9 C. B. Xu, X. Y. Xu, W. Huang *et al.*. Rydberg and autoionizing states of neutral ytterbium [J]. J. Phys. B, 1994, 27(17): 3905~3913
- 10 R. Ali, M. Yaseen, A. Nadeem *et al.*. Two-colour three-photon excitation of the 6snf ^{1,3}F₃ and 6snp ¹P₁, ³P_{1,2} Rydberg levels of Yb I [J]. J. Phys. B, 1999, **32**(4): 953~965
- 11 Shen Junfeng, Xu Yunfei, Wu Biru *et al.*. The autoionization spectra of neutral ytterbium by laser three-step excitation [J]. *Acta Physica Sinica*, 1992, 41(5): 732~739
 沈俊锋,徐云飞,吴璧如等. Yb 的激光三步激发自电离谱[J]. 物理学报, 1992, 41(5): 732~739
- 12 E. P. Vidolova-Angelova, L. N. Ivanovi. Autoionizing Rydberg states of thulium. reorientation decay due to monopole interaction [J]. J. Phys. B, 1991, 14(19): 4147~4158
- 13 E. P. Vidolova-Angelova, D. A. Angelov, T. B. Krustev et al.. Laser spectroscopy measurement of radiative lifetimes of highly excited thulium Rydberg states [J]. J. Opt. Soc. Am. B, 1989, 6(12): 2295~2299
- 14 E. F. Worden, R. W. Solarz, J. A. Paisner *et al.*. First ionization potentials of lanthanides by laser spectroscopy [J]. J. Opt. Soc. Am., 1978, 68(1): 52~61
- 15 G. Smith, F. S. Tomkins. Absorption spectroscopy of laser excited europium vapour [J]. Proc. R. Soc. Lond. A, 1983, 387 (1793): 389~406

- 16 G. Smith, F. S. Tomkins. Autoionization resonances in the Eu I absorption spectrum and a new determination of the ionization potential [J]. Proc. R. Soc. Lond. A, 1975, 342 (1628): 149~156
- 17 Xiao Ying, Dai Changjian, Qin Wenjie. Investigation of oddparity Rydberg states of Eu I with autoionization detection [J]. *Chin. Phys. B*, 2009, **18**(10), 4251~4258
- 18 Xie Jun, Dai Changjian, Li Ming. Investigation of europium atom by two-color three-photon resonant ionization spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 2142~2148 谢 军,戴长建,李 鸣. 铕原子双色三光子共振电离光谱的研 究[J]. 光学学报, 2010, **30**(7): 2142~2148
- 19 S. Bhattacharyya, R. D'. Souza, P. M. Rao et al., Investigation of new odd-parity autoionization Rydberg levels of neutral europium [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2003, 58 (3); 469~478
- 20 S. Bhattacharyya, M. A. N. Razvi, S. Cohen *et al.*. Odd-parity J=11/2 autoionizing Rydberg series of europium below the 5d ⁹D₄ threshold: spectroscopy and multichannel quantum-defecttheory analysis [J]. *Phys. Rev. A*, 2007, **76**(1): 012502
- 21 S. G. Nakhate, M. A. N. Razvi, G. L. Bhale *et al.*. New oddparity high-lying energy levels of the europium atom by resonance ionization spectroscopy [J]. J. Phys. B, 1996, 29 (8): 1439~1450
- 22 Xie Jun, Dai Changjian, Li Ming. Application of electric field ionization method to detect the high-lying Rydberg states of Eu I [J]. Chin. Opt. Lett., 2011, 9(5): 050201
- 23 S. G. Nakhate, M. A. N. Razvi, J. P. Connerade *et al.*. Investigation of Rydberg states of the europium atom using

resonance ionization spectroscopy [J]. J. Phys. B, 2000, $33(22): 5191 \sim 5202$

- 24 Dai Changjian, Zhang Sen, Shu Xiaowu et al.. Pulsed electricfield ionization of Stark states of neutral ytterbium [J]. J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer, 1995, 53(2): 179~188
- 25 M. G. Littman, M. M. Kash, D. Kleppner. Field-ionization processes in excited atoms [J]. Phys. Rev. Lett., 1978, 41(2): 103~107
- 26 T. F. Gallagher, L. M. Humphrey, W. E. Cooke *et al.*. Field ionization of highly excited states of sodium [J]. *Phys. Rev. A*, 1977, 16(3): 1098~1108
- 27 Y. P. Zhang, C. H. Cheng, J. T. Kim *et al.*. Dissociation energies of molecular hydrogen and the hydrogen molecular ion [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(20): 203003
- 28 Lü Jun, Dai Changjian, Xu Yunfei et al.. Perturbed 6snd ^{1,3}D₂ Rydberg series of neutral barium [J]. Chin. Phys. Lett., 2001, 18(9): 1192~1195
- 29 Lü Jun, Dai Changjian, Lee Congqi et al.. Study of the Ba 6p_{3/2} ns autoionizing Rydberg states [J]. Acta Optica Sinica, 2000, 20(7): 908~911

吕 俊,戴长建,李从奇等. 钡原子 6p_{3/2} ns 自电离里德伯态的研究[J]. 光学学报, 2000, 20(7): 908~911

- 30 NIST Atomic Spectra Database [M] http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm
- 31 W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan. Atomic Energy Levels the Rare-Earth Elements [M]. Washington D. C: U. S. Gov. Printing Office, 1978. 185~198

栏目编辑:李文喆