

Au 原子高 Rydberg 态场致电离的 实验研究*

丁刚健 尚仁成 张连芳 文克玲 惠 秦 陈颢延

清华大学现代应用物理系

1988 年 7 月 11 日收到

利用电热法将含金物质加热,产生 Au 原子束,再以两束 UV 脉冲激光垂直照射,将处于基态的 Au 原子共振激发至高 Rydberg 态. 滞后于激光脉冲 200ns 的高压脉冲电场(6500V/cm)加到反应区,使处于 Rydberg 态的 Au 原子电离. 激光波长在一定范围内扫描,共测出了 Au 原子的 $n^2D_{3/2}(n=18-38)$ 和 $n^2S_{1/2}(n=21-34;36-38)$ 两通道的 38 条能级的位置. 用参数拟合得到 $^1D_{3/2}$ 和 $^1S_{1/2}$ 两系列的极限分别为: $E_D = 74409.8(3)\text{cm}^{-1}$, $E_S = 74410.0(2)\text{cm}^{-1}$. 计算了每条能级的量子亏损. 我们的实验还证明了场电离是一种十分有效的电离手段,比用通常的激光光电离效率要高得多. 这在共振电离光谱学(RIS)的研究中是一种很有效的方法.

一、引 言

原子高激发态的研究是近年来原子物理研究的前沿课题之一.

对原子 Rydberg 态的性质(能级位置、寿命、跃迁几率等)的研究,不仅有助于基础物理研究,如:验证量子亏损理论,进行原子动力学过程的研究,丰富原子数据库等,而且对许多应用课题,如元素超痕量分析,激光同位素分离等,都有重大的实际意义.

目前,国内有关原子高 Rydberg 态的实验研究,由于条件所限,还很缺乏,只有少数的有关报道,且大多限于对碱金属原子的基础性研究. 我们利用本实验室具有的实验条件,进行了 Au 原子高 Rydberg 态能级有关性质的实验研究. 这一研究还对地质样品中 Au 的超痕量探测有实用意义.

二、实 验 描 述

1. 实验方案

Rydberg 态原子的实验研究方法有许多种^[1],其主要区别在于 Rydberg 态原子的制备方法 & 探测 Rydberg 态原子的方法不同. Rydberg 态原子的制备通常有电子转移法、电子束轰击法、激光激发法等;探测 Rydberg 态原子的方法主要有热离子二极管法、荧光法、光电离法、场致电离等. 在这些方法中,激光共振激发后,加场致电离的方法,具

* 国家自然科学基金及原子分子数据中心资助的课题.

有激发选择性和探测灵敏度都很高的特点,是研究高 Rydberg 态非常有效的方法。因此,我们采用此法进行 Au 原子 Rydberg 态性质的实验研究。

Au 原子基态组态为 $[\text{Xe}, 4f^{14}5d^{10}]6s$ 。处于基态 $6^2S_{1/2}$ 的 Au 原子两步共振激发至 Rydberg 态,参阅图 1, 激发通道为

$$6^2S_{1/2} \xrightarrow{2676.05 \text{ \AA}} 6^2P_{1/2} \longrightarrow n^2D_{3/2} (n^2S_{1/2})$$

第一束波长为 $2676.05 \text{ \AA}$ 的激光 ($10 \mu\text{J}/\text{pulse}$) 将基态 Au 原子共振激发至 $6^2P_{1/2}$ 态。第二束激光 ($100 \mu\text{J}/\text{pulse}$) 波长在 $2740-2704 \text{ \AA}$ 内扫描, 可将处于 $6^2P_{1/2}$ 态的 Au 原子激发至 $n^2D_{3/2}$ 和 $n^2S_{1/2}$ ($n=18-38$) 通道的高 Rydberg 态。

实验中选择激光波长扫描步长为 $0.05 \text{ \AA}$, 每个扫描点停留 20 s 。滞后激光 200 ns 后, 加上脉冲电场, 此脉冲电场幅值约为 6500 V/cm , 将使处于 Rydberg 态的 Au 原子全部电离。

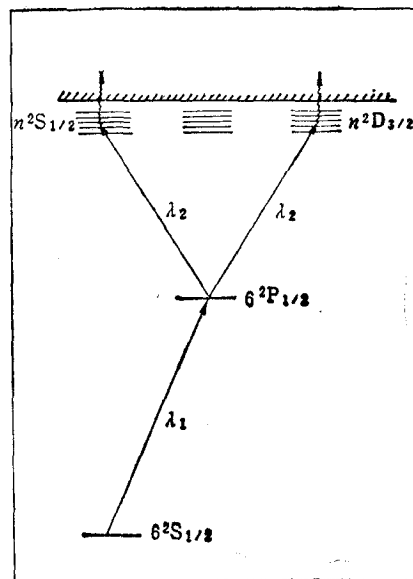


图 1 Au 原子两步共振激发场电离示意图

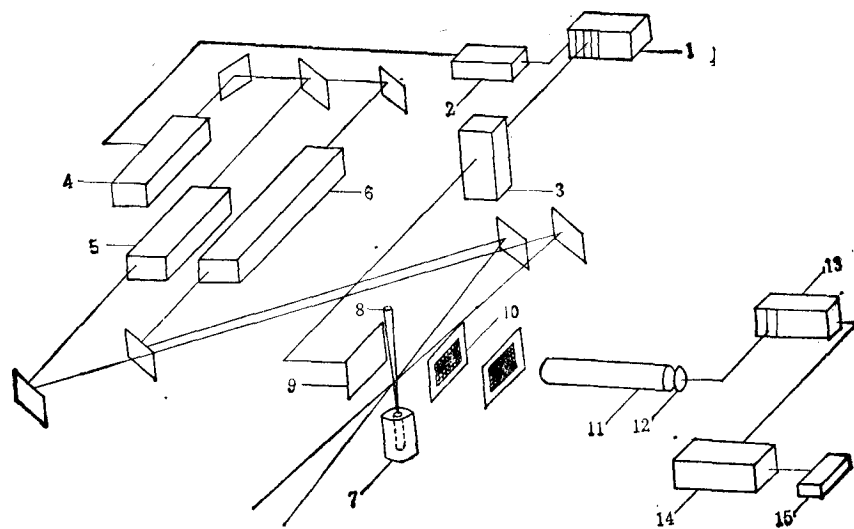


图 2 实验装置示意图

- | | |
|---------------------|----------------------|
| 1——时控电路; | 2——激光器控制电源; |
| 3——高压脉冲发生器; | 4——准分子激光器; |
| 5——染料激光器 (FL3002E); | 6——染料激光器 (FL3002EC); |
| 7——原子化炉; | 8——原子束; |
| 9——场电离极板; | 10——加速电极板; |
| 11——TOF 飞行管; | 12——微通道板; |
| 13——电子学数据获取电路; | 14——Boxcar; |
| 15——记录仪 | |

2. 实验装置

实验装置主要由四部分组成, 即: 共振电离飞行时间质谱仪系统, 激光系统, 高压脉冲发生器系统及自动控制与数据获取处理系统. 实验装置示意图如图 2 所示.

1) 谱仪系统

谱仪系统是我们自行研制的“电热原子化共振电离飞行时间质谱仪”, 目前该谱仪已实现了对 Al, Au 元素的超痕量探测, 质量分辨率为 360^[2], 它主要由以下部分组成.

原子化炉 金属铝管炉, 管内放石墨坩埚, 采用电热法将固态样品原子化, 原子从坩埚开口喷射出来, 形成原子束. 炉温最高可达 3000°C.

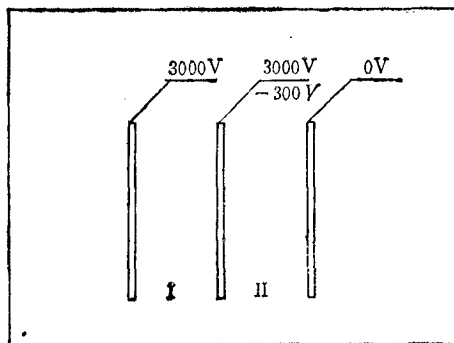


图 3 电离室示意图

电离室 由三块间距为 1cm 的平行板电极组成, 如图 3 所示. 区域 I 为共振激发电离区. 加负 300V 脉冲电压, 将电离后的离子引出. 区域 II 为离子加速区, 加速电压为 3000V.

TOF 飞行管 飞行管长 1m, 其中有离子透镜系统, 用于聚焦已引出的脉冲离子束.

探测器 由两块微通道板串联组成, 总增益可达 10^7 , 单离子输出脉冲幅度为几十毫伏, 宽度为 4ns 左右.

真空系统 由机械泵和分子泵组成. 在漂移区, 真空度可达 10^{-7} torr; 电离区真空度为 10^{-6} torr.

2) 激光系统

使用联邦德国 Lamda Physik 公司制造的 EMG202MSC 型准分子激光器. 当工作气体为 XeCl 时输出激光波长 3080 Å, 脉冲能量为 400mJ, 重复频率为 1—150Hz. 染料激光器两台, 型号为 FL3002E, FL3002EC, 能量转换效率为 10—15%, 加倍频后, 输出激光波长可调范围为 217—860nm, 线宽分别为 0.04 和 0.009cm⁻¹.

3) 高压脉冲发生器系统

高压脉冲电场发生器是由我们实验室与本校电机系联合研制的^[3]. 它是利用火花间隙放电, 传输线成形产生高压脉冲. 脉冲幅值为 5—15kV 连续可调, 脉冲上升时间小于 5ns, 脉宽为 20ns, 重复频率为 1—100Hz. 可外触发, 以便与激光同步.

4) 自动控制与数据获取处理系统

整个实验包含一系列毫微秒量级的快脉冲信号, 它们必须保持严格的同步关系. 我们研制了一套控制整个系统运行和保持时间同步的系统. 本实验中, 离子信号的获取是采用快前放加 Boxcar 的记录系统 (见图 2).

三、实验结果

1. 谱线刻度

实验中第二束激光波长扫描范围为 2740—2704 Å, 我们利用 Fe 原子在该区域的三

条已知谱线作为激光波长的刻度谱线。激光器显示的波长是经过 Ne 原子的几条谱线刻度后定出的。但因波长范围离实验中我们使用的波长范围较远,对于精确的能级位置测量,需重新选择合适的谱线刻度。

2. Au 原子高 Rydberg 态能级

我们共测出了 Au 原子 $n^2D_{3/2}$ ($n = 18-38$), $n^2S_{1/2}$ ($n = 21-34$; $36-38$) 系列的 38 条能级谱线。图 4 为激光波长扫描谱中的一段谱图。在 2719.14 Å 和 2723.67 Å 处(如箭头所示)是 Fe 原子的两条刻度谱线对应的位置,在波长扫描时,只在 2719.14 Å 处出现一个小的负峰。

实验测出的共振峰波长观察值按下式转换为真空中波长:

$$\lambda_{\text{真空}} = n\lambda_{\text{空气}},$$

n 为标准状态下空气的折射率。对波长在 3000 Å 左右, $n = 1.0002913$ 。

利用测出的 Fe 的三条谱线的标准波长来刻度激光器标示波长值,从而得到各共振峰位相应的波长刻度值。再利用 Rydberg 公式求出各 Rydberg 能级

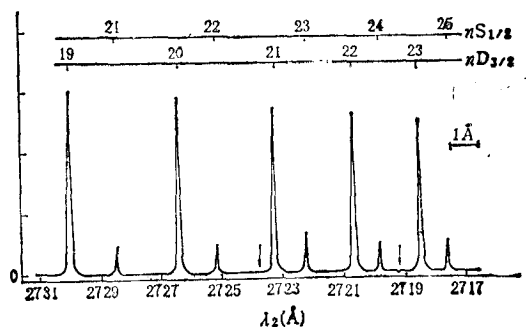


图 4 Au 原子共振激发场电离波长扫描谱

表 1 Au 原子 $n^2D_{3/2}$ 通道能级与量子亏损

主量子数 n	波长刻度值 (Å)	能级 $n^2D_{3/2}$ (cm^{-1})	量子亏损
18	2735.265	73918.1(3)	3.059(4)
19	2730.701	73979.2(3)	3.03(1)
20	2727.090	74027.7(3)	3.05(1)
21	2723.930	74070.3(9)	3.02(2)
22	2721.362	74104.9(9)	3.03(2)
23	2719.215	74133.9(9)	3.05(3)
24	2717.300	74159.8(9)	3.04(3)
25	2715.644	74182.3(9)	3.03(4)
26	2714.200	74201.9(9)	3.02(5)
27	2712.996	74218.2(9)	3.06(5)
28	2711.893	74233.2(12)	3.07(6)
29	2710.940	74246.2(12)	3.10(6)
30	2710.007	74258.9(12)	3.03(6)
31	2709.275	74268.8(12)	3.09(9)
32	2708.583	74278.3(12)	3.10(9)
33	2707.951	74286.9(12)	3.11(9)
34	2707.379	74294.7(12)	3.11(12)
35	2706.817	74302.4(12)	3.03(12)
36	2706.315	74309.2(15)	2.95(12)
37	2705.919	74314.7(15)	3.02(15)
38	2705.483	74320.6(15)	2.91(15)

表 2 Au 原子 $n^2S_{1/2}$ 通道能级与量子亏损

主量子数 n	波长刻度值 (Å)	能 级 $n^2S_{1/2}$ (cm^{-1})	量子亏损
21	2729.196	73999.4(3)	4.649(5)
22	2726.826	74044.7(3)	4.664(6)
23	2722.917	74083.9(3)	4.652(8)
24	2720.459	74117.1(3)	4.644(9)
25	2718.363	74145.5(3)	4.628(10)
26	2716.627	74169.0(3)	4.658(12)
27	2715.053	74190.3(3)	4.645(14)
28	2713.698	74208.7(3)	4.645(16)
29	2712.495	74225.0(4)	4.635(18)
30	2711.441	74239.4(3)	4.63(2)
31	2710.539	74251.6(3)	4.67(2)
32	2709.726	74262.7(3)	4.69(5)
33	2708.974	74272.9(3)	4.69(5)
34	2708.272	74282.5(3)	4.65(5)
35			
36	2707.018	74299.6(12)	4.65(12)
37	2706.667	74304.4(12)	4.74(12)
38	2706.225	74310.4(12)	4.79(15)

位置,如表 1 和表 2 所示.

对 $n < 18$ 的能级,由于实验提供的脉冲电场强度低于该能级的场电离阈值,没有测到共振峰. $35^2S_{1/2}$ 能级,由于信号太弱,也没有测到共振峰. 当 $n > 38$ 后,由于谱峰展宽无法准确确定峰位,因此未做更高 n 的能级的测量.

3. Au 原子电离阈值及 $^1D_{3/2}$, $^2S_{1/2}$ 通道的量子亏损

在 Rydberg 公式中 $\left(T = E_n + \frac{R}{(n - \delta)^2}\right)$, 我们将电离阈值 T 和量子亏损 δ 当作常数,根据实验测得的 Au 原子能级数据拟合出这两个参数. $^1D_{3/2}$ 和 $^2S_{1/2}$ 系列拟合出的电离阈值分别为: $T_D = 74409.8(3)\text{cm}^{-1}$, $T_S = 74410.0(2)\text{cm}^{-1}$. Moore 给出的 Au 原子电离阈值为 74410.0cm^{-1} ^[4], Bekov 最近测出的 Au 原子电离阈值为 $74410.8(1)\text{cm}^{-1}$ ^[2]. 我们测出的结果与 Moore 值更接近. 此外,由表 1 和表 2 可以看出,由我们的实验值算出的各能级量子亏损的离散性比 Bekov 的结果更小一些. 由此推测,我们得出的电离限应有更高的精度.

$^1D_{3/2}$ 和 $^2S_{1/2}$ 两通道的量子亏损的拟合值分别为: $\delta_D = 3.05(1)$, $\delta_S = 4.66(1)$. 在我们的实验以前,关于 D 通道和 S 通道的量子亏损只是由 n 较低的态 ($n \leq 14$) 推算出的^[4],分别为: $\delta_D' = 3.02$, $\delta_S' = 4.62$. 对于高 n 态,没有实验值,理论计算值为 $\delta_D'' = 2.95$, $\delta_S'' = 4.59$ ^[6]. 可见,我们的实验值与 n 低时的实验值还是比较接近的.

根据拟合出的 Au 原子电离阈值,我们计算出了每个能级的量子亏损,如表 1 和表 2 所示.

四、讨 论

1. 关于谱线刻度

在扫描实验中,当波长扫至 $2719.14 \text{ \AA}$ 时,记录仪绘出的信号曲线中出现了一个较小的负峰,如图 5 所示。反复几次在该区域扫描,在 $2719.14 \text{ \AA}$ 处均出现了这个“奇怪”的负峰,这说明它不是偶然现象而是规律性的现象。

我们推测: 出现负峰说明在波长为 $2719.14 \text{ \AA}$ 处,本底急剧下降。记录仪所记录的本底主要是进入 Boxcar 门内的多光子非共振电离产生的各种离子脉冲,这种多光子本底脉冲经过 Boxcar 积分器处理后,记录到的是一条平滑的本底。这一本底随激光强度的减弱而减小。在负峰处本底急剧减小,这可能是产生多光子本底的激光强度下降,而此时激光波长不是 Au 原子的共振激发波长,这个波长很可能是某一未知杂质原子能级的共振波长。由于该原子强烈共振吸收激光,导致激光光强急剧下降,因而使多光子本底急剧下降,从而出现了负峰。

我们发现当负峰出现时,在示波器上可观察到一强烈的信号峰,经测定该信号对应的离子飞行时间,从而计算出该未知离子的原子质量为 55.7 au 。在元素周期表中可以查出原子量为 56 的原子是 Fe。

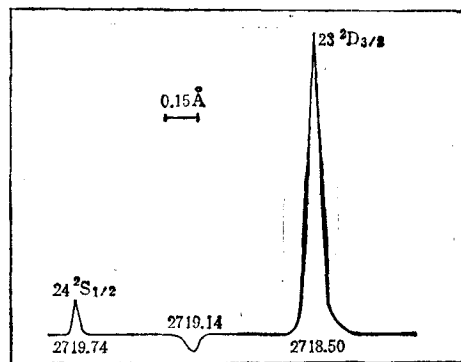


图 5 实验所测含“负峰”的谱形图

我们查找了 Moore 的原子数据^[7],果然找到了 Fe 的这条谱线对应的能级。在 $2740-2704 \text{ \AA}$ 波长范围内,我们还查到了 Fe 的另外两条谱线,重新调节 Boxcar 门位置对准负峰出现时相应的信号,激光在该范围内扫描,我们得到了这三条谱线的共振激发光电离峰。共振波长分别为 $2723.67 \text{ \AA}$, $2719.14 \text{ \AA}$ 和 $2706.69 \text{ \AA}$ 。文献[8]给出的这三条谱线的标准波长为 $2723.578 \text{ \AA}$, $2719.025 \text{ \AA}$, $2706.581 \text{ \AA}$ 。由此,我们可以将实验所测得的 Au 原子的共振波长刻度。

2. 关于 Stark 分裂

当 n 很大时 ($n \sim 40$),测到的波长扫描谱中有 Stark 分裂现象,最大分裂间距约为 $0.1 \text{ \AA}$ (对 $35^2D_{3/2}$ 态)。由微扰理论估算造成这样大小 Stark 分裂的残存电场强度为 10 V/cm 左右。由于 Stark 分裂,无法精确定出共振峰位,因而妨碍我们测定更高的 Rydberg 能级。我们正进一步采取措施,消除该残存电场,以便研究更高的 Rydberg 能级。

3. 关于光电离和场电离效率

实验中我们还使用三束激光进行了 Au 原子两步共振激发光电离实验。第一束光

为 $10\mu\text{J/pulse}$, 第二束光为 $100\mu\text{J/pulse}$, 第三束激光能量为 5mJ/pulse , 波长为 $5881\text{\AA}$.

我们发现在这种激光条件下, 光电离效率太低, 看不到 Au 原子的共振电离信号.

对 Rydberg 态, 光电离截面大体上与电离激光光子能量与电子的结合能之比值的三次方成反比^[1]. 因此, 一般需采用红外或远红外激光. 在同样条件下, 用脉冲电场代替第三束激光, 就可看到很强的共振电离信号. 这是因为: 在场电离情况下, 只要电场强度超过某一阈值 $E_c (E_c = 1/16(n - \delta)^4 \text{au})$, Rydberg 态原子就几乎 100% 被电离. 因此, 在一般情况下, 对 Rydberg 态, 场电离效率比光电离效率高得多. 此外, 由于场电离情况下不使用强激光光电离, 可降低多光子非共振电离造成的本底, 这在用 RIS 方法做元素的超痕量高灵敏分析时很有用处.

五、结 论

共振激发场致电离方法是研究原子高 Rydberg 态的一种很有效的方法, 场电离效率比光电离效率要高许多. 本文利用这一方法较系统地测定了 Au 原子 $^1D_{3/2}$ 和 $^3S_{1/2}$ 通道在 $n = 18-40$ 范围内的近 40 个 Rydberg 能级; 导出了量子亏损, 对 $^1D_{3/2}$ 通道, $\delta_D = 3.05(1)$, 对 $^3S_{1/2}$ 通道, $\delta_S = 4.66(1)$; 并由这些能级拟合出 Au 原子的第一电离阈值为 $74409.9(2)\text{cm}^{-1}$. 利用场电离的高探测灵敏度、低本底干扰这一优点, 将可进一步提高 RIS 方法进行元素超痕量分析的灵敏度.

由于残存电场产生的 Stark 分裂, 妨碍我们测定更高的 Rydberg 能级. 我们正进一步采取措施, 消除该残存电场, 以便研究更高的 Rydberg 能级.

工作中曾与李黎明教授进行过有益的讨论, 并得到许多指教, 李云、王世亮、赵中全、李萍等给予了协助, 谨此致谢.

- [1] S. Feneuille *et al.*, *Advance in Atomic and Molecular Physics*, 17. (1981), 99.
- [2] 惠崇, 清华大学硕士学位论文, (1988).
- [3] 丁刚健, 清华大学硕士学位论文, (1988).
- [4] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, 3(1971), 186.
- [5] G. I. Bekov *et al.*, *Optics and Spectroscopy*, 62(2)(1987), 273.
- [6] 王世亮, 清华大学硕士学位论文, (1987).
- [7] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, 2(1971), 49.
- [8] 冶金工业部科学技术情报研究所编译, 光谱线波长表, 中国工业出版社, (1971), 669 页; 803 页.

1) 孙永盛等, 单电子光电截面述评, 全国原子分子参数学术讨论会论文报告资料, 应用物理与计算数学研究所编, 1987 年 8 月.

EXPERIMENTAL STUDY OF RYDBERG STATES OF AU ATOM

DING GANG-JIAN SHANG REN-CHENG ZHANG LIAN-FANG WEN KE-LING

HUI QIN CHEN DIE-YAN

Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University

(Received 11 July 1988)

ABSTRACT

A beam of gold atoms was produced by heating the gold containing material by electro-thermal method. Two UV laser beams then orthogonally irradiated the atomic beam, exciting the Au atoms to very high Rydberg states from their ground states ($6S_{1/2}$). A high voltage pulsed electric field was applied to the interaction region approximately 200 ns after the laser pulse, it ionized the Au atoms into Rydberg states. By scanning the wavelength of laser in a certain range, the positions of 38 energy levels of Au atoms in $n^2D_{3/2}$ ($n=18-38$) and $n^2S_{1/2}$ ($n=21-34$; $36-38$) series have been determined. the ionization limits of the $n^2D_{3/2}$ and $n^2S_{1/2}$ series were found to be $E_D=74409.8(3)\text{cm}^{-1}$ and $E_S=74410.0(2)\text{cm}^{-1}$, respectively, by parametric fitting. The quantum defects of all these levels were also calculated.