

Al 原子高激发态 nf^2F 光谱 与 Stark 效应观察

徐 雷 赵有源 王国益 王兆永

复旦大学物理系
1988 年 4 月 4 日收到

利用两步激光激励,得到 Al 原子高激发态 nf 系列的谱线,观察到由于 Stark 效应引起的禁戒跃迁线的产生,谱线位移与谱线放宽,并给出初步的理论分析。

一、引 言

目前,原子的高激发态光谱研究正日益受到重视。但是在过去的几年中,人们普遍感兴趣的研究对象是碱金属元素和碱土金属元素。如碱土金属 Ba,对它的探索可以说是已相当深入,从高激发态系列的能级位置,到 Stark 效应, Zeemann 效应及自电离的高激发态系列等等都有了详尽的了解^[1]。同时,多通道量子亏损理论 (MQDT) 成功地应用于碱土金属高激发组态相互作用的分析,都使碱土金属成为热门的研究对象。而与之相比较,对第三族元素的研究,尤其是 Al,却要少得多。主要原因是从 Al 和 Ba 的对比可以看出:首先是对温度的要求,虽然 Al 的熔点很低 (660°C),但其沸点要比 Ba 高出 500°C,因此为达到一定的饱和蒸气压,以便实验,Al 需要比 Ba 高得多的温度。例如 Ba 在 750°C 时的饱和蒸气压为 0.2 Torr,而 Al 为达到这一蒸气压需要 1200°C,其次, Ba 和所有的碱土金属元素都具有很低的脱出功,因此,热二极管的探测方法特别适用。即使在稍低的原子密度下,仍可获得很强的信号输出,而 Al 的脱出功要大得多,如果同样用热二极管方式探测,热电子发射数目的减少将导致探测灵敏度的极大下降^[2]。所以,从已有的资料看,所有 Al 的实验都是在原子束上进行的^[3]。再有,Al 的第一激发态甚高于基态,对于多步共振激发,要求第一步激光波长为紫外可调,这有一定的难度。

本文报道有关 Al 的高激发态的光谱工作,实验采用两步激发方式,其中第一步用染料激光倍频以获得紫外可调激光,用热二极管方式探测,得到的高激发态是 nf^2F ,同时,由于热二极管两端偏压的存在,还观察到一些禁戒跃迁线。这是第一个有关 Al 的 n^2F 态 ($n > 18$) 的高激发态工作,亦是第一个在热管炉上完成的 Al 的工作。

二、原子高激发态的 Stark 效应

有关原子的 Stark 效应的量子理论已相当完备,这里只简要地描述具体的高激发态原子的 Stark 效应的特有性质。这些特殊性质来源于高激发态的极大原子尺度和极高

能态密度.

设在无电场作用时,原子体系的哈密顿量为 H^0 ,对原子高激发态 $|f\rangle$,有

$$H^0|f\rangle = E_f|f\rangle. \quad (1)$$

其中 E_f 是高激发态的能量. 这时引入电场微扰

$$H^1 = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -\left(\sum_i -e\mathbf{r}_i\right) \cdot \mathbf{E}. \quad (2)$$

其中 i 对所有的核外电子求和. 由于极化矢量 \mathbf{p} 的一阶张量性,能态的一级微扰

$$\Delta E_f^{(1)} = -\langle f|\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}|f\rangle = 0, \quad (3)$$

即原子的 Stark 位移只能来自于微扰能级的存在,且此微扰能级的宇称与我们所关心的原子能态的宇称必须相反. 对高激发态来说,原子的态密度如此之高,这样的微扰能级是很多的,譬如,对应同一电离限的不同里德堡系列,为定性说明,这里假设微扰能级为 $|a\rangle$, 同样有能量关系

$$H^0|a\rangle = E_a|a\rangle, \quad (4)$$

那么,电场 \mathbf{E} 的扰动产生的两阶微扰是

$$\Delta E_f^{(2)} = -\frac{1}{2}\alpha_0^f \cdot E^2 - \frac{1}{2}\alpha_2^f \cdot E^2, \quad (5)$$

其中

$$\alpha_0^f = \beta_0(J) \frac{|\langle f|\mathbf{p}|a\rangle|^2}{E_f - E_a}, \quad (6a)$$

$$\alpha_2^f = \beta_2(M, J) \frac{|\langle f|\mathbf{p}|a\rangle|^2}{E_f - E_a}, \quad (6b)$$

其中 M, J 是能态的磁量子数和总角动量量子数. α_0^f, α_2^f 分别称作标量和张量系数. 从 (5) 式中可以看出,等号右端第一项是能级位置的整体移动,而第二项则牵涉到能级中磁量子数的分裂.

我们知道,对原子的高激发态,原子半径 $\langle r \rangle \propto n^{*2}$, 原子能量 $E_f \propto n^{*-2}$ (n^* 是有效量子数), 又由于极化矢量 \mathbf{p} 具有原子尺度的量纲,所以,系数 α_0^f, α_2^f 对有效量子数 n^* 的依赖关系均是 $\alpha_0^f \propto n^{*7}, \alpha_2^f \propto n^{*7}$. 可见,电场感应的能级位移随着主量子数的增加而急剧增加.

同时,我们还可给出由于 Stark 效应的存在,禁戒跃迁线的强度变化情况. 前面已经提到,由于电场感应的哈密顿算符的一阶张量的性质,不同宇称态之间存在混合,这使原来违反宇称选择定则的相同宇称间的电偶极跃迁成为可能. 我们还是用 $|f\rangle$ 及 $|a\rangle$ 代表所求的高激发态与微扰态,其中 $|f\rangle$ 是与初能级 $|i\rangle$ 宇称相同的态,原子从初能级 $|i\rangle$ 向高激发态 $|f\rangle$ 的跃迁可以写成^[4]

$$S(i \rightarrow f) = S(i \rightarrow a) \cdot \alpha(f) \cdot E^2. \quad (7)$$

其中 $S(i \rightarrow f), S(i \rightarrow a)$ 是跃迁强度, $\alpha(f)$ 是能级混合系数,可以写成

$$\alpha(f) = \left| \frac{\langle f|\mathbf{p}|a\rangle}{E_f - E_a} \right|^2. \quad (8)$$

根据前面对能级位移的分析,我们知道 $\alpha(f) \propto n^{*10}$, 考虑到 $S(i \rightarrow a)$ 的 n^{*-3} 衰减关系,

实际有 $S(i \rightarrow f) \propto n^{*7}$.

以上可见,由于 Stark 系数与主量子数之间高指数的依赖关系,即使是极低的电场强度,在高激发态光谱中依旧显出很强的 Stark 效应,这在我们的实验中亦得到证明.

三、实验方法

Al 蒸气由热管炉加热产生,实验中使用的温度为 1140—1160°C,相应的 Al 的饱和蒸气压约为 0.1 Torr,热管炉中同时充入 10Torr 左右的 Ne 气作为缓冲气体,并保护窗片不受污染.热管炉是用不锈钢制成的,两端水冷套与热管紧密接触.实验结果表明,在加热及隔热措施完善时,热管炉在 1200°C 能正常工作.

由于 Al 的脱出功很大,约为 4eV,所以,即使加热温度很高(1160°C),热二极管效应依旧很不明显,所以我们选用 1M Ω 的电阻作用取样电阻,另在热二极管两极上加上 10V 左右的大偏压.

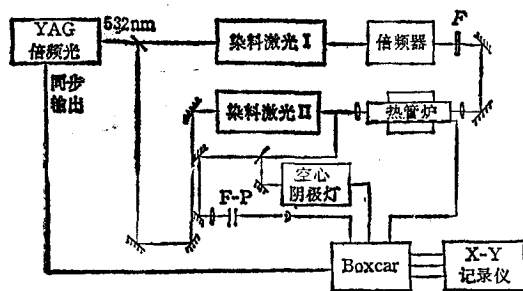


图1 实验装置图

Al 的里德堡态 nf^2F_J 系列通过两步激发方式得到.两步激发采用两束波长均可调谐的染料激光,两束光光路经延迟后同时入射进热管炉,并经透镜聚焦于同一点上.实验装置如图 1 所示.两步激励方式见图 2 左上角.我们利用高于基态 $3p^2P_{1/2}$ 112cm $^{-1}$ 的亚稳能级 $3p^2P_{3/2}$

作为初始能级,根据 Boltzmann 分布,在热平衡(1140°C)时,此能级的布居数约是基态布居数的 90%.一台 YAG 激光同时泵浦两套染料激光器,其中一套是从法国 Quantel 公司进口,它包含染料光倍频部分.另一套是自制的光栅掠入射式染料激光器,两套激光都用的是 DCM 染料.第一台激光经倍频后波长固定在 309.3nm,对应 Al 原子的跃迁线 $3p^2P_{3/2} - 3d^2D_{3/2,5/2}$.因为上能级 $3d^2D_{3/2,5/2}$ 的能级间隔只有 1.34cm $^{-1}$,我们紫外激光的线宽有 2cm $^{-1}$,所以,这两条能级都被布居.第二台染料激光,我们采用光栅掠入射方式压缩线宽,掠入射角约是 89.5°,相应的染料激光线宽约是 0.16cm $^{-1}$,波长调谐范围是 630—660nm,使处于 $3d^2D_{3/2,5/2}$ 中间态的 Al 原子再吸收一个光子后到达 nf 里德堡态,处于里德堡态的原子经碰撞电离后产生电离信号,再经 Boxcar 取样积分,X-Y 记录仪记录.为了标定光谱线的波长,我们选用一间隔 10.04mm 的 F-P 标准具记录干涉条纹,另用一 Ne-Na 空心阴极商品灯的已知 Ne 谱线作为绝对波长标定,如此给出每一能级的精确位置.

四、实验结果与分析

1. 高激发态 nf^2F_J 系列的能级位置

通过记录空心阴极灯的光电流,我们在第二步染料激光的波长扫描中发现有两条 Ne 谱线,查已知能级数据^[2]后,知道这两条谱线分别对应 Ne 的跃迁线,即

$$(2p^5 3s)_{J=1} \rightarrow (2p^5 3p)_{J=1} \quad \lambda = 638.475 \text{ nm}$$

$$(2p^5 3s)_{J=2} \rightarrow (2p^5 3p)_{J=2} \quad \lambda = 633.618 \text{ nm}$$

根据两条谱线间标准具的条纹数, 定出标准具的自由光谱范围是 0.499281 cm^{-1} .

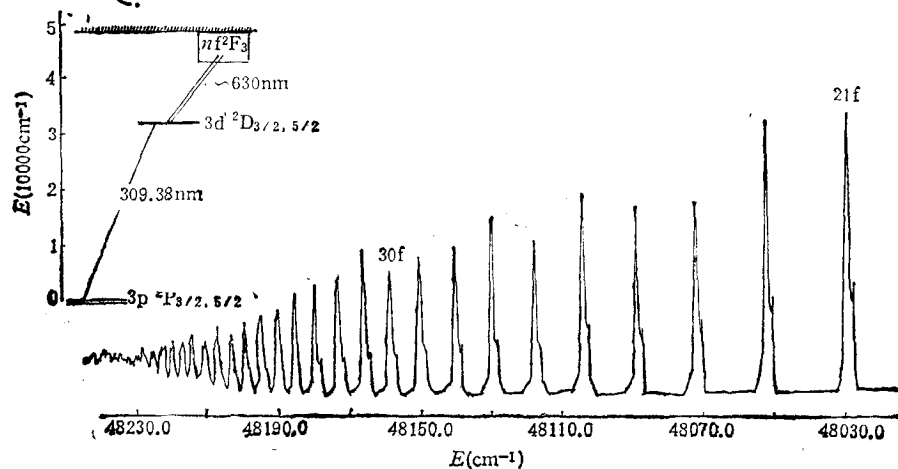


图 2 两步激光激励得到的 Al 部分光谱图
左上角是两步激发方式示意图

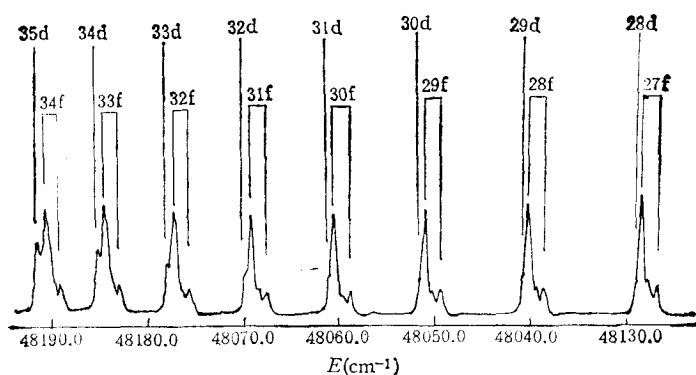


图 3 Al 原子高激发态光谱图 nd 系列来自于 Stark 效应产生的跃迁

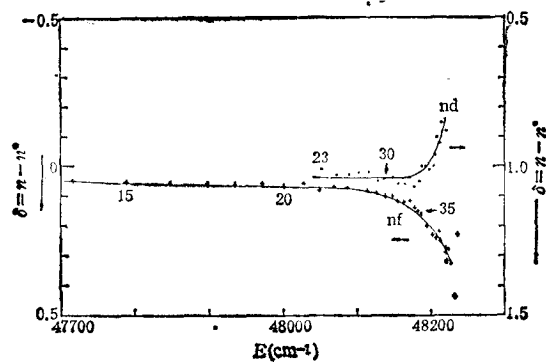


图 4 在约 5 V/cm 外场下 Al 原子 nf 与 nd 系列量子亏损随能量的变化 箭头所指分别是两个系列对应的纵坐标轴

表 1 Al 原子高激发态 nf^2F_j 能级及其量子亏损

主量子数	能级数值 $E(\text{cm}^{-1})$	有效量子数 n^*	量子亏损 δ
14	47715.41	13.95	0.05
15	47788.01	14.95	0.05
16	47847.39	15.94	0.06
17	47896.47	16.94	0.06
18	47938.21	18.94	0.06
19	47973.14	19.94	0.06
20	48003.08	19.94	0.06
21	48028.76	20.93	0.07
22	48051.20	21.94	0.06
23	48070.34	22.92	0.08
24	48087.48	23.93	0.07
25	48102.38	24.91	0.09
26	48115.80	25.92	0.08
27	48127.61	26.91	0.09
28	48138.21	27.90	0.10
29	48147.73	28.90	0.10
30	48156.42	29.90	0.10
31	48164.07	30.88	0.12
32	48171.14	31.87	0.13
33	48177.63	32.88	0.12
34	48183.43	33.86	0.14
35	48188.80	34.85	0.15
36	48193.75	35.84	0.16
37	48198.15	36.80	0.20
38	48202.37	37.80	0.20
39	48206.17	38.77	0.23
40	48209.75	39.76	0.24
41	48213.19	40.78	0.22
42	48216.21	41.75	0.25
43	48219.15	42.76	0.24
44	48221.84	43.75	0.25
45	48224.26	44.71	0.29
46	48226.50	45.68	0.32
47	48228.88	46.72	0.28
48	48230.87	47.67	0.33
49	48232.62	48.56	0.44
50	48234.86	49.77	0.23

从光谱图 2 中可以看出, 由于在我们的两步激发中, 第一步的染料激光线宽大于中间能态 $3d^2D_{3/2,5/2}$ 的能级间隔, 所以, 这两个能态上都产生布居数, 由此再往上实现第二步跃迁, 造成在光谱图中, 每一组谱线(对应一个主量子数)都是双峰结构, 双峰的间隔约是 1.3 cm^{-1} , 这与已知的 $3d^2D_j$ 精细结构分裂值 1.34 cm^{-1} 符合。图中各谱线经标识后是由以下跃迁产生的:



$$(2) \quad \begin{cases} 3d^2D_{3/2} \rightarrow nf^2F_{5/2} & (14 \leq n \leq 50) \\ 3d^2D_{5/2} \rightarrow n^1F_{5/2,7/2} & (14 \leq n \leq 39) \end{cases}$$

表 1 给出了经多次实验平均后的 Al 原子 nf^2F_J 系列的能级数值和量子亏损。这里, 由于 3F_J 系列的精细结构分裂非常小, 我们将 $^2F_{5/2,7/2}$ 看成是一个能级。从表 1 中可以看出, 量子亏损随主量子数的增加而逐渐增加。图 3 表示 Al 原子高激发态光谱图。图 4 给出了 nf^2F_J 能级的量子亏损及 nd^2D_J 能级的量子亏损值随能级能量的变化。

2. Al 原子高激发态的 Stark 效应

前面已经提到, 在实验中, 由于 Al 的脱出功很大, 热二极管效应不显著, 因此我们选用了较大的偏压以保证将离子化粒子尽可能都接收下来, 提高信号幅度。实验中所加的偏压约 15V, 对应于约 5V/cm 的激光作用区电场强度, 这是很小的电场。但从光谱图 3 中可以看出, 从 $n = 27$ 开始, $3d \rightarrow nd$ 的跃迁线开始显露出来, 并且强度随着主量子数的增加而不断增加, 同时可见, nd 与 nf 系列的能级间隔不断增加, 谱线的宽度亦越来越宽。所有这些都来自于 Stark 效应对主量子数的高指数依赖关系。以 $n = 10$ 与 $n' = 30$ 为例, $n'/n = 3$, 根据前面的理论分析, 两者的 Stark 效应强度比为 $(n'/n)^2 = 2000$, 因此对 $n' = 30$ 的能级加入 5V/cm 的电场干扰, 相当于对 $n = 10$ 的能级加上约 10kV/cm 的干扰, 后者的强度是明显的。所以谱线变宽是由于 Stark 效应导致高激发态能级磁量子数简并的破坏, 原来的一根简并能级分裂成对应的各个 $|M|$ 值的子能级, 但是受偏压与激光线宽条件的限制, 我们只观察到谱线放宽而未能观察到谱线按磁量子数的分裂。

nf 与 $(n-1)d$ 能级间隔的增加可从图 4 中看得很清楚。我们知道, 对里德堡系列, 如果不存在微扰态的作用(如碱金属系列), 则每一里德堡系列的量子亏损是一常数, 在图上应表现为一条直线。但若存在 Stark 效应, 则情况就有所不同, 因根据量子亏损的计算公式

$$E = I - R/(n - \delta)^2, \quad (9)$$

有

$$\Delta E = 2R\Delta\delta/(n - \delta)^3. \quad (10)$$

其中 I 是电离限, R 是里德堡常数, δ 是量子亏损。很显然, 如果原子能级由于 Stark 效应而出现微小的位移 ΔE , 则很明显地会在量子亏损中反映出来, 此变化随主量子数的增加而很快地上升。因此, 从量子亏损的变化上看 Stark 位移显然更灵敏。从图 4 可以看出, 随着主量子数的增加(能量增加), nd 系列的量子亏损越来越小, 而 nf 系列的量子亏损越来越大, 两者变化方向正好相反。为了更直观和说明问题的方便, 图中两个系列的纵坐标有所不同。

对 nf , nd 系列量子亏损的变化用两能级微扰就可以得到解释。从低激发态的 nf 与 nd 能级位置^[9]我们知道, n 能级略低于 $(n-1)d$ 能级, 两者的量子亏损值差为 $\delta_{nf} - \delta_{(n-1)d} = 0.1$ 。若没有 Stark 位移存在, 并假定不考虑外来微扰能级的影响, 那么这一变化趋势在高激发态区域仍将保持下去, 因为两系列之间没有相互作用。但是当有外场存在时, 原来无关联的 nf 与 $(n-1)d$ 之间有相互作用产生, 从(6)式和(8)式可见, 相互作用与两能级间隔成反比, 因此作用的结果必然是使两能级的间隔拉大以求平衡。由于 nf

低于 $(n-1)d$ 能级, 所以最终是 nf 系列偏低于原来位置而 nd 系列偏高于原来位置。图 4 中的曲线反映出了我们所得到的结果。

- [1] M. Aymar, *Phys. Rep.*, **110**(1984), 165.
- [2] K. Niemax, *Appl. Phys.*, **B38**(1985), 147.
- [3] G. Jonsson *et al.*, *Z. Phys. A*, **316**(1984), 259.
- [4] P. P. Hermann *et al.*, *J. Phys. B*, **19**(1986), 1271.
- [5] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, NSRDS-NBS 35.

SPECTRUM OF HIGHLY EXCITED STATES nf^2F OF Al AND OBSERVATION OF STARK EFFECT

XU LEI ZHAO YOU-YUAN WANG GUO-YI WANG ZHAO-YONG

Department of Physics, Fudan University, Shanghai

(Received 4 April 1988)

ABSTRACT

Using two-step laser excitation, we obtained the spectrum of highly excited nf series of Al. Stark effect induced forbidden transition lines, line shifts and line broadening are also observed. The theoretical analysis is presented.