

原子自电离态的研究

程文芹

(中国科学院物理研究所)

用适当的能量激发原子的某一电子时,电子被激发到能量高于基态的激发态。当外部作用与原子实(原子核加其他电子)的作用相等时,电子的能量 $E = 0$, 电子脱离原子,发生电离。使该电子电离的最小能量叫做它的电离极限。在电离极限之上的原子态是连续态,因为这时原子实际上是离子加自由电子,自由电子的能量可以是任意的,所以这时是连续态。所有连续态的总体叫连续区。显然外层电子的电离限比内层电子的电离限低,即电离内层电子比电离外层电子需要更大的能量。这样,当激发一个内层电子时会出现这样一些分离态,这些态在一个外层电子的电离极限之上,在该电子的电离极限之下。这些态同一个外层电子电离极限之上的连续态相互作用,发生所谓组态混合,使其具有自电离的性质,所以称这些态为自电离态。同时激发两个外层电子的电离极限(一个电子处在激发态,另一个电子电离)比激发一个外层电子的电离极限(其他电子处于基态)高,因此也出现类似的情况,也出现自电离态。总之,当激发一个内层电子或同时激发两个以上外层电子时能够产生一些分离态,这些态嵌在一个或几个连续区中,电子的库仑相互作用使这些态同连续态混合,使这些态具有自电离的特性。这些态被称作自电离态。

自从实验上出现了自电离谱以来,对自电离态的研究可以说没有中断过。但是在理论研究方面可以说从 Fano 的理论开始才有了详细的、深入的研究。在实验上大量深入细致的研究是在出现了激光器和同步辐射源之后才开始的。

自电离态的研究有其重要的理论意义和应
物理

用价值,所以吸引了一些有名望的原子物理工作者从事这方面的工作。继续深入的研究对实现它的应用是十分必要的。下面分理论研究和实验研究两个方面介绍。

一、关于自电离态的理论研究

Fano 的理论研究(1961年)为自电离态的理论研究打下了基础。Fano 的理论给出了自电离态的基本特点,引出了自电离态的基本参数。

Armstrang 等人(1975年)在研究多光子电离的理论中提出了被强光照射的原子的假自电离态(pseudo-autoionizing states)的概念。就是说用强光照射处于某一束缚态的原子时,如果光子的能量大于第一电离极限的能量与所涉及的分离态的能量差,那么光子场加原子的体系的本征态具有自电离态的性质。以后的理论工作者将假自电离态发展为激光诱导的自电离态(laser-induced autoionizing states)。

巧妙地运用假自电离态可以大大提高多光子电离截面。

Rzazewski 和 Eberly (1981年)基于 Fano 的理论和 Mollow 的理论(1969年)同时考虑了分离态同连续区的库仑相互作用和原子同辐射场的相互作用,第一次预示了在强光激发的自电离谱中存在着相干汇合(conference of coherences)。实际上是强光下自电离态的 Autler-Townes 双峰之一与 Fano 零点重合。这时自电离态的吸收谱变得非常窄。这为利用自电离态进行同位素分离,提供了理论依据。

除此之外,对伴随辐射弛豫和横向弛豫的

强激光下的自电离谱也进行了很多研究(T. F. Gallagher and K. A. Safinya, 1980年, R. A. Rosenberg, et al. 1980年). 概括地讲,辐射弛豫对谱峰的降低贡献大,横向弛豫虽然对峰的降低贡献不大,却引起了谱分布的改变. 横向弛豫包括软碰撞引起的位相变化和激光场本身的位相弥散.

下面叙述几个具有代表性的理论研究. 首先仅介绍 Fano 关于一个分离态和一个连续区的理论研究. 考虑一个原子,有一个零级近似的分离态 φ 和一个连续区,分离态 φ 的能级位于连续区中,连续态用 $\phi_{E'}$ 表示. $\varphi, \phi_{E'}$ 的能量矩阵为

$$\begin{aligned} \langle \varphi | H | \varphi \rangle &= E_{\varphi} \\ \langle \phi_{E'} | H | \varphi \rangle &= V_{E'}, \\ \langle \phi_{E''} | H | \phi_{E'} \rangle &= E' \delta(E'' - E'). \end{aligned} \quad (1)$$

对角化矩阵(1),对角化的本征值为 E , 本征态为 $|\Psi_E\rangle$. (即求出考虑了分离态同连续态的相互作用之后的能级和波函数).

$$\Psi_E = a\varphi + \int dE' b_{E'} \phi_{E'}. \quad (2)$$

用量子力学的方法,即解包括 $V_{E'}$ 的哈密顿的薛定谔方程,求出 $a(E)$ 为

$$|a(E)|^2 = \frac{|V_E|^2}{[E - E_{\varphi} - F(E)]^2 + \pi^2 |V_E|^4}. \quad (3)$$

由(3)式看出,在考虑了分离态 φ 和连续区的相互作用之后,共振(态)出现在 $E = E_{\varphi} + F(E)$, 相对原来的 φ 态发生了 $F(E)$ 位移. 值得注意的是在实验上只能测到 $E = E_{\varphi} + F(E)$, 测不到 E_{φ} . 同时看到,如果原子处在这个共振态上,那么它就以 $\frac{1}{2\pi|V_E|}$ 的平均寿命自电离.

由初态 $|i\rangle$ 跃迁到混合态 $|\Psi_E\rangle$ 的几率可以表示为跃迁算符 T 矩阵的平方. T 的矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle \Psi_E | T | i \rangle &= \frac{1}{\pi V^*} \langle \Phi | T | i \rangle \sin \Delta \\ &\quad - \langle \phi_E | T | i \rangle \cos \Delta, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $\Phi = \varphi + p \int dE' \frac{V_{E'} \phi_{E'}}{E - E'}$, 是由于 φ 态同连续区相互作用的修正态,式中 p 取积分主

值.

$$\Delta = -\arctan \frac{\pi |V_E|^2}{E - E_{\varphi} - F(E)}.$$

现在看看(4)式在 $E = E_{\varphi} + F(E)$ 两边的变化情况. $\sin \Delta$ 是 Δ 的奇函数, $\cos \Delta$ 是 Δ 的偶函数,所以 $\langle \Phi | T | i \rangle$ 和 $\langle \phi_E | T | i \rangle$ 两项在共振线两边以相反的位相(Δ 在共振线一边为正,在另一边为负)干涉.因此,由 $|i\rangle$ 态跃迁到 $|\Psi_E\rangle$ 态的线形是不对称的. 这就是所谓的 Fano 不对称性,是自电离态的重要特性. 在一个特殊情况下,跃迁几率在一边出现零点. 零点发生在 $\Delta = \Delta_0$ (对应于 $E = E_0$).

$$\begin{aligned} \tan \Delta_0 &= -\frac{\pi |V_E|^2}{E_0 - E_{\varphi} - F(E)} \\ &= \frac{\pi V_E^* \langle \phi_{E_0} | T | i \rangle}{\langle \Phi | T | i \rangle}. \end{aligned} \quad (5)$$

令(4)式为零可得到(5)式.

下边求由 $|i\rangle$ 态跃迁到 $|\Psi_E\rangle$ 态的几率: $|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2$ 与跃迁到未受微扰的连续态的几率 $|\langle \phi_E | T | i \rangle|^2$ 之比,为此引入变量 ε 和参数 q ,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -\cot \Delta = \frac{E - E_{\varphi} - F(E)}{\pi |V_E|^2} \\ &= \frac{E - E_{\varphi} - F(E)}{2\Gamma}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$q = \frac{\langle \Phi | T | i \rangle}{\pi V_E^* \langle \phi_E | T | i \rangle}. \quad (7)$$

在引入这些参数之后得到两个几率之比为

$$\begin{aligned} \frac{|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2}{|\langle \phi_E | T | i \rangle|^2} &= \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \\ &= 1 + \frac{q^2 - 1 + 2q\varepsilon}{1 + \varepsilon^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

由(7)式和(8)式看出,如果不存在分离态同连续区的相互作用, $q = \infty$, 这时(8)式对于 ε 是对称的 ($\varepsilon \ll q$, 忽略分子中的 ε) 所以称 q 为 Fano 非对称参数. 为了得到更直观的认识,在图1给出

$$\frac{|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2}{|\langle \phi_E | T | i \rangle|^2} = \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2}$$

随 ε 的变化曲线,即自电离态的吸收曲线. 图上未给出当 q 取负值时的情况. 它们与绝对值

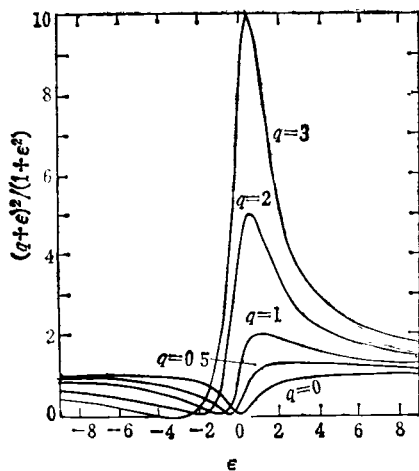


图1 q 取不同值时自电离态的线形

相同的正 q 值对称。

Armstrang 等人完全借用 Fano 的模型与结果，讨论了强激光场同原子的相互作用，激光光子的能量大于第一电离极限同某一分离态（原子已准备在这一能态上）能量之差。图2给出原子和光子的体系的能级。

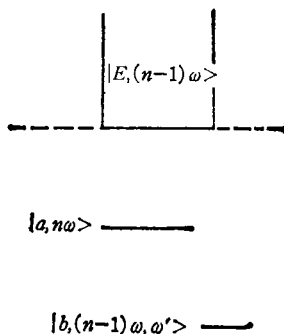


图2 原子-光子场体系的能级

体系的总哈密顿量为

$$H = H_A + H_F + H_{AF},$$

其中 H_A 为原子的哈密顿量, H_F 为光场的哈密顿量, H_{AF} 为原子同光场相互作用的哈密顿量。假设 $H_A + H_F$ 的两个本征态 $|a, n\omega\rangle$ 和 $|E, (n-1)\omega\rangle$ 是已知的, $|E, (n-1)\omega\rangle$ 在连续区, 那么在数上它等同于 Fano 已经解决的问题。考虑了分离态 $|a, n\omega\rangle$ 同连续态的相互作用 $H_E = \langle a, n\omega | H_{AF} | E, (n-1)\omega \rangle$ 之后, 得到的态就是 Fano 自电离态 Ψ_E 。

物理

由初态 $|b, (n-1)\omega; \omega'\rangle$ 跃迁到连续态（包括自电离态）的线形是 Fano 线形。Armstrang 把 $|a, n\omega\rangle$ 称作假自电离态。

因为能量 $(E_a + \hbar\omega)$ 在连续区, 所以可以看作强激光在连续区诱导出一个虚分离能级, 它的存在给连续区的光谱带来了质的变化, 其作用等效于一个真实的分离能级。因此它为多光子电离提供了有力的工具。

Rgazewski 和 Eberly 精确地解决了库仑组态混合和辐射组态混合的问题, 所涉及的能级及库仑相互作用和辐射场与原子的相互作用表示在图3中。

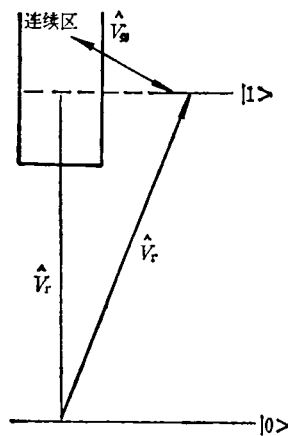


图3 能级图 \hat{V}_C 表示分离态 $|1\rangle$ (Fano 文中的 $|\varphi\rangle$) 同连续态的库仑相互作用; \hat{V}_r 表示原子同光场的相互作用 $|0\rangle$ 为初态 (Fano 文中的 $|\hat{i}\rangle$)

关于分离态 $|1\rangle$ 同连续态的相互作用, 作者采用了 Fano 的现成结果。直接把整个体系的态矢量 $|\Psi(t)\rangle$ 写成 $|0\rangle$ 态与 Fano 态的展开式, 即

$$|\Psi(t)\rangle = \alpha(t)|0\rangle + \int d\omega \beta_\omega(t)|\omega\rangle.$$

辐射场同原子的相互作用写成

$$\hat{V}_r = \int d\omega Q_\omega \exp(i\omega t) |0\rangle \langle \omega| + \text{H. C.} \quad (9)$$

假定 \hat{V}_r 是已知的, 那么整个体系的哈密顿量为已知, $\beta_\omega(t)$ 就可以求出来。显然 $\beta_\omega(t)$ 的傅里叶变换就是逸出电子的频谱。作者已求出在长时间极限下(即完全电离)的电子频谱为

$$W(\omega) = \left| \frac{Q_\omega}{K[-i(\omega - \omega_L)]} \right|^2, \quad (10)$$

其中函数

$$K(z) = z + \frac{1}{4} Q_0^2 [(z + i\Delta + \gamma_0)^{-1} + (\bar{\gamma}_0/\gamma_0)(1 + q^2)^{-1} \times (z + i\Delta + \bar{\gamma}_0)^{-1}],$$

这里 $z = [-i(\omega - \omega_L)]$, $\omega_L =$ 激光圆频率, Q_0 为拉比频率, $\Delta = (E_1 - \omega_L)$, $\bar{\gamma}_0 = \sigma\gamma_0$, γ_0 为自电离态的线宽, σ 为非共振项引入的一个参数。

对一定的 Q_0, Δ, q 可以算出 $W(\omega)$ 。图 4 给出一定参数下电子的频谱。由小插图可以看出, 当 q 很大时, 谱线形状与一般分离态的一样, 当激光弱时 (Q_0 小) 是单峰, 当激光强时, 出现双峰, 这正是 Autler-Townes 分裂。主图对应 $q = 1$ 的情况, 即直接电离与通过自电离态的间接电离几率相等的情况。这时当激光增强时峰的位置移动, 且谱形发生变化。当 $Q_0^2 = 12$ 时, 峰已变得很尖锐。当 $(\omega - E_1)/\gamma_0 = 1$ 时, 发生相干汇合。这时 Autler-Townes 峰移到了 Fano 极小, 谱线变得非常窄。这可理解为自电离通道的关闭, 因此引起初态寿命的急剧增加。

根据图 4 可以求出当 $Q_0^2 = 16$ 时发生相干汇合。由拉比频率和具体能级之间的偶极矩阵

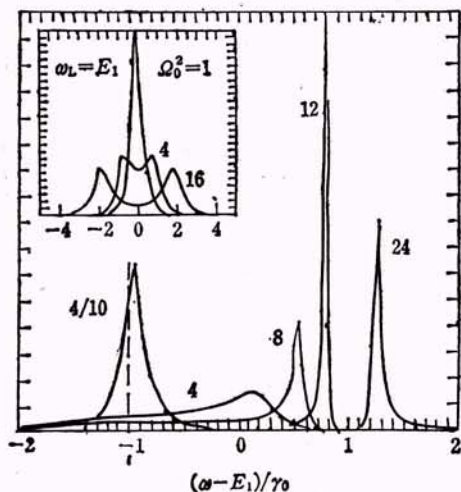


图 4 强光下逸出电子的频谱
(长时间的极限) 插图 $q > 100$, 主图 $q = 1$, 横坐标为 -1 的虚线, 表示 $\omega = \omega_L$

元可以算出发生相干汇合时的激光强度。

二、关于自电离态的实验研究和应用研究

虽然早在二十年代对自电离态就有了一点初步的认识, 但有选择地激发自电离态并对其线形、各种衰变通道及其衰变速率的研究是在出现了可调谐辐射源之后。

研究表明, 自电离态的衰变速率很高 (线宽达 $10^{-1} - 10^4 \text{cm}^{-1}$), 而且衰变具有选择性, 有时选择性特别强。这样就有可能造成某一离子态的粒子数反转, 从而实现受激辐射, 这种受激辐射在 Ba 原子蒸气中已经实现。

自电离态的激发及归属方面的工作是一项基本工作, 没有它其他研究都谈不上。这方面的工作正在日益增多。但还需要作大量的工作。曾用于这方面工作的光源有 X 射线、火花放电的紫外光、闪光灯的紫外光、电子束、激光、可调谐激光及同步辐射源, 其中可调谐激光及同步辐射源是最好的光源。

下面介绍一个实验上观测的自电离态的吸收谱, 自电离泵浦的受激发射, 自电离态的双光子激发和利用自电离态的四波混频等几方面的工作。

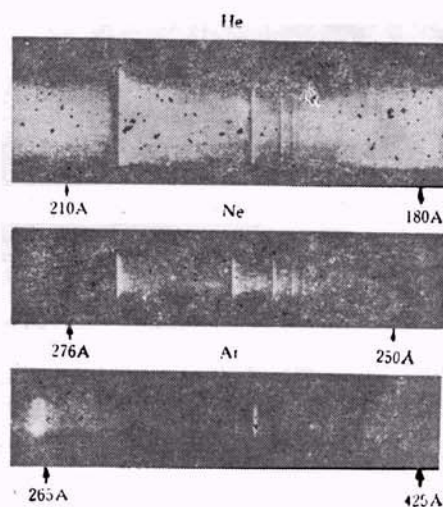


图 5 He, Ne 和 Ar 的真空紫外吸收谱

Madden 和 Codling (1963 年) 用同步辐射源得到了 He, Ne 和 Ar 的自电离态的吸收光谱. 图 5 给出吸收谱的照片. 由照片可以清楚地看出谱线的不对称性及零点 (测量照片的黑度可断定是零点). 在 Ar 的谱中由于组态混合, 在连续区中形成了一些分离的不吸收窗口.

Baker, Freeman 及 Cooke (BFC) (1982 年) 基于对 Ba $6p_{3/2}n p$ 自电离态的较深入了解, 首次在 Ba 原子蒸气中实现了自电离泵浦的放大的自发发射. 图 6 给出过程所涉及的能级示意图.

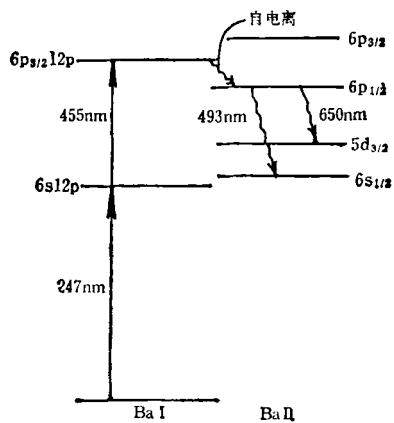


图 6 用 Ba I 的 $6p_{3/2} 12p$ 自电离态的自电离泵浦的受激发射的能级示意图
Ba I (Ba 原子); Ba II (一次离子)

大量研究表明, 同时激发两个电子的 Ba I $6p_{3/2} n p$ ($n \geq 12$) 自电离能级优先衰变到 Ba II 的 $6p_{1/2}$ 激发态. BFC 得到了由 Ba II $6p_{1/2}$ 到 Ba II $6s_{1/2}$ 和 Ba II $5d_{3/2}$ 的放大的自发发射. 可见 Ba II $6p_{1/2}$ 相对 Ba II $6s_{1/2}$ 和 Ba II $5d_{3/2}$ 是粒子数反转的.

实验用的 247 nm 的激光是用 YAG 激光的二次谐波泵浦染料激光器, 将染料激光与 YAG 的二次谐波和频得到的. 倍频晶体为 KDP. 脉宽 5 ns, 谱宽 2 cm^{-1} , 重复频率 10 Hz. 波长为 455 nm 的激光是用 YAG 的二次谐波泵浦第二台染料激光器, 然后将染料激光与 YAG 激光和频得到的.

当波长为 247 nm 的激光脉冲能量为 0.5 mJ,

波长为 455 nm 的激光的脉冲能量为 2 mJ 时所产生的 650 nm 的辐射的能量为 $1 \mu\text{J}$. 波长为 493 nm 的低一个数量级.

目前所产生的辐射还不够强, 波长也不够短, 但它表明了自电离泵浦的受激发射是可能的. 随着对自电离态研究的深入, 可能出现以自电离态为基础的新型短波长辐射源.

Gallagher 等人 (1982 年) 实现了通过连续区的吸收谱零点对 Ba 原子高自电离能级的双光子激发. 图 7 给出 Ba $6s 24d-7s 24d$ 双光子跃迁的能级.

双光子跃迁的中间态是 $6p_{3/2} n d$, 在连续区是自电离态. 自然会想到, 由 $6s 24d$ 激发到 $6p_{3/2} n d$ 时很容易自电离, 无法激发到 $7s n d$ 态. 作者对 $6s n d-6p_{3/2} n d$ 跃迁做了仔细的研究, 发现跃迁矩阵元在连续区有很多零点. 如果选择 23d 和 24d 之间的零点作双光子激发的虚态, 那么单光子电离的几率为零, 而双光子激发的几率却很大, 因为双光子激发的几率反比于中间虚态对邻近实态的偏离, 而这一点距 23d 的峰位有最小的偏离.

Gallagher 认为零点是由于外层 $n d$ 电子的重叠积分造成的.

总之, 在实验上实现了通过连续区对高自电离态的双光子激发. 这为高自电离态的研究

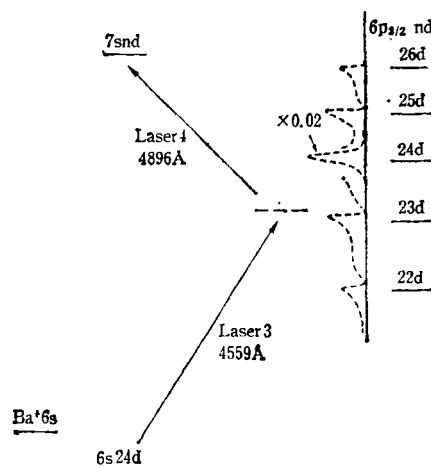


图 7 Ba $6s 24d-7s 24d$ 双光子跃迁的能级图
虚态选在单光子跃迁最大 ($6p_{3/2} 24d$) 附近的第一个红翼零点

提供了先决条件。

Harries 及其同事(1971年)第一次将混频的方法扩展到真空紫外(VUV)区。利用自电离态的三阶和频的产生是产生真空紫外相干辐射的一个可行方法。这样产生的真空紫外相干辐射可用于研究原子和分子的吸收光谱和荧光光谱。

为了使读者清楚地了解这一方法,作为一个例子,详细地介绍一下 Hodgson 等人的工作(1974年)。在 Sr 原子蒸气中产生了 $(2\nu_1 + \nu_2)$ 三阶和频。做法是将 $2\nu_1$ 调谐于 Sr 原子的某一双光子允许跃迁。再扫描 ν_2 ,使 $(2\nu_1 + \nu_2)$ 在某一合乎选择定则的自电离能级附近扫描。

他们所用的实验装置框图表示在图8中。格兰棱镜是供光的共线输入用的。 $\frac{\lambda}{4}$ 片将 ν_1 由线偏振光变为圆偏振光,将 ν_2 的一部分变为

与 ν_1 旋转方向相反的圆偏振光,以防止产生三倍频光(在各向同性的介质中,根据角动量守恒的要求,不能用圆偏振光产生三倍频光),消除三倍频光,可以得到单频可调谐的 $(2\nu_1 + \nu_2)$

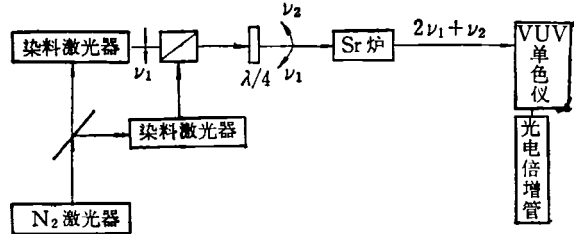


图8 利用 Sr 原子蒸气通过自电离态产生三阶和频 VUV 相干辐射的实验装置框图

的 VUV 光。其他光学元件都是大家熟知的。

我们知道,描述 $(2\nu_1 + \nu_2)$ 的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 为

$$\chi^{(3)} \propto \sum_{l,m} N_g \frac{\langle g | \mu_i^{(3)} | 0 \rangle \langle 0 | \mu_j^{(2)} | n \rangle \langle n | \mu_k^{(1)} | m \rangle \langle m | \mu_l^{(1)} | g \rangle}{(\nu_{0g} - \nu_3)(\nu_{ng} - 2\nu_1)(\nu_{mg} - \nu_1)}, \quad (11)$$

式中 N_g 是量子态 g (这里是 Sr 的基态)的粒子数密度。 $\langle n | \mu^{(\omega)} | m \rangle$ 是偶极算符平行于 ν_a 输入场的分量。 ν_{ng} 是 n 态和 g 态的能量差。

如果选取 $(\nu_{mg} - \nu_1) = 0$,由于单光子吸收强,使得 ν_1 的激光强度大大降低,从而降低 $(2\nu_1 + \nu_2) = \nu_3$ 的输出。如果取 $(\nu_{0g} - \nu_3) = 0$,即产生的和频与某一自电离态共振,这时由于单光子吸收强而大大降低输出。因此,这两种共振都是不可取的。现在取 $(\nu_{ng} - 2\nu_1) = 0$,即取双光子共振。这时 $\chi^{(3)}$ 大大增加,而双光子吸收很弱,不会因吸收而影响输出。根据以上分析,应该采取 $(\nu_{ng} - 2\nu_1) = 0$ 的双光子共振,而 ν_1 相对 ν_{mg} 的偏差大于线宽,又不太大, $(\nu_{0g} - \nu_3)$ 大于线宽,但也不太大。

Hodgson 等人用 $5p^2 \ ^1S_0$, $\ ^1D_2$, $\ ^3P_2$ 和 $\ ^3P_0$ 作双光子激发态都得到了可调谐的 $(2\nu_1 + \nu_2)$ VUV 相干辐射。其中以 $5p^2 \ ^1S_0$ 作双光子激发态时输出最大。三重态 $\ ^3P_2$ 和 $\ ^3P_0$ 作双光子激发态也得到了大的增强,尽管自旋选择定则遭到了破坏。

当 ν_1 的峰功率为16kW, ν_2 的峰功率为

1.6W时,在 Sr 蒸气中得到的三阶和频 1791 \AA 的峰功率为 $5.2 \times 10^{-9} \text{ W}$ 。这是在最有利的条件下得到的。即 ν_1 调谐在 5757 \AA ($5p^2 \ ^1S_0$ 为双光子激发态), ν_2 调谐在 4727 \AA ,这时 $\nu_1 + \nu_2$ 等于 $5s7s \ ^4S_0$ 的频率。Sr 的蒸气压为25Torr,为了位相匹配加460Torr的 Xc 气。在实验范围内,VUV 的功率随 ν_2 的功率的增加而线性增加。如果在更大的 ν_2 功率下仍保持线性,那么用18kW的 ν_2 可产生 4×10^9 光子/脉冲的输出。总起来说,在目前利用双光子共振,通过自电离态的三阶和频是产生真空紫外相干辐射的一个可行的办法。

参 考 文 献

- [1] U. Fano, *Phys. Rev.*, **124** (1961), 1866.
- [2] L. Armstrang et al., *Phys. Rev. A*, **12**(1975), 1903.
- [3] K. Rzażewski and J. H. Eberly, *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981), 408.
- [4] B. R. Mollow, *Phys. Rev.*, **188** (1969), 1969.
- [5] T. F. Gallagher and K. A. Safinya, *Phys. Rev. A*,

(下转第560页)