

氯原子光诱导能级移动和增宽*

郑仁慧, 陈东明, 何天敬, 刘凡镇**

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 应用半经典的微扰论方法计算出了氯原子光诱导能级移动和增宽, 其大小与光强成正比. 光频率为 41018 cm^{-1} 时, 氯原子初态 $3p^5 2P_{3/2}^0$ 和 $3p^5 2P_{1/2}^0$ 在非共振情况下, 光移动分别为 67.6 和 $26.9 \text{ MHz/W}\mu\text{m}^{-2}$. 当激光频率 ν 接近 $3p^5 2P_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 P_{3/2}$ 的跃迁频率时, 氯原子基态 $3p^5 2P_{3/2}^0$ 的 $|M_j, M_l\rangle = \left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$ 超精细 ESR 谱线发生近共振频率光移动, 大小量级为 $0.1 \text{ MHz/W}\mu\text{m}^{-2}$, 能级增宽一般远小于光移动.

关键词: 氯原子; ESR; ac Stark 效应

中图分类号: O571.412 **文献标识码:** A

1 前言

近来, 人们对氯化物光解产生的氯原子的研究有着广泛的兴趣^[1-3]. 这种光解氯原子能破坏大气平流层中的臭氧. 在对流层中, 特别是海边空气中, 它是重要的氧化成份^[1]. 氯原子参与的反应作为一类重要的基元反应, 对深入了解化学反应本质很有意义^[1,2]. 这种光解氯原子可以用共振增强多光子电离来探测^[3], 进一步还可以利用左右旋圆偏振对原子角动量取向的敏感性, 探测它的取向分布^[2]. 在这些研究中, 光是一种解离和探测手段, 它对实验结果的影响是重要的. 光场作为电磁场, 会诱导原子能级移动和增宽 (ac Stark 效应), 这种效应对实验结果的影响越来越受重视^[4,5]. 虽然, 最近 Payne 等人在分析碘化物光解产生碘的超精细结构非热力学分布时, 涉及到碘和溴原子的 ac Stark 效应的定性讨论^[6]. 但是, 氯原子能级光移动和增宽的研究至今未见报导. 本文工作的目的是计算氯原子光诱导能级移动和增宽.

原子磁共振对于精确测量和原子的基础研究非常重要^[7,8]. 最近, Buckingham 等人提出了光场 ac Stark 效应产生的电子自旋共振 (ESR) 谱频率移动^[9,10]. 但是, 这些研究中没有包括 ESR 谱的增宽效应, 也没有包括核电四极矩作用的影响. 本文工作的

另一个目的是, 以氯原子为例, 计算 ESR 谱的光移动和光增宽, 发展和补充原有理论. 本文工作获得了有意义的结果.

2 光场中原子能级移动和增宽

原子处于一束沿 Z 轴方向传播的右旋 (+) 或左旋 (-) 圆偏振光场中, 其基态 $|n\rangle$ 能级将发生光诱导移动和增宽, 相关的有效哈密顿量可以用其实部和虚部表达^[5]:

$$\delta H_{\pm} = \delta \omega_{\pm} - i\hbar \frac{\delta \Gamma_{\pm}}{2} \quad (1)$$

式中, $\delta \omega$ 为光诱导能级移动算符; $\delta \Gamma$ 为光吸收算符. 根据半经典微扰理论, 基态 $|n\rangle$ 能级移动大小 $\Delta W_{\pm}^{(n)}$ 和增宽大小 $\Delta \Gamma_{\pm}^{(n)}$ 分别为:

$$\Delta W_{\pm}^{(n)} = \text{Re} \langle n | \delta H_{\pm} | n \rangle = \langle n | \delta \omega_{\pm} | n \rangle \quad (2)$$

$$\Delta \Gamma_{\pm}^{(n)} = \langle n | -\frac{\hbar \delta \Gamma_{\pm}}{2} | n \rangle \quad (3)$$

其中 $\Delta W_{\pm}^{(n)}$ 的推导结果为^[7]:

$$\begin{aligned} \Delta W_{\pm}^{(n)} &= -\frac{(E^{(0)})^2}{2\hbar} \sum_j \frac{\nu_j - \nu}{(\nu_j - \nu)^2 + \Gamma^2/4} \\ &\quad \times \text{Re} \langle n | \hat{\mu}_{\pm}^* | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_{\pm} | n \rangle \\ &= -\frac{(E^{(0)})^2}{2} \alpha_{\pm} \end{aligned} \quad (4)$$

式中, $h\nu_j = W^{(j)} - W^{(n)}$ 为未微扰激发态 $|j\rangle$ 和占据

* 国家自然科学基金 (29873043, 20173051), 安徽省自然科学基金 (01046302) 和高等学校博士学科点基金资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: feliu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001-07-06; 修回日期: 2002-02-16.

态 $|n\rangle$ 的能量差; Γ 为激发态 $|j\rangle$ 的自然宽度; 电偶极矩算符 $\hat{\mu}_z = \pm 2^{-1/2}(\hat{\mu}_x \mp i\hat{\mu}_y)$, $\hat{\mu}_z^*$ 为 $\hat{\mu}_z$ 的复共轭形式; α_{\pm} 分别为右(+)和左(-)旋圆偏振光诱导原子极化率; $E^{(0)}$ 为圆偏振光的电场强度. 式(4)中的 \sum_j 是对除 $|n\rangle$ 态外的所有激发态 $|j\rangle$ 的求和, 当然这些态与态 $|n\rangle$ 要能够发生电偶极跃迁, 对应项在求

$$\Delta\Gamma_z^{(n)} = \frac{(E^{(0)})^2}{2h} \sum_j \frac{\Gamma/2}{(\nu_m - \nu)^2 + \Gamma^2/4} \text{Re}(\langle n | \hat{\mu}_z^* | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_z | n \rangle) \quad (6)$$

式(4)和式(6)成立的必要条件是微扰论的适用条件必须得到满足, 根据光与原子作用的缀饰原子理论可知^[12,13]:

$$\frac{|H_m|}{|h(\nu_m - \nu) - ih\Gamma/2|} \ll 1 \quad (7)$$

$$|H_m| \ll |h(\nu_m - \nu)| \text{ 或 } |H_m| \ll \frac{h\Gamma}{2} \quad (8)$$

H_m 为光场与原子相互作用能

$$|H_m|^2 = \frac{1}{4} (E^{(0)})^2 |\langle j | e \vec{r} | n \rangle|^2 \quad (9)$$

3 氯原子光诱导精细结构能级移动

3.1 氯原子光诱导精细结构能级移动

氯原子的部分精细结构能级^[15]如图1, 图中右上标0的能级具有偶宇称. 精细结构的电偶极跃迁选择定则为:

$$\Delta L = 0, \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (10)$$

电偶极具有奇宇称, 因此, 要求发生跃迁的两能级具有不同的宇称. 根据以上这些定则, 在讨论光诱导初态 $3p^5 2P_{3/2}^0(|n_1\rangle)$ 和 $3p^5 2P_{1/2}^0(|n_2\rangle)$ 能级移动时, 要考虑的激发态较多, 但是, 激发态与初态间的跃迁强度差别很大^[14], 略去那些跃迁强度很小的激发态能级的贡献. 需要考虑的激发态有 $4s^2 2P_{3/2}$ 、 $4s^2 2P_{1/2}$ 、

$$\Delta W_{\pm}^{(n)} = -\frac{(E^{(0)})^2}{2h} \sum_j \frac{1}{\nu_m - \nu} \text{Re}(\langle n | \hat{\mu}_z^* | j \rangle \langle j | \hat{\mu}_z | n \rangle) \quad (11)$$

将 $|n_k\rangle$ ($k=1, 2$)到 $|j_i\rangle$ ($i=1 \sim 4$)的谱线强度记为 S_{ki} , 相应跃迁频率为 ν_{ki} . 这里的谱线强度

$$S_{ki} = S_{ik} = \sum_{m_k m_i} |\langle km_k | e \vec{r} | im_i \rangle|^2$$

$$\Delta\nu_{\pm}^{(1)} = \Delta\nu_{\pm}^{(2)} = -\frac{(E^{(0)})^2}{2h^2} \left[\frac{1}{3} \frac{S_{11}}{\nu_{11} - \nu} + \frac{2}{3} \frac{S_{12}}{\nu_{12} - \nu} + \frac{4}{27} \frac{S_{13}}{\nu_{13} - \nu} + \frac{1}{3} \frac{S_{14}}{\nu_{14} - \nu} \right] \quad (12)$$

结果发现, $2P_{3/2}^0$ 能级在左旋圆偏振光作用下的能移公式和右旋圆偏振光作用下的能移公式相同, 即 $\Delta\nu_{+} = \Delta\nu_{-}$. 这说明 $2P_{3/2}^0$ 能级在圆偏振光作用下

和中才不为零.

在单模场中, 光诱导能级移动算符 $\delta\omega$ 和增宽算符 $\delta\Gamma$ 之间存在关系^[5]:

$$\frac{\hbar\delta\Gamma}{2} = \frac{\Gamma/2}{\nu - \nu_m} \delta\omega \quad (5)$$

基态 $|n\rangle$ 能级增宽大小 $\Delta\Gamma_z^{(n)}$:

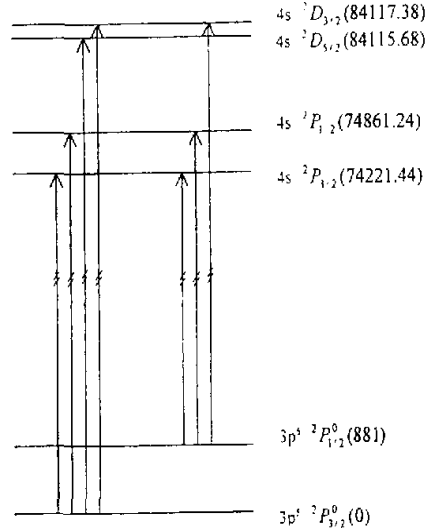


图1 与氯原子初态能级间可发生较大电偶极跃迁的精细结构能级图

Fig.1 The most prominent transition lines between the initial states and the excited states of Cl atom

$4s^2 D_{5/2}$ 、 $4s^2 D_{3/2}$, 分别简记为 $|j_1\rangle$ 、 $|j_2\rangle$ 、 $|j_3\rangle$ 、 $|j_4\rangle$.

在非共振情况下, $(\nu_m - \nu)^2 \gg \Gamma^2/4$, 能级移动式(4)简化为:

求和是对初态和终态所有简并能级 $|n_k m_k\rangle$ 、 $|j_i m_i\rangle$ 进行的, 谱线强度对于初态和终态是对称的^[5]. 由式(11)和图1, 经简单推导, $2P_{3/2}^0$ 能级在右旋和左旋圆偏振光作用下的能移式为

的能移的大小与圆偏振光的螺旋性无关. 根据式(11), 写出 $2P_{3/2}^0$ 能级在圆偏振光作用下的能级增宽式

$$\Delta \Gamma_{+}^{(1)} = \Delta \Gamma_{-}^{(1)} = -\frac{(E^{(0)})^2 \Gamma}{4h} \left[\frac{1}{3} \frac{S_{11}}{(\nu_{11} - \nu)^2} + \frac{2}{3} \frac{S_{12}}{(\nu_{12} - \nu)^2} + \frac{4}{27} \frac{S_{13}}{(\nu_{13} - \nu)^2} + \frac{1}{3} \frac{S_{14}}{(\nu_{14} - \nu)^2} \right] \quad (13)$$

能级增宽也与圆偏振光的螺旋性无关。

同理,可以得到 ${}^2P_{1/2}^0$ 能级在左旋和右旋圆偏振光作用下的能移公式与能级增宽公式:

$$\Delta \nu_{+}^{(2)} = \Delta \nu_{-}^{(2)} = -\frac{(E^{(0)})^2}{2h^2} \left[\frac{1}{6} \frac{S_{21}}{\nu_{21} - \nu} + \frac{1}{3} \frac{S_{22}}{\nu_{22} - \nu} + \frac{1}{6} \frac{S_{24}}{\nu_{24} - \nu} \right] \quad (14)$$

$$\Delta \Gamma_{+}^{(2)} = \Delta \Gamma_{-}^{(2)} = \frac{(E^{(0)})^2 \Gamma}{4h} \left[\frac{1}{6} \frac{S_{21}}{(\nu_{21} - \nu)^2} + \frac{1}{3} \frac{S_{22}}{(\nu_{22} - \nu)^2} + \frac{1}{6} \frac{S_{24}}{(\nu_{24} - \nu)^2} \right] \quad (15)$$

3.2 计算结果与讨论

已知简并能级 $|n_k\rangle$ 某一支能级到简并能级 $|j_i\rangle$ 的辐射衰落速率 A_{ki} ^[5] 为:

$$A_{ki} = \frac{\omega_{ki}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \frac{1}{g_k} \sum_{m_k, m_i} |\langle n_k m_k | e^{-i\vec{r}} | j_i m_i \rangle|^2 \quad (16)$$

其中, $\omega_{ki} = 2\pi\nu_{ki}$; g_k 是 $|n_k\rangle$ 的简并度; 其余各量的规定与 S_{ki} 的相同, A_{ki} 和 S_{ki} 存在关系:

$$A_{ki} = \frac{\omega_{ki}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \frac{1}{g_k} S_{ki} = \frac{\omega_{ki}^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \frac{1}{g_k} S_{ik} \quad (17)$$

表 1 氯原子部分能级与初态能级间谱线强度 S_{ki} 和跃迁频率 ν_{ki}

Table 1 The line-strength S_{ki} and the transition frequency ν_{ki} between the initial states and partial excited states of Cl atom

ki	11	12	13	14	21	22	24
$S_{ki}/10^{-59} \text{ m}^2 \text{ c}^2$	14.5	2.94	8.33	0.646	2.70	5.66	5.88
$\nu_{ki}/10^{15} \text{ Hz}$	2.225	2.244	2.522	2.522	2.199	2.218	2.495

表 2 单位光强下氯原子初态能级的 $\Delta \nu_{\pm}$ (MHz/W μm^{-2})

Table 2 $\Delta \nu_{\pm}$ (MHz/W μm^{-2}) for the initial states of Cl atom

ν/cm^{-1}	$\Delta \nu_{+}^{(1)} ({}^2P_{3/2}^0)$	$\Delta \nu_{+}^{(2)} ({}^2P_{1/2}^0)$
10000	36.4	14.2
20000	42.0	16.8
30000	51.2	20.4
41018	67.6	26.9
42956	71.6	28.4
50000	91.4	36.3
60000	157.4	60.1

表 2 中 $|\nu - \nu_{jn}| > 10000 \text{ cm}^{-1}$, 根据微扰论条件式(8), 只要激光光强 I 远小于 $2.5 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$, 光场与原子的相互作用能就小于 $|\nu - \nu_{jn}|$ 的值, 微扰论条件就能满足。

陈旸等人用 Nd:YAG 激光器: 二倍频 532 nm, 最大输出能量为 450 mJ/pulse, 重复频率为 10 Hz, 脉宽为 10 ns, 成功地获得 Cl 原子共振增强多光子电离光谱^[3]。实验测得的谱线频率和用 Cl 原子能级计算

由氯原子各能级间的 A_{ki} 值^[4], 计算出 S_{ki} 值, 列于表 1 中。根据式(12)和(14), 能级移动正比于光强大小, 光强为 $1 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ 时, Cl 原子初态 ${}^2P_{3/2}^0$ 和 ${}^2P_{1/2}^0$ 能级移动大小列在表 2 中。可以看出, 当光场强度较大时, 即使在非共振情况下, 原子能级也能发生明显的移动, 而且, 这种移动大小随光频率改变变化很小 (与光诱导原子能级共振移动对比), 因此, 强光场中考虑光诱导原子能级非共振移动是有意义的。

所得到的结果进行, 发现两者有一定的偏差: 对于初态为 $3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}^0)$ 的谱线, 偏差大约 4.35 cm^{-1} , 而对于初态为 $3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}^0)$ 的谱线, 偏差大约 3 cm^{-1} 。光场的 Stark 效应是谱线频率移动的一个可能的因素。我们取激光光斑直径为 0.1 mm, 实际光解能量为 4.5 mJ/pulse, 算出激光光强 $I = 5.73 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ (远小于 $2.5 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$, 微扰论条件能满足), 该实验的光子频率是 $41018 \sim 42959 \text{ cm}^{-1}$, 由表 2 数据计算该实验中光诱导 Cl 原子初态能级移动分别为 $0.13 \sim 0.14 \text{ cm}^{-1}$ (${}^2P_{3/2}^0$ 能级) 和 $0.051 \sim 0.054 \text{ cm}^{-1}$ (${}^2P_{1/2}^0$ 能级)。因此, 该实验中引起谱线移动的不仅有静电场斯塔克效应, 还有光场斯塔克效应, 不过, 光场与初态作用较小。

根据式(13)和(15), 在如上非共振强光场的实验条件下, 初态能级增宽分别约为 170 Hz (${}^2P_{3/2}^0$ 态) 和 60 Hz (${}^2P_{1/2}^0$ 态), 增宽很小。

4 氯原子基态 ESR 超精细谱线近共振频移

4.1 氯原子在外磁场 B 中的超精细塞曼分裂

有限核自旋的原子在均匀外磁场 B 中的能量,

由零阶哈密顿量 H_0 和超精细结构哈密顿量之和确定^[5].

$$H_0 = A_J I \cdot J + B_J \frac{3(I \cdot J)^2 + 3/2(I \cdot J) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)(2J-1)} + g_J u_B J \cdot B - g_J u_N I \cdot B \quad (18)$$

式中,第一项为磁偶极相互作用, A_J 为磁超精细结构常数,由实验直接测量确定;第二项为电四极相互作用, B_J 为相互作用常数;第三项和第四项分别为

$$g_J = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + g_e \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (19)$$

ESR 实验所用的磁场 B 强度一般为 0.34 T 或 1.25 T (9.5 或 35 GHz), 此时, $g_J u_B B \gg A_J$, 完全的

$$\Delta E_{m_J m_I} = A_J m_J m_I + B_J \frac{[3m_J^2 - J(J+1)][3m_I^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)J(2J-1)} + g_J u_B B m_J - g_J u_N B m_I \quad (20)$$

我们知道超精细结构电偶极矩跃迁选择定则为:

$$\Delta m_I = 0; \quad \Delta m_J = 0, \pm 1 \quad (21)$$

这个选择定则与电偶极振荡相关: $\Delta m_J = \pm 1$ 的跃迁对应于 $x-y$ 平面的电偶极振荡, 称为 σ 偏振态 $\sigma^- (\Delta m_J = -1)$ 和 $\sigma^+ (\Delta m_J = +1)$; $\Delta m_J = 0$ 的跃迁对应于 z 平面的电偶极振荡, 称为 π 偏振态.

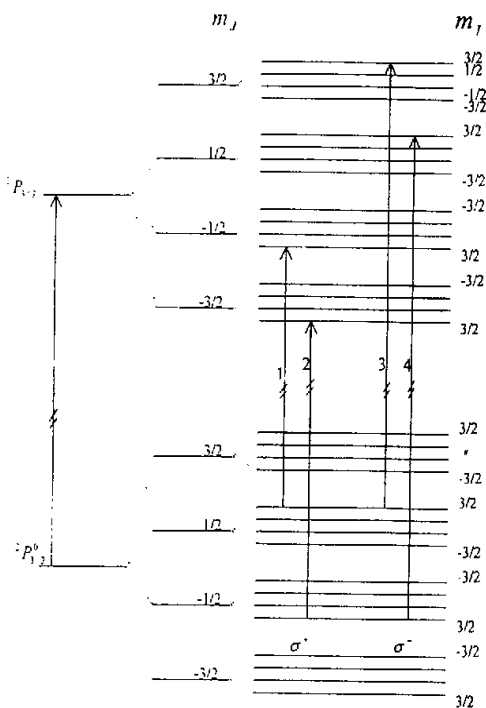


图2 氯原子 $2P_{3/2}^0 \rightarrow 2P_{3/2}$ 吸收跃迁的超精细塞曼分裂图
吸收跃迁按光的圆偏振性 σ^+ 和 σ^- 分类

Fig. 2 Zeeman splitting of hyperfine structure of state $2P_{3/2}^0$ and $2P_{3/2}$ state of Cl atom

The absorption transitions of the $|M_J = \pm 1/2\rangle$ of ground state are grouped by the polarization, indicated by solid arrows pointing up

电子磁矩和核磁矩与外部磁场的相互作用; u_B, u_N 分别为玻尔磁子和核磁子; g_J 为核自旋 g 因子; g_e 为朗德 (Lande) 因子, 与电子自旋 g 因子 g_e 关系:

超精细哈密顿量在非耦合表象 $| \gamma J I M_J M_I \rangle$ 中求值, 用一阶微扰理论获得的能量由下式给出⁵:

根据以上讨论作出氯原子在外磁场中的超精细塞曼分裂图, 其中每个 m_J 分裂开的四条超精细线分别用各自的核自旋磁量子数 m_I 标识 (见图 2). 我们画出了从 $2P_{3/2}^0$ 的 $|M_J = \pm \frac{1}{2}, M_I = \pm \frac{3}{2}\rangle = |n^{\pm}\rangle$ 态满足跃迁选择定则式 (21) 到能级 $2P_{3/2}$ (将 $4s^2 P_{3/2}$ 能级简记为 $2P_{3/2}$) 的 σ^+ 吸收跃迁谱线. 为了讨论方便, 四条谱线分别被标上从 1 到 4 的数字 (如图 2).

4.2 氯原子光诱导 ESR 频移

当激光频率接近 $2P_{3/2}^0 \rightarrow 2P_{3/2}$ 的跃迁频率时, 就会发生 ESR 光诱导共振能移. 这里, 以基态 $2P_{3/2}^0$ 的 $|M_J, M_I\rangle = |-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ 的 ESR 谱线为例, 讨论光诱导氯原子超精细结构 ESR 谱线频移. 由于电偶极跃迁矩与核磁矩无关, 我们将超精细结构波函数 $| \gamma J I M_J M_I \rangle$ 简记为 $| J, M_J \rangle$ 的形式. 对于右旋圆偏振光, 根据式 (4), 可得光诱导基态 $2P_{3/2}^0$ 的 $|M_J, M_I\rangle = |-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ 的 ESR 谱线频移:

$$\Delta \nu_+ = - \frac{(E^{(0)})^2}{2h^2} S_{11} \left(\frac{2}{15} \frac{\nu_1 - \nu}{(\nu_1 - \nu)^2 + \Gamma^2/4} - \frac{1}{10} \frac{\nu_2 - \nu}{(\nu_2 - \nu)^2 + \Gamma^2/4} \right) \quad (22)$$

$2P_{3/2}^0$ 的 $|M_J, M_I\rangle$ 为 $|\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ 和 $|-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ 能级右旋圆偏振光增宽大小近似相等, 其 ESR 谱线增宽 $\Delta \Gamma_+$ 为 $|\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ 能级增宽的 2 倍:

$$\Delta \Gamma_+ = \frac{(E^{(0)})^2 \Gamma}{15h} \frac{S_{11}}{(\nu_1 - \nu)^2 + \Gamma^2/4} \quad (23)$$

同理,在左旋圆偏振光作用下,光诱导基态 $^2P_{3/2}^0$ 的

$|M_J, M_I\rangle = \left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$ 的 ESR 谱线频移为

$$\Delta\nu_+ = -\frac{(E^{(0)})^2}{2\hbar^2} S_{11} \left(\frac{1}{10} \frac{\nu_3 - \nu}{(\nu_3 - \nu)^2 + \Gamma^2/4} - \frac{2}{15} \frac{\nu_4 - \nu}{(\nu_4 - \nu)^2 + \Gamma^2/4} \right) \quad (24)$$

在左旋圆偏振光增宽为:

$$\Delta\Gamma_- = \frac{(E^{(0)})^2 \Gamma}{20\hbar} \frac{S_{11}}{(\nu_3 - \nu)^2 + \Gamma^2/4} \quad (25)$$

4.3 计算与讨论

我们利用式(22)和式(24),计算在 1.25 T 的磁场中单个氯原子的光诱导基态 $^2P_{3/2}^0$ 的 $|M_J, M_I\rangle = \left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$ 的 ESR 超精细结构频移. 已知基态 $A_J = 205.288$ MHz, $B_J = 55.347$ MHz^[16]. 基态与激发态能级间距为 $2.225102793 \times 10^{15}$ Hz^[15]. 用下式^[17]可求得激发态 $^2P_{3/2}$ 的超精细结构常数:

$$hA_J = \mu_0 g_i T \frac{2L(L+1)}{J(J+1)} \langle r^{-3} \rangle_{A_i} \quad (26)$$

$$hB_J = e^2 QR \frac{2L}{2L+3} \langle r^{-3} \rangle_{A_i} \quad (27)$$

$$h\delta = \mu_0^2 Z_i (2L+1) H \langle r^{-3} \rangle_{A_i} \quad (28)$$

式中, $\langle r^{-3} \rangle_{A_i}$ 是对精细结构波函数的径向部分求平均; T, R, H 为相对论修正量, 这里都取为 1, 即不考虑相对论修正; Z_i 为氯原子的有效荷电荷数; δ 为精细结构双重分裂的裂距. 已知基态的裂距为 2641.176 MHz, 激发态的裂距为 1918.076 MHz^[8]. 用(26)~(28)式求得 $^2P_{3/2}$ 的 $A_J = 149.084$ MHz, $B_J = 40.194$ MHz. 根据(20)式及以上参数计算得到 $\nu_1 = 2.225078899 \times 10^{15}$ Hz, $\nu_2 = 2.225079268 \times 10^{15}$ Hz, $\nu_3 = 2.225126310 \times 10^{15}$ Hz, $\nu_4 = 2.225126374 \times 10^{15}$ Hz. $^2P_{3/2}^0$ 与 $^2P_{3/2}$ 间跃迁强度为 $14.5 \times 10^{15} \text{ m}^2 \text{ c}^2$ (见表 1). 激光强度取 10 W/cm^2 ^[9], 即 $E^{(0)} = 86.6 \text{ V/cm}$. 对于原子, 线型半高宽约为 0.003 cm^{-1} , 即激发态 $^2P_{3/2}$ 的 $\Gamma = 1 \times 10^8 \text{ Hz}$. 激光线宽约为 1 MHz ^[11], 我们不考虑它的影响. 光诱导基态 $^2P_{3/2}^0$ 的 ESR 谱线频移和增宽的计算结果列于表 3.

表 3 光诱导基态 $^2P_{3/2}^0$ 的 $|M_J, M_I\rangle = \left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$ 的

ESR 谱线频移 $\Delta\nu_+$ 和 $\Delta\Gamma_+$ 的增宽计算结果

Table 3 The ESR shift and broadening on modulating from left to right circularly polarized related to the transition $|M_J, M_I\rangle = \left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$ of Cl atom in ground state at a frequency near the $^2P_{3/2}^0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ line in an external magnetic field of 1.25 T

$\nu/10^{15} \text{ Hz}$	$\Delta\nu_+/\text{MHz}$	$\Delta\Gamma_-/\text{MHz}$	$\Delta\nu_-/\text{kHz}$	$\Delta\Gamma_-/\text{MHz}$
2.2250780	-0.86	0.204	8.50	54×10^{-6}
2.2250786	-3.53	1.80	8.60	54×10^{-6}
2.2250787	-5.63	3.92	8.62	54×10^{-6}
2.2250794	-4.94	0.652	8.75	56×10^{-6}
2.2250800	-0.187	0.136	8.87	58×10^{-6}
2.2250900	33.3×10^{-3}	1.3×10^{-3}	13.3	94×10^{-6}
2.2251100	12.8×10^{-3}	1.7×10^{-4}	24.9	46×10^{-5}
2.2251200	9.7×10^{-3}	1.0×10^{-4}	62.7	31.2×10^{-4}
2.2251250	8.7×10^{-3}	7.8×10^{-5}	256	72.0×10^{-3}
2.2251256	8.7×10^{-3}	7.6×10^{-5}	391	24.4×10^{-2}
2.2251260	8.5×10^{-3}	7.4×10^{-5}	358	1.25
2.2251262	8.5×10^{-3}	7.4×10^{-5}	-564	8.48
2.2251265	8.4×10^{-3}	7.2×10^{-5}	-523	3.20
2.2251270	8.4×10^{-3}	7.2×10^{-5}	-837	25.8×10^{-2}
2.2251275	8.5×10^{-3}	7.0×10^{-5}	-343	87.2×10^{-3}

讨论: ①频移 $\Delta\nu_+$: 从表3中看出, 在共振的条件下, 强度为 10 W/cm^2 的激光光诱导基态 $^2\text{P}_{3/2}^0$ 的 ESR 谱线频移大小约为 1 MHz . Cl 原子 $^2\text{P}_{3/2}^0$ 态 ESR 频率为 23.3 GHz (Q 波段频率的 0.66 倍), 一般的 ESR 仪不难检测这种移动. 同理, 可以计算 $^2\text{P}_{3/2}^0$ 的 $|M_J, M_I\rangle = \left| -\frac{1}{2}, M_I \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, M_I \right\rangle$ ($M_I = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$) 等另三条 ESR 谱超精细结构线各自的光移动. 这四条超精细结构线, 由于相应的能级间隔的变化, 光移动频率 $\Delta\nu_+$ 各不相同. 这种不同超精细结构线不同的光移动行为, 将可能为 ESR 谱的解析提供新的光学手段^[10]. ②光增宽 $\Delta\Gamma_+$: 从表3中看出, 除了近共振的个别激光频率外, 光增宽一般远小于光移动 $\Delta\nu_+$. 光移动是易于检测的. 而且由于这种光增宽是均匀增宽, 即使在 $\Delta\Gamma_+ > \Delta\nu_+$ 时, 其峰值光移动也能被成功检测到^[5]. ③核四极矩的贡献: 对图2中能级能量3的贡献大小为

$$B_J \frac{[3M_J^2 - J(J+1)][3M_I^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)J(2J-1)}$$

它的量级大小为 10^7 Hz , 约为超精细结构能级宽度 10^8 Hz 的 $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$, 与磁偶极相互作用项相比更小, 电子磁矩与外部磁场的相互作用量级为 10^{10} Hz , 因此, 核四极矩的影响相对较小. 不过核四极矩相互作用可以使本来重叠在一起的基态三条超精细 ESR 谱线分离, 这给实验独立研究这三条谱线提供了可能. ④在计算条件下, 光场与原子相互作用能 $V = 5.21 \times 10^{-26} \text{ J}$ ($7.86 \times 10^7 \text{ Hz}$), 小于对共振频率的偏离, $|\nu_m - \nu| > 2 \times 10^8 \text{ Hz}$, 微扰论条件满足(见式(8)).

5 结论

本工作应用了光与原子作用的半经典的微扰论方法, 计算出了氯原子光诱导能级移动和增宽, 其大小与光强成正比. 光频率为 41018 cm^{-1} 时, 氯原子初态和在非共振情况下, 光移动分别为 67.6 和 $26.9 \text{ MHz/W}\mu\text{m}^{-2}$. 当激光频率 ν 接近 $3p^5 2P_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 3P_{3/2}$ 的跃迁频率时, 氯原子基态 $3p^5 2P_{3/2}^0$ 的 $|M_J, M_I\rangle = \left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$ 超精细 ESR 谱线发生近共振频率光移动, 量级为 $0.1 \sim 1 \text{ MHz/W}\mu\text{m}^{-2}$, 能级增宽一般远小于光移动.

致谢: 感谢陈从香教授有益的讨论和建议.

参 考 文 献

- [1] Taatjes C A. *International Rev. Phys. Chem.*, 1999, **18**: 419
- [2] Alexander A J, Zare R N. *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**: 199
- [3] Chen Yang (陈扬), Pei Linsen (裴林森), Wang Fei (王菲), Wu Yiyi (吴屹影), Zhou Hui (周辉), Chen Congxiang (陈从香). *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* (原子与分子物理学报), 1999, **16**: 11
- [4] Plakhotnik T, Walser D, Renn A, Wild U P. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**: 5365
- [5] Corney A. *Atomic and Laser Spectroscopy*, Oxford U. P., 1977.
- [6] Payne D S, Wilson G J, Devonshire R. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **58**: 332
- [7] Xu G, Heinzen D J. *Phys. Rev. A*, 1999, **59**: 922
- [8] Bennett S C, Roberts J L, Wieman C E. *Phys. Rev. A*, 1999, **59**: 16
- [9] Buckingham A D, Parlett L C. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**: 15
- [10] Li L, Chen D, He T, Wang X, Liu F C. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **303**: 427
- [11] Li L, Chen D, He T, Wang X, Liu F C. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 10385
- [12] Girard B, Sitz G O, Zare R N, Billy N, Vigue J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 26
- [13] Cohen-Tannodji C. in *Frontiers in Laser Spectroscopy Vol 1*, Ed. By Balian R, Che S H, Liberman S, North-Holland, 1977. 7
- [14] Weast R C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th Ed., CRC press, 1980. E-217
- [15] Baskin S, Stoner J O. *Atomic Energy Levels and Grotrian diagrams Vol. 1*, North Holland, Amsterdam, 1975. 11
- [16] Fuller G H. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1976, **5**: 835
- [17] Davis L, Feld B T, Zabel C W, Zacharias J R. *Phys. Rev.*, 1949, **76**: 1076
- [18] Garrington A, McLachlan A D. *Introduction to Magnetic Resonance*, Wiley, N. Y., 1979
- [19] Gao Wenbin (高文斌), Rudert A D, Martin J, Zacharias H, Halpern I B. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 419
- [20] Han Keli (韩克利), He Guozhong (何国钟), Lou Nanquan (楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 525

Laser-induced Energy Levels Shift and Broadening for Cl Atom*

Zheng Renhui, Chen Dongming, He Tianjing, Liu Fanchen**

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract According to the semiclassical dispersion theory of ac Stark effect, we calculate laser-induced energy level shift and broadening for Cl atom. Under nonresonant cases at lasers frequency $\nu = 41018 \text{ cm}^{-1}$, laser-induced shift of Cl atom in states $3p^{5/2}P_{3/2}^0$ and state $3p^{5/2}P_{1/2}^0$ are 67.6 and 26.9 $\text{MHz}/\text{W}\mu\text{m}^{-2}$ respectively. Under resonant cases laser-induced ESR shift of Cl atom in ground state $3p^{5/2}P_{3/2}^0$ can be of the order of 1 $\text{MHz}/\text{W}\mu\text{m}^{-2}$, and the broadening of $|M_I, M_I\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$ level in ground state is less than 0.1 $\text{MHz}/\text{W}\mu\text{m}^{-2}$. The shift and the broadening of right and left circularly polarized laser are different.

Key words Cl atom, ESR, ac Stark effect

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29873043 and 20173051), the Natural Science Foundation of Anhui province (01046302) and the Ph. D. Foundation of Education Ministry of China (RFDP).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: fcliu@ustc.edu.cn