

HgI₂ 的双光子光解研究

上官诚 袁才来 叶超 窦爱荣

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文报导 222 毫微米 KrCl 准分子激光双光子光解 HgI₂ 的实验研究, 从光解产物 Hg 原子得到了 5461 埃 ($7^3S_1 \rightarrow 6^3P_2$) 和 4358 埃 ($7^3S_1 \rightarrow 6^3P_1$) 的激光输出, 探讨了 HgI₂ 的双光子光解过程和激发态汞原子 Hg(7^3S_1) 的生成机理。

Study on two-photon dissociation of HgI₂

Shangguan Cheng, Yuan Cailai, Ye Chao, Dou Airong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: The experimental study on two-photon dissociation of HgI₂ with a KrCl excimer laser at 222 nm is reported. Laser output at 5461 Å ($7^3S_1-6^3P_2$) and 4358 Å ($7^3S_1-6^3P_1$) from atomic Hg is obtained. The process of two-photon dissociation and the formation mechanism of the excited state Hg(7^3S_1) are discussed.

引言

1965 年 Zare 和 Herschbach^[1] 首先提出了光解型原子和分子激光器的设想。然而由于当时没有快速紫外泵浦光源, 因此无法把他们的思想变成现实。强的紫外和真空紫外激光器的发展, 给分子的光解离研究提供了强有力的泵浦光源。

T. A. Cool^[2] 曾用 193 毫微米 ArF 准分子激光泵浦研究过 HgI₂ 的双光子光解荧光。但是测定的 HgI₂ 光吸收截面表明: 它的离解激发连续吸收带在 225 毫微米处有一吸收峰, 222 毫微米 KrCl 准分子激光波长正好好处在此吸收峰邻近, 因此能有效地被

HgI₂ 吸收。最近我们用 222 毫微米 KrCl 准分子激光光解 HgI₂ 得到 Hg 原子的 5461 Å ($7^3S_1 \rightarrow 6^3P_2$) 和 4358 Å ($7^3S_1 \rightarrow 6^3P_1$) 两条线的激光和超辐射输出。

实验装置

KrCl 准分子激光光解 HgI₂ 的实验装置示于图 1。激光器是紫外光预电离放电泵浦 KrCl 准分子激光器^[4], 脉冲输出能量约 60 毫焦耳, 输出光束截面为 5×23 毫米²。

光解管是内径 20 毫米的石英管, 长 50 厘米, 加热区长 30 厘米, 两端装有布儒斯特角窗, 靠近激光器的布儒斯特角窗是由石英

收稿日期: 1981 年 12 月 8 日。

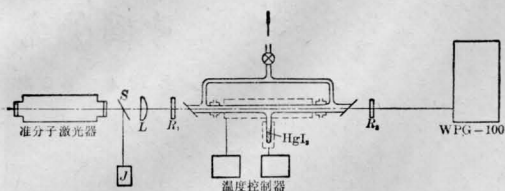


图1 激光光解 HgI_2 实验装置图

材料做成的，另一端的布儒斯特角窗是 K_2O 玻璃，不能透过 222 毫微米激光。在两端离布儒斯特角窗 6 厘米处有两个小水冷套，使向两端扩散的 HgI_2 蒸气冷凝在这里，防止 HgI_2 蒸气凝聚到布儒斯特角窗上。在光解管的中间有一侧管，其中放置 HgI_2 固体样品。主光解管和侧管分别用两个电热管式炉加热，侧管温度较主光解管温度低 $\sim 20^\circ\text{C}$ 。温度用热电偶测量，由温度控制仪控制。光解管预先抽空至 10^{-4} 托，并加热去

气。
KrCl 激光束被焦距为 54 厘米的透镜 (L) 聚焦，焦点正好在光解管的中心。反射镜 R_1 是石英平板，直径 30 毫米，在中心镀直径为 4 毫米的全反射介质膜，中心波长为 435 毫微米。石英平板的其余部分能透过 KrCl 激光。 R_2 为输出反射镜，直径 30 毫米，曲率半径 3 米，透过率为 10%。 S 是分光器，平板石英； J 是能量计。分光器将泵浦激光分出一部分由能量计检测。光谱仪是北京第二光学仪器厂生产的 WPG-100 一米平面光栅摄谱仪，光栅 1200 条/毫米，闪耀波长 5000 \AA ，线色散率 8 $\text{\AA}/\text{毫米}$ 。

实验结果

HgI_2 样品是分析纯，并进一步熔烘纯化，提高纯度。在抽真空以后，光解管充以 250 托 He 。主光解管和侧管分别加热到所需温度。在主光解管中 HgI_2 的蒸气压由侧管温度决定，工作温度范围 $120\sim 240^\circ\text{C}$ ，相应的 HgI_2 蒸气的数密度是 2×10^{15} 厘米 $^{-3}$ 到

7.5×10^{17} 厘米 $^{-3}$ 。泵浦激光能量 10~25 毫焦耳。

在上述运转条件下，观察到激发态汞原子 5461 \AA 的激光，甚至超辐射输出。当侧管温度提高至 240°C 左右时，我们还观察到汞原子 4358 \AA 的超辐射输出。所摄汞原子激光辐射谱表示在图 2 上。

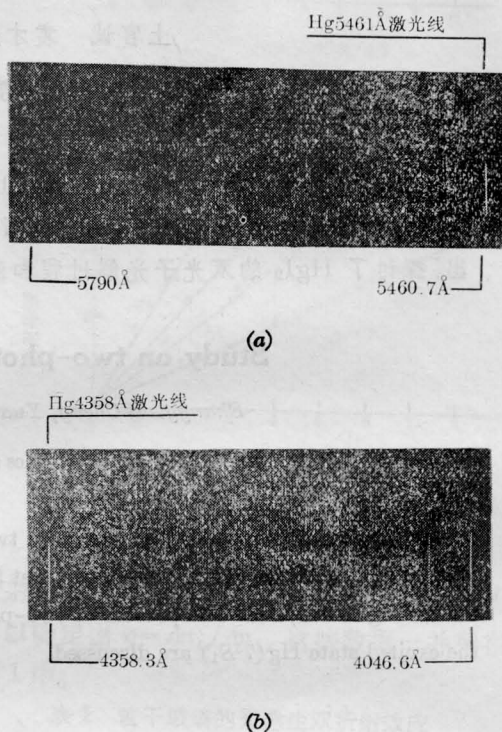


图2 双光子光解 HgI_2 产生的 Hg 原子的激光发射谱

(a) HgI_2 数密度 $n\sim 5\times 10^{16}$ 厘米 $^{-3}$ 时所摄 5461 埃激光线(以 Hg 原子线定标); (b) HgI_2 数密度 $n>7\times 10^{17}$ 厘米 $^{-3}$ 时所摄 4358 埃激光线(以汞灯线定标)

实验表明: 在较低的温度上 (100°C 左右) 即使用很高的泵浦激光能量也没有观察到汞原子的激光发射。这说明 HgI_2 的数密度存在一个阈值。测得汞原子的激光能量 ~ 50 微焦耳/脉冲, 转换效率 $\sim 0.25\%$ 。

在实验中测定了 Hg 原子 5461 \AA 激光线强度随 KrCl 激光能量的变化, 结果表示在图 3 上。汞原子 5461 \AA 激光线的输出强度与 KrCl 激光能量的平方成正比。当泵浦

讨 论

KrCl 准分子激光光解 HgI_2 产生 Hg 原子激光的过程包含三个物理、化学步骤: 1) HgI_2 分子吸收紫外光光解激发到特定的激发原子态 $\text{Hg}(7^3S_1)$; 2) 激发态汞原子 $\text{Hg}(7^3S_1)$ 的受激发射; 3) Hg 原子和 I 原子复合成最初的 HgI_2 分子。

一、光解过程

KrCl 准分子激光是适合于光解 HgI_2 的。 HgI_2 的紫外吸收峰位于 225 毫微米处, 光谱宽度约 4000 厘米^{-1} 。因此与窄带态-态跃迁的光泵激发相对照, 象这里束缚-自由跃迁的 KrCl 准分子激光 (半极大全宽度 9 Å) 的非单色紫外光源也能实现有效的泵浦。

我们深信 222 毫微米 KrCl 准分子激光光解 HgI_2 产生 Hg 原子 5461 Å 和 4358 Å 激光的机理是双光子解离。从 HgI_2 的解离能和 Hg 原子的能态的已知数据, 一个 KrCl 光子是不足以产生 $\text{Hg}(7^3S_1)$ 态的。有关 HgI_2 光解的数据列于表 1 中。KrCl 激光光解 HgI_2 选择激发 $\text{Hg}(7^3S_1)$ 存在两种可能的双光子光解过程, 一种是二步过程:

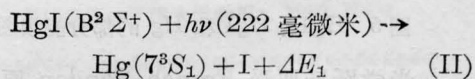
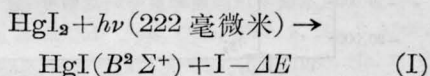


表 1 有关 HgI_2 的光解数据^[5~7]

编号	名 称	能 量 值 (厘米 ⁻¹)
1	HgI_2 的解离能 $D_0(\text{HgI}-\text{I})$	21140
2	$\text{HgI}_2(b)$ 态的电子能量	21067
3	HgI 的解离能 $D_0(\text{Hg}-\text{I})$	3120
4	$\text{HgI}(B^2\Sigma^+)$ 态的电子能量	24187
5	$\text{Hg}(7^3S_1)$ 态的能量	62351
6	一个 KrCl 激光光子能量	45025 ± 100

根据表 1 的数据, $\text{HgI}_2(b)$ 态和 $\text{HgI}_2(X^2\Sigma_g^+)$ 基态的能量间距是 45327 厘米^{-1} , 单个 KrCl 光子 (222 毫微米) 的能量为 45025

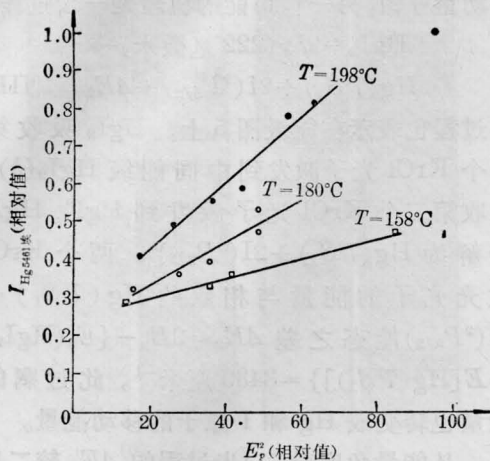


图 3 汞原子 5461 Å 激光线强度随泵浦激光能量的变化

激光能量过强时, 实验点将偏离上述直线关系。这是因为吸收截面很大, 在某一 HgI_2 密度下, 存在一个几乎全部离解 HgI_2 的泵浦激光能量值。继续增加泵浦激光能量显然不会再使汞原子激光强度与泵浦能量的平方线性地增加。实际上, 在这种漂白以前就影响泵浦能量的利用。

图 4 是汞原子 5461 Å 激光线强度与 HgI_2 蒸气压的变化关系 (泵浦激光能量固定在一个数值) 基本上是直线关系, 在 HgI_2 蒸气压较低时实验误差较大, 蒸气压数值亦是由外推求得的。

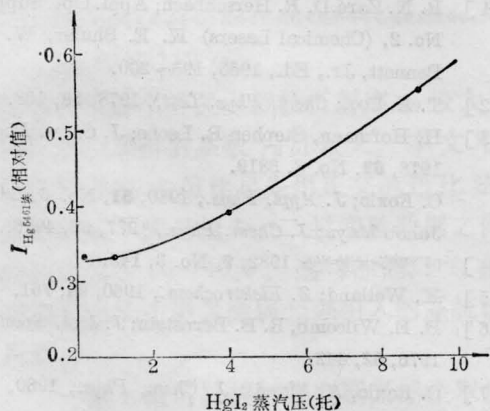


图 4 汞原子激光强度随 HgI_2 蒸气压的变化

± 100 厘米⁻¹, 正好将 HgI_2 基态激发到离解激发态 $\text{HgI}_2(b)$ 的下面, $\Delta E = 302$ 厘米⁻¹ (± 100 厘米⁻¹)。不足部分 ΔE 可以得自移动和转动能量, 例如当 $T = 400\text{K}$, $kT = 278$ 厘米⁻¹; $T = 500\text{K}$, $kT = 348$ 厘米⁻¹。再考虑到 $T > 400\text{K}$ 时 HgI_2 基态的转动激发, $\text{HgI}_2(b)$ 态的激发过程是近共振过程。紧接着 $\text{HgI}_2(b)$ 解离为 $\text{HgI}(B^2\Sigma^+) + \text{I}$ 。第二个 KrCl 光子激发 $\text{HgI}(B^2\Sigma^+)$ 至由 $\text{Hg}(7^3S_1) + \text{I}(^2P_{3/2})$ 所组成的分子 HgI^* 的排斥势能壁上, HgI^* 分子立即分解为 $\text{Hg}(7^3S_1) + \text{I}(^2P_{3/2})$ 。过程(1)和(2)都表示在能级图 5 上。我们在实验中观察到 $\text{HgI}(B^2\Sigma^+) \rightarrow \text{Hg}(X^2\Sigma^+)$ 的 443 毫微米紫色荧光表明 $\text{HgI}(B^2\Sigma^+)$ 态确实存在, 是二步过程的实验证据。

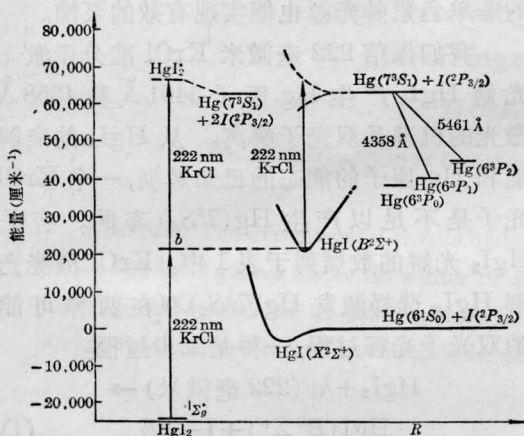
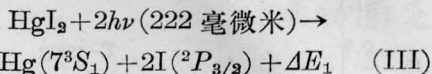


图 5 HgI_2 、 HgI 和 Hg 的部分能级图

光学跃迁要受 Franch-Condon 原理的制约。 $\text{HgI}(B^2\Sigma^+)$ 态到 HgI^* 排斥势能壁相应核间距上的能量间距正好接近 KrCl 泵浦光子能量 E_p 。在排斥态的 HgI^* 分解时将释放出多余能量 $\Delta E_1 = E_p - \{E[\text{Hg}(7^3S_1)] - E_e[\text{HgI}(B^2\Sigma^+)]\} = 3741$ 厘米⁻¹。式中 $E[\text{Hg}(7^3S_1)]$ 和 $E_e[\text{HgI}(B^2\Sigma^+)]$ 是能态 $\text{Hg}(7^3S_1)$ 和 $\text{HgI}(B^2\Sigma^+)$ 的能量。由于相应于 $\text{I}(^2P_{3/2})$ 和 $\text{I}(^2P_{1/2})$ 之间的能量间距是 7603 厘米⁻¹, 所以 ΔE_1 不足以将 $\text{I}(^2P_{3/2})$ 激发至 $\text{I}(^2P_{1/2})$, 只能转变为移动能量, 并且它们将在 $\text{Hg}(7^3S_1)$ 和 $\text{I}(^2P_{3/2})$ 之间分配, 且保

持动量守恒。另一种可能的机理是一步过程:

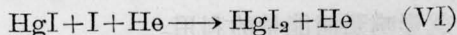
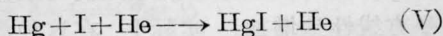


此过程也表示在能级图 5 上。 HgI_2 吸收第一个 KrCl 光子激发到中间能级 $\text{HgI}_2(b)$, 吸收第二个 KrCl 光子激发到 HgI_2^* , HgI_2^* 分解为 $\text{Hg}(7^3S_1) + 2\text{I}(^2P_{3/2})$ 。两个 KrCl 激光光子的能量与相应的 $\text{Hg}(7^3S_1) + 2\text{I}(^2P_{3/2})$ 能态之差 $\Delta E_2 = 2E_p - \{E_0(\text{HgI}_2) + E[\text{Hg}(7^3S_1)]\} = 3439$ 厘米⁻¹。此过剩的能量也转变成 Hg 和 I 原子的移动能量。

从能量角度看, 一步过程的 ΔE_2 较二步过程的 ΔE_1 小些, 似乎一步过程更重要些。

二、解离原子的复合

HgI_2 基态的键是相当强的, 要比构成它的元素的双原子分子 Hg_2 和 I_2 强得多。因此 Hg 和 I 原子的复合仍然生成 HgI_2 。在存在缓冲气体时, 复合过程通过气相三体碰撞, 移去释放的能量, 使生成分子达到稳定。



我们的实验证明: 这种光解激光器能长期运转, 不会因 HgI_2 的消耗而降低效率。这也表明解离的原子又复合成最初的 HgI_2 分子, 并且继续参加随后的光解。

参 考 文 献

- [1] R. N. Zare, D. R. Herschbach; Appl. Opt. Suppl., No. 2, (Chemical Lasers) K. E. Shuler, W. R. Bennett, Jr., Ed., 1965, 193~200.
- [2] T. A. Cool; Chem. Phys. Lett., 1978, 58, 108.
- [3] H. Hofmann, Stephen R. Leone; J. Chem. Phys., 1978, 69, No. 8, 3819.
C. Roxlo; J. Appl. Phys., 1980, 51, No. 6, 2969
Jahob Maya; J. Chem. Phys., 1977, 67, 4976.
- [4] 叶超等;《激光》, 1982, 9, No. 3, 143.
- [5] K. Weiland; Z. Elektrochem., 1960, 64, 761.
- [6] B. E. Wilcomb, R. B. Bernstein; J. Mol. Spectry, 1976, 62, 442.
- [7] C. Raxlo, A. Mandl; J. Chem. Phys., 1980, 72, No. 1, 541.
- [8] A. C.G. Mitchell, J. M. Marphy; Phys. Rev., 1934, 46, 53.