

Li₂ 的 405~460 nm 范围内的吸收及发射谱

曹宏力 那叶青 金凤 马祖光

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所)

Absorption and emission spectra of Li₂ in 405–460 nm range

Cao Hongli, Na Yeqing, Jin Feng, Ma Zuguang

(Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin)

提要: 本文报道了锂双原子分子在 405~460 nm 范围内的吸收谱, 吸收峰在 422.5 nm 和 450 nm 附近, 两个吸收峰应来自 $\alpha^3\Sigma_u^+ \rightarrow 2^3\Pi_g$ 的吸收跃迁。利用紫外激光泵浦得到了 456 nm 附近的感生荧光谱, 并对这一谱带的发射机理进行了讨论。

关键词: 锂二聚物, 扩散带, 吸收和发射谱

一、引言

近年来, 对碱金属双原子分子扩散带的研究很引人注目, 这主要是由于它的准分子特性和短波长特性满足激光应用的需要。在 Na₂、K₂ 中这方面的报道较多^[1~6], 而对 Li₂ 的实验报道至今并不多。1983 年 Pichler 等人^[1] 曾对 Li₂ 的紫色扩散吸收带进行了观测, 范围为 400~435 nm, 观察到的吸收峰在 422.5 nm 附近。1987 年, H. H. Wu 等人^[2] 利用双光子共振泵浦 Li₂ 的 2s~4s 跃迁观测到了 410~445 nm 范围内的发射谱, 峰值在 440 nm 附近, 泵浦波长为 571.04 nm。1985 年到 1986 年, X. B. Xie 等人^[3] 利用 OODR 过程对 Li₂ 的紫色扩散带发射谱进行了较为细致的研究, 并指出 OODR 方法不适合对 Li₂ 的三重态的研究, 原因是 Li₂ 的 $A^3\Sigma_u^+$ 与 $b^3\Pi_u$ 间的自旋轨道扰动较小。本文作者利用新的吸收光源和准直系统观察了 Li₂ 在 350

~470 nm 范围内的吸收情况, 发现除了在 422.5 nm 附近存在一个吸收峰外, 在 450 nm 附近也存在一个吸收峰, 并采用紫外泵浦的办法得到了这一谱带的发射谱, 同时, 对其机理进行了讨论和分析。

二、实验装置

本实验所用热管炉长度为 70 cm, 加热区长度为 30 cm, 用 EO-2 型镍铬-镍铝热电偶测量热管外壁的温度。从泵浦光束的逆向接收信号, 可以避免准分子激光的噪声。

图 1 为吸收谱实验装置示意图, 我们用氙灯代替了通常所用的卤钨灯, 因为它的光谱主要集中在紫色区域, 且光强比卤钨灯更稳定。利用光阑和石英球面透镜系统代替了通常的望远镜准直系统, 避免了普通光学玻璃对紫色光的吸收。利用 OMA-II 测量速度快、数据计算准确的特点, 测量了 10~

收稿日期: 1988 年 1 月 25 日

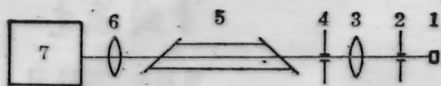


图1 吸收谱实验装置图

1—光源：氙灯；2、4—小孔光阑；3—球面透镜；
5—热管炉；6—柱面透镜；7—OMA-II 测量系统

300 Torr 范围内十几个缓冲气压点的吸收情况，其分辨率为 0.5 nm，发现在 370~450 nm 的范围内，仅在高缓冲气体压力(He)和较高温度(大于 1050°C)时，才有较为明显的吸收。

为了提高仪器的分辨率，用锁相放大器研究了高缓冲气压下该范围内的吸收情况。在分辨率为 0.05 nm 的条件下没有发现更精细的结构。图 2 为发射谱实验装置示意图。

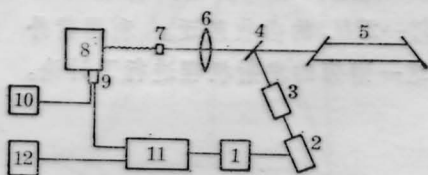


图2 发射谱实验装置图

1—准分子电源；2—准分子激光器；3—染料激光器；4—二向色片；5—热管炉；6—透镜；
7—光缆；8—单色仪；9—光电倍增管；10—高压电源；11—积分平均器；12—记录仪

三、实验结果

图 3 给出了用光学多通道分析仪 OMA-II 得到吸收系数曲线 (a) 和由锁相放大器得到的吸收强度谱 (b) 以及吸收系数曲线 (c)。这里仅给出了缓冲气体压强为 300 Torr 时的结果。从吸收系数曲线可以看出，它由三部分组成：一是 350~370 nm 范围内的吸收，它随缓冲气体压强的变化不太明显，它实际上对应 O-X 带吸收。二是 460~470 nm 范围内的吸收，同样它在较低温度时就有明显的吸收，它与 B-X 带相对应，有明显的振动结构(没有全部分辨出，OMA-II 分辨率为 0.5 nm)，见图 3(a)。图 3(c) 中由于该范围的吸收很强，已接近本底，逐点取值计算已无

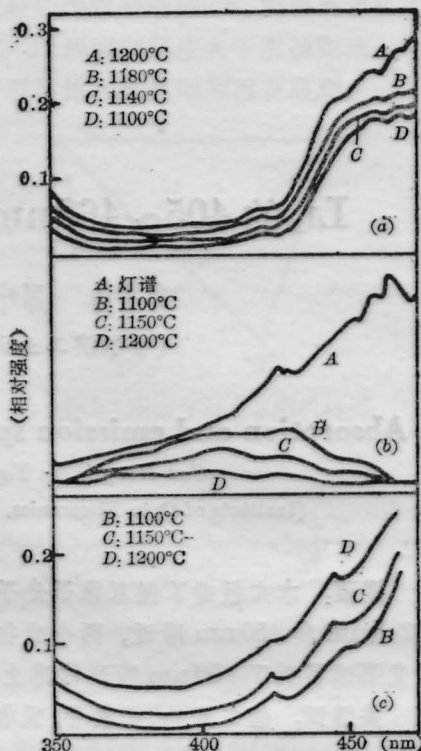


图3 锂蒸气中 350.0~450.0 nm 范围内的吸收谱

(a) 吸收系数曲线 (b) 各种温度下的透射光强 (c) 吸收系数曲线

法计算出来。三是 370~460 nm 范围内的吸收。它对缓冲气体压强的依赖性很大。当气压较低时，吸收随温度的增加显得很缓慢。当气压较高时(达几百 Torr)，温度超过 1050°C 后，吸收随温度的增加就非常迅速。另外从吸收系数的结构看也显得很平滑。这些都说明了它与前两部分的来源是不一致的。在该范围内有两个吸收谱，一个峰在 422.5 nm 附近，另一个峰在 450 nm 附近，430~445 nm 是急剧上升阶段，其中 422.5 nm 峰的位置不随温度变化。从图 3(a)、(c) 可以看出 450 nm 附近的峰的位置当温度升高时，略微向短波长方向移动，反之略微向长波方向移动。

用窄带紫外激光泵浦锂蒸气时，得到了 410~460 nm 范围内的荧光谱(泵浦波长为 340.2 nm)，峰值波长在 456 nm 附近，宽度

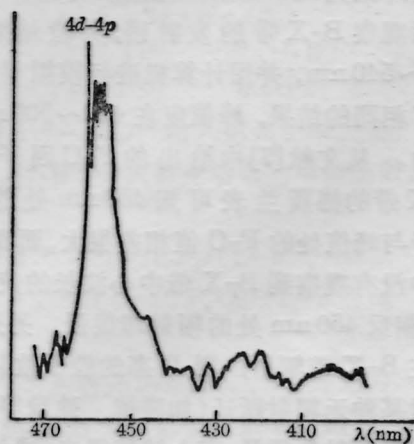


图4 扩散带的发射

为 15nm 左右, 见图 4。在其它范围内则较弱, 这与 H. H. Wu 等人^[2]用双光子共振泵浦 $2s \sim 4s$ 方法得到的发射谱有很大的不同。

四、分析与讨论

Pichler^[1]和 Konowalow^[4]等人得到的 422.5nm 吸收峰与我们的实验结果一致, 并确定该吸收峰来自 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 的吸收跃迁, 他们都认为该吸收峰是由于 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 的势能差曲线在 $5a_0$ 处弯曲或有一极值引起吸收系数的增强所致。在这里我们主要讨论 450nm 附近的吸收峰, 并将其也归结为 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 跃迁, 主要有以下几个方面的原因:

如图 5 所示 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 的势能差曲线具有两个很突出的极值点, 在该间距为 $5a_0$ (a_0 为玻尔半径) 处, 有一极大值, 对应波长为 440.7nm, 在 $7.2a_0$ 处出现极小值, 对应波长为 459nm 势能曲线来源于^[4,5]。首先, 两个极值处的波长接近已观察到的两个吸收峰, 而且 $7.2a_0$ 处波长 450.9nm 更接近于我们所观察到的新吸收峰, 即从吸收光子的能量上考虑是一致的, 其次, 吸收系数在这两处的增加可以理解为由势能差曲线的极值所引

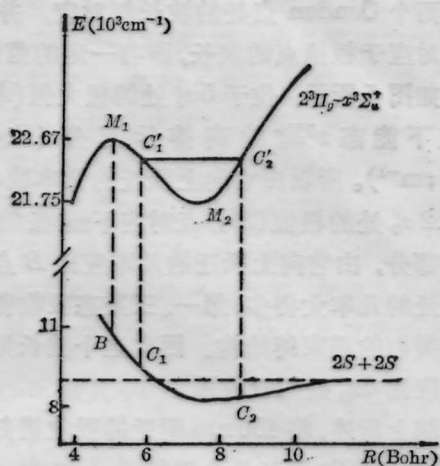


图5 势能差曲线及基态势能曲线

起。因为从理论上说, 在极值处或势能差弯曲处有两个 Condon 点可以导致同一波长的吸收和发射, 在其它参量相同的条件下, 极值处的强度就应比其它地方强。这也与 Pichler^[1]和 Konowalow^[4]等人在解释 422.5nm 处吸收峰时的观点一致。再次, 从 [6] 中提供的电子跃迁偶极矩数据可知, 在较小的核间距的情况下 ($R < 8a_0$), $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 跃迁具有较大的跃迁偶极矩, 而势能差曲线的两个极值点都位于这一范围内, 它使得 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 间可能有较大的跃迁几率。最后, 450nm 附近的吸收峰如果是来源于单重态间的吸收跃迁, 从光子能量判断只可能是来自 $x^1\Sigma_g^+$ 的低振动能级至 $B^1\Pi_u$ 态的较高振动能级的跃迁。文献 [1] 指出, 如果这种假设是正确的话, 在较低温度时 ($> 700^\circ\text{C}$) 就应能看到敏感的温度依赖性, 而实验中没有观察到这一点。另外, 从 M. M. Hessel^[7] 给出的 F-O 因子可以看出这种跃迁的 F-O 因子非常小, 仅为峰值处的 0.4%。应该指出的是, 两个极值处波长与观察到的吸收峰波长有一定误差, 但这并不影响这种解释的合理性, 它可以这样理解: a) 势能曲线有一定的误差; b) 偶极矩随核间距的变化使得吸收强度不完全由 F-O 因子决定; c) 吸收峰本身有一定的宽度; d) 吸收系数的增加是与极值附近

具有两个 Condon 点处的波长相对应, 并不完全对应于极值点的波长, 即有一定的范围。

如图 5 所示, 位于 $5a_0$ 处的极大值 (M_1) 对应下能态 $x^3\Sigma_u^+$ 的高排斥部分 (B 点, 2200 cm^{-1})。所以由它向上跃迁的几率较小。而 $7.2a_0$ 处的极值 (M_2) 点对应下能态的弱束缚部分, 由它向上跃迁的几率应比 B 点向上跃迁的几率大得多, 第一、三重态吸收曾观测到类似的弱束缚结构。因此这个波长处的吸收应比 $5a_0$ 处的吸收强。

综上所述, 将 450 nm 附近的吸收谱归结为 $2^3\Pi_g \leftarrow x^3\Sigma_u^+$ 跃迁是合理的。

下面我们进一步解释 450 nm 附近吸收峰的移动问题。如图 5 所示, 位于势能差曲线同一水平位置上的 c_1 、 c_2 两点, 对应的波长 λ_1 短于 M_2 处所对应的波长。它们对应下能态 $x^3\Sigma_u^+$ 的位置为 c_1 和 c_2 , 其中 c_1 位于基态的排斥部分, c_2 位于弱束缚势阱部分, 当温度较高时, 再加上高缓冲气压, 原子浓度很高, 碰撞激烈, 此时就会有相当数量的分子处于排斥部分, 如 c_1 , 此时相应波长 (λ_1) 的吸收就较强 (因为同时有两点 c_1 、 c_2 可向上跃迁, 而对应同一波长 λ_1)。当温度降低时, 一方面原子浓度 (总的吸收将降低), 另一方面碰撞程度下降, 粒子所具有的能量也将下降, 处于准分子状态的分子的能量 (即在排斥部分所能达到的高度) 也将下降, 此时吸收谱对应的波长就将变长, 而在 λ_1 处的吸收将减弱, 因为此时只有位于弱束缚部分的 c_2 点对其 λ_1 有贡献。这样总的来看, 随温度降低, 吸收峰的位置就会向长波方向移动; 反之, 则向短波方向移动, 这与前面给出的结论相一致。

我们用窄带紫外激光 (340 nm) 泵浦 Li_2 蒸气时, 观察到了这一扩散带的荧光谱, 只有在 15 nm 范围内较强, 在其它范围内要弱得多 (见图 4), 对它的来源, 我们做如下分析:

如果此谱带是来源于单重态间的辐射跃迁, 从能级图上不难看出, 只可能是来源于 B-X 带的边缘部分, Ennen^[8] 等人用氩离子

的紫外激光线 351.1 nm 激励 Li_2 的 $C^1\Pi_u$ 态, 然后观察 B-X 带的发射谱, 实验结果位于 $450\sim 540\text{ nm}$, 并用计算机进行模拟计算得到了相同的结果, 峰值应在 $470\sim 500\text{ nm}$ 范围内。从文献 [7] 中给出的 F-C 因子表和 B-X 带的德斯拉表可知 450 nm 处的 F-C 因子与峰值处的 F-C 值相差很大, 而我们实验中没有观察到 B-X 带中心波长的荧光辐射, 相反 450 nm 处的辐射却很强。另外, 如存在 B-X 带辐射, 则 B 态的粒子数只可能通过某种无辐射跃迁 (如碰撞、弛豫等) 过程或级联辐射从 $C^1\Pi_u$ 态上转移得来。通过这种途径得来的粒子数不可能只集中在某一振动能级上, 而是分布在较广的能级上。此时, B-X 带中心波长的荧光强度应比此带的边缘部分强, 这与我们的实验结果相反。以上分析说明, 我们观察到的荧光谱不属于 B-X 跃迁。

在三重态间的跃迁中, 属于这一波长范围的上能态, 只可能是 $2^3\Pi_g$ 态, 荧光谱的特性 (如带宽、结构等) 也符合扩散带的特征。表 1、2 给出的 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 跃迁的德斯拉表和 F-C 因子也说明在 456 nm 附近有较大的 F-C 因子。文献 [6] 给出的 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 的跃迁偶极矩表明在 459 nm 处有较大的跃迁几率, 因为这两态的平衡间距相近, 且接近 $7.2a_0$, 故将该辐射归结为 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 跃迁是合理的。

用 340.0 nm 激光泵浦 Li_2 蒸气, 其中可

表 1 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 跃迁的德斯拉表

v' \ v''	0	1	2	3	4	5
0	4587	4599	4611	4621	4630	4637
1	4547	4558	4570	4580	4588	4596
2	4506	4518	4529	4539	4548	4555
3	4468	4480	4491	4500	4509	4516
4	4430	4442	4453	4462	4471	4478
5	4394	4406	4416	4426	4434	4441

表 2 $2^3\Pi_g \sim x^3\Sigma_u^+$ 跃迁的 F-C 因子

$v \backslash v'$	0	1	2	3	4	5
0	670	258	4	52	1	8
1	86	278	410	0	147	13
2	131	18	73	371	3	215
3	37	180	12	10	195	14
4	36	48	127	107	1	42
5	13	89	16	54	198	2

能存在如下动力学过程:

1. $\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+) + h\nu \longrightarrow \text{Li}_2(C^1\Pi_u)$
2. $\text{Li}_2(C^1\Pi_u) \xrightarrow{\text{交叉}} \text{Li}_2(2^3\Pi_g)$
3. $\text{Li}_2(2^3\Pi_g) \xrightarrow{\text{交叉, 扰动}} \text{Li}_2(2^3\Sigma_g^+)$
4. $\text{Li}_2(2^3\Sigma_g^+) \longrightarrow \text{Li}_2(a^3\Pi_u)$
+ (530~620 nm) 带
5. $\text{Li}_2(2^3\Pi_g) \longrightarrow \text{Li}_2(x^3\Sigma_u^+) + \text{扩散带}$
6. $\text{Li}_2(a^3\Pi_u) \xrightarrow{\text{交叉}} \text{Li}_2(x^3\Sigma_u^+)$
 $\xrightarrow{\text{离解}} 2\text{Li}(2s)$

我们在实验中除观察到过程 5 以外, 同时还观察到了过程 4 的辐射。我们认为 $2^3\Sigma_g^+$ 态上粒子数应来自 $2^3\Pi_g$ 态的交叉和扰动。因为这两个态的势能曲线具有交叉点, 且在理论上满足扰动条件, 而不应是来自与 $C^1\Pi_u$ 的扰动和碰撞^[9]。首先这两个态的奇偶性不一致, 在理论上不可能发生扰动^[10]; 其次, 无论是锂分子还是锂原子与 $\text{Li}_2(C^1\Pi_u)$ 碰撞后转移至 $\text{Li}_2(2^3\Sigma_g^+)$ 时都不能很好地符合碰撞前后能量守恒和总自旋守恒这两个条件(从势能曲线就能看出)。而不符合这两个条件的碰撞截面通常是很小的。文献 [9] 还指出在 He、Ar 两种缓冲气体情况都能观察到该跃迁, 似乎它与缓冲气体原子碰撞的可能性

也不大。最后, $2^3\Sigma_g^+$ 态与 $C^1\Pi_u$ 态的势能曲线不直接相交(且相距较大)故也不可能通过交叉转移这一途径获得粒子数。所以我们初步得出结论: $2^3\Sigma_g^+$ 态只可能借助某一中间态获得粒子数, 同时观察到过程 4 和 5 则证实这个中间态是 $2^3\Pi_g$ 态。本文作者在他研究生论文中已分析了过程 4 比过程 5 强的原因。根据这几方面我们设想了以上的动力学过程。

五、结 论

本文初步讨论了 450 nm 附近的吸收峰和 456 nm 附近发射谱的来源, 将两者统一起来归结为 $2^3\Pi_g \rightarrow x^3\Sigma_u^+$ 的跃迁, 且与势能差曲线在 $7.2a_0$ 处的极值相联系。应该指出的是, 以上的分析是定性的, 如要进行定量分析, 则还需要知道某些参量(如振子强度等), 也只有这样才能得到更精确的分析。

参 考 文 献

- 1 G. Pichler *et al.*, *J. Phys. B.* **16**, 4619 (1983)
- 2 H. H. Wu *et al.*, *Appl. Phys. B.*, **43**, 266 (1987)
- 3 X. B. Xie *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6193 (1985)
- 4 D. D. Konowalow *et al.*, *Chem. Phys.*, **84**, 463 (1984)
- 5 I. Schmidt-Mink *et al.*, *Chem. Phys.* **92**, 263 (1985)
- 6 D. D. Konowalow, *J. Mol. Spectr.*, **122**, 293 (1987)
- 7 M. M. Hessel, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4439 (1979)
- 8 G. Ennen, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5812 (1982)
- 9 马祖光, 汤宝寅 *et al.*, 光谱学与光谱分析, (2), (1985)
- 10 G. 赫兹堡, 分子光谱与分子结构, 科学出版社, 1983