

Li₂ 分子 $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ LIF 和 $b^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ CIF 发射光谱研究

张立敏 汪家升 张遥春* 马兴孝* 楼立人 高成岳

(中国科技大学物理系, 近代化学系*, 230026)

摘要: 用 632.8 nm CW 激光获得了 Li₂ 分子 $A^1\Sigma_u^+(v'=15, J'=2) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=1\sim 13, J''=1, 3)$ R、P 支双线 LIF 光谱。同时用光谱分析及碰撞动力学研究识别出另一支单线序列光谱来自 $b^3\Pi_u(v_b=21, N_b=1) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=3\sim 6, J''=1)$ CIF 发射。

关键词: 激光诱导荧光(LIF), 碰撞诱导荧光(CIF)

Study of $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ LIF and $b^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g$ CIF emission spectra for Li₂

Zhang Limin, Wang Jiasheng, Zhang Yaochun*, Ma Xingxiao*,
Lou Liren, Gao Chengyue

(Physics Department and *Modern Chemistry Department,
University of Science and Technology of China, Hefei)

Abstract: LIF emission of $A^1\Sigma_u^+(v'=15, J'=2) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=1\sim 13, J''=1, 3)$ R, P double lines for Li₂ have been observed by using 632.8 nm CW He-Ne laser. Basing on the spectrum analysis and the collision effect study we have identified other single line spectra arising from the CIF emission of $b^3\Pi_u(v_b=21, N_b=1) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=3\sim 6, J''=1)$.

Key words: LIF(laser induced fluorescence), CIF(collis'ion induced fluorescence)

一、引 言

激光诱导荧光(LIF)和碰撞诱导荧光(CIF)是研究分子能态结构和能量转移的重要手段。1977年 Wine 和 Melton 报道了脉冲调谐激光激发的 Li₂ 分子 $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ LIF 发射和 A 态辐射寿命研究^[1]。近十年来 Li₂ 分子 $A^1\Sigma_u^+$ 和 $b^3\Pi_u$ 态的相互作用研究受到重视。Xie 和 Field 用 OODR(光学-光学双共振)方法研究了 ⁶Li₂ 分子 $A^1\Sigma_u^+ - b^3\Pi_u$ 间的能级混合^[2]。Preuss 和 Baumgartner 用时间光谱研究了 Li₂ $b^3\Pi_u$ 对 $A^1\Sigma_u^+$ 的干扰^[3]。但目前还很少见到 Li₂ $b^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ CIF 发射的报道, 尽管 Na₂ 分子 $b^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 发射已有人报道^[4]。本文首次报道了用 632.8 nm CW He-Ne 激光激发得到的 Li₂ 分子 $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ LIF 和 $b^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$

$X^1\Sigma_g^+$ OIF 发射光谱, 研究了 A 、 b 态的碰撞转移和跃迁动力学。

二、实验装置

实验上采用后向探测激光诱导发射光谱的方案。实验装置与文献[5]中所描述的基本相同。 Li_2 分子产生于加热区 30 cm 长的不锈钢直热管炉中。加热区中心处温度为 $700\sim 850^\circ\text{C}$, 控温精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。在此温度范围内, 锂单体和锂分子的蒸气压分别为 $0.5\sim 6.02$ Torr 和 $0.012\sim 0.27$ Torr^[6]。热管炉中充以 $0\sim 200$ Torr Ar 气作缓冲气体。用 632.8 nm He-Ne 激光 (Model 105-2, 10 mW, 无规偏振, Spectra Physics Inc.) 激发 Li_2 分子, 获得的发射光谱从后向聚焦后送入带 25 Hz 斩波和锁相放大的 GDM-1000 型双光栅单色仪中进行光谱分析 (极限分辨率 0.5 cm^{-1})。用 Ne 灯进行波长标定, 用钨带灯进行强度标定。

三、实验结果与光谱分析

图 1 给出了 632.8 nm He-Ne 激光激发获得的 Li_2 分子发射光谱。发射谱中有一组双线序列和一组单线序列。表 1 列出了这两组序列光谱的波数测量值 ν_{exp} 和谱线强度 I_{exp} 。采用文献[7]中的分子常数进行光谱分析, 鉴别出双线序列来自 $\text{Li}_2 A^1\Sigma_u^+ (v'=15, J'=2) \rightarrow X^1\Sigma_g^+ (v''=1\sim 13, J''=1, 3) R, P$ 支 LIF 发射, 相应的泵浦跃迁是 $X (v''=5, J''=3) \rightarrow A (v'=15, J'=2)$ 。双线序列的波数计算值 ν_{cal} 也列于表 1, ν_{exp} 和 ν_{cal} 之间显示出令人满意的符合。

用发射光谱强度计算公式: $I \propto \nu^4 q_{v',v''}$ ^[7] 计算出的 $A \rightarrow X$ 跃迁强度 I_{cal} 与测量强度 I_{exp} 一起示于图 2。这里 ν 与 $q_{v',v''}$ 分别是跃迁的波数和 Franck-Condon 因子。 I_{cal} 和 I_{exp} 之间表现了总体上的符合, 这也证实了对跃迁量子数赋值的可靠性。

考虑图 1 中单线序列的产生机制时, 如下的事实与分析是需要的:

(1) 单线序列不包含激光波长, 说明它不是来自 632.8 nm 激光的直接激发。单线序列相邻谱线的间距 $\sim 320\text{ cm}^{-1}$, 排除了跃迁下能态是 $\alpha^3\Sigma_u^+$ (其离解能 $D_0 \sim 322\text{ cm}^{-1}$ ^[8]) 的可能。

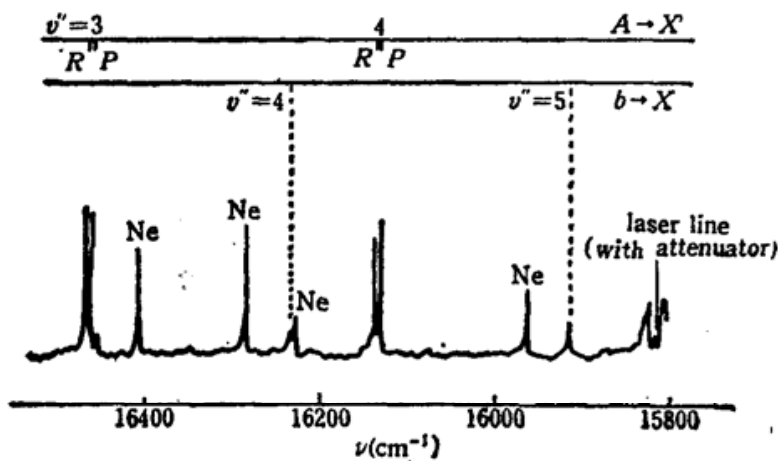


Fig. 1. Emission spectrum of the Li_2 molecule excited by a 632.8 nm CW He-Ne laser (no buffer gas in the heat-pipe)

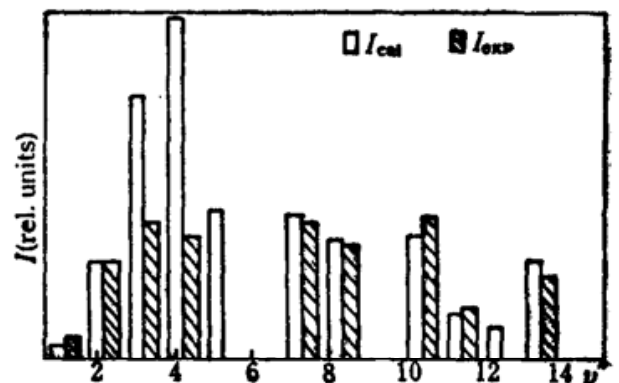


Fig. 2. Diagram of the computational and experimental line intensities of the $A \rightarrow X$ transition for the Li_2 molecule

**Table 1 Wavenumbers and intensities of A-X R, P LIF
and b-X CIF spectra for Li₂**

(a) A-X LIF emission

$v'=15, J'=2,$		$\nu_{\text{exo}}=15798\text{cm}^{-1}(v''=5, J''=3) - (v'=15, J'=2)$			
v''	J''	$\nu_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{cal}}(\text{cm}^{-1})^a$	$\nu_{\text{cal}} - \nu_{\text{exp}}$	$I_{\text{exp}}(\text{rel. units})$
1	1	17185.3	17136.4	1.1	3
	3	1729.3	17129.8	0.6	2.9
2	1	16795.3	16795.4	0.1	9.2
	3	16789.3	16788.8	-0.5	13.2
3	1	16459.5	16459.7	0.2	19.4
	3	16453.5	16453.2	-0.3	18.3
4	1	16129.3	16129.3	0.1	15.1
	3	16123.2	16122.9	-0.3	16.2
7	1	15170.4	15170.8	0.4	18.2
	3	15164.5	15164.6	0.1	18.1
8	1	14862.0	14862.3	0.3	13.2
	3	14856.2	14856.2	0.0	15.3
10	1	14261.5	14262.3	0.8	15.9
	3	14255.8	14256.3	0.5	18.5
11	1	13971.1	13970.9	-0.2	4.6
	3	13965.4	13965.0	-0.4	6.6
13	1	13406.6	13405.8	-0.8	11.1
	3	13400.8	13400.0	-0.8	11.2

a: The molecule constants were taken from ref. 7 with a correction of $\omega_e x_e = 0.00017\text{cm}^{-1}$.

(b) b-X CIF emission

$v_b=21, N_b=1$					
v''	J''	$\nu_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{cal}}(\text{cm}^{-1})^c$	$\nu_{\text{cal}} - \nu_{\text{exp}}$	$I_{\text{exp}}(\text{rel. units})$
3	1	16554.0	16553.8	-0.2	2.9
4	1	16225.3	16223.4	-1.9	9.2
5	1	15903.3	15898.4	-4.9	7.3
6	1	15584.3	15578.9	-5.4	1.8

c: The molecule constants of b³Π_u and A, X states were taken from ref. 3 and ref. 7 respectively.

单线序列与双线序列相邻谱线间波数差约 105 cm⁻¹, 说明单线序列不是双线序列的碰撞伴线。

(2) 测得单线序列发射谱强度对激光泵浦功率呈线性关系, 如图 3 所示 ($P_B = 436\text{Torr}$), 表明单线序列发射来自单光子泵浦。

(3) A→X LIF 发射谱和单线序列发射谱强度都随热管炉温度上升而增加, 如图 4 所示。这表明两组序列光谱有密切关联, 即都与温度上升引起的 Li₂ 分子增加有关。

(4) 单线序列发射谱对缓冲气体 (Ar 气) 压强 P_B 的相关性明显有别于 A→X LIF 发射谱的猝灭效应^[9], 如图 5 所示 (图中 0~2 Torr 缓冲气压下 A→X LIF 发射的增强效应将另文分析)。在 P_B 较高时, 单线序列谱强度下降很少, 表明存在着使它碰撞增强的机制。

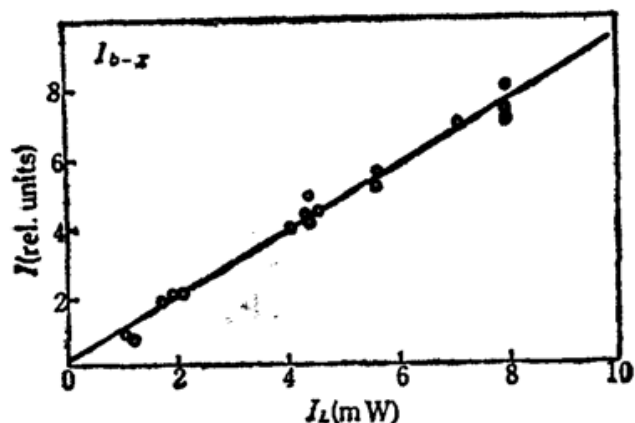


Fig. 3. Emission intensities I_{b-x} of the CIF spectrum in the $b^3\Pi_u(v_b=21, N_b=1) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, J''=1)$ band as a function of the laser power I_L (buffer gas pressure $P_B=436$ Torr)

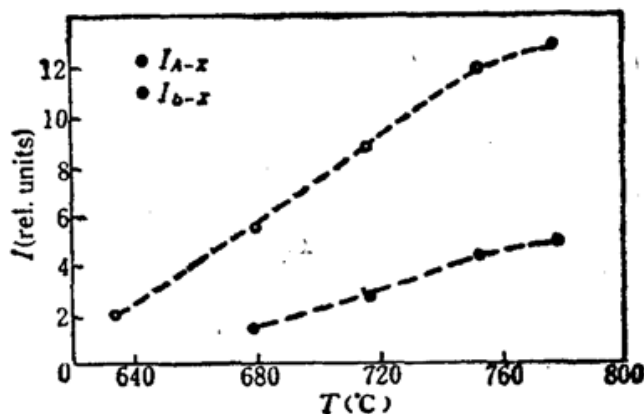


Fig. 4. Emission intensities of the LIF spectrum in the $A^1\Sigma_u^+(v'=15, J'=2) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=3, J''=3)$ band and of the CIF spectrum in the $b^3\Pi_u(v_b=21, N_b=1) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, J''=1)$ band as a function of the heat-pipe temperature T (no buffer in heat-pipe)

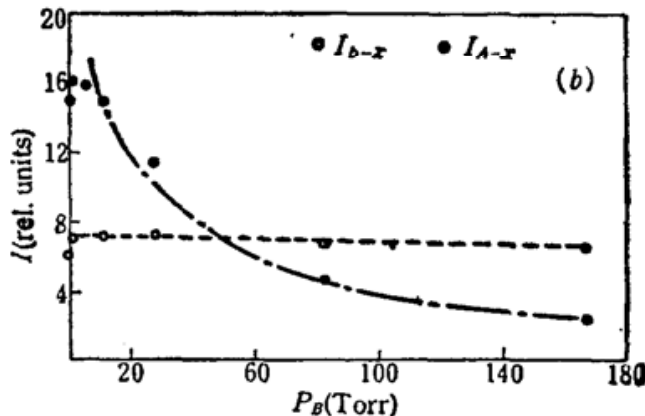
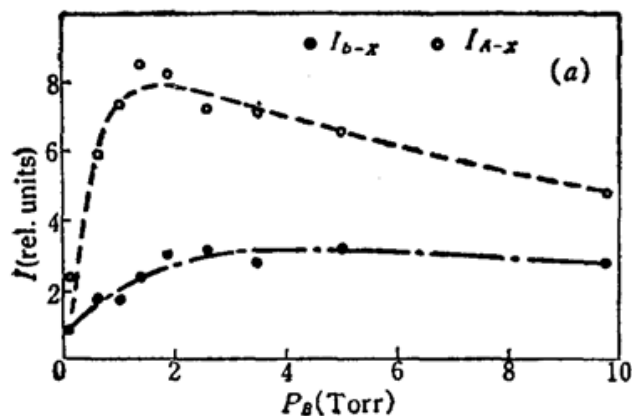
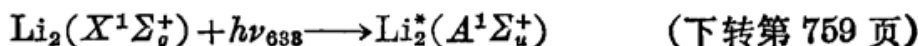


Fig. 5. The emission intensities of the LIF spectrum in the $A^1\Sigma_u^+(v'=15, J'=2) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=3, J''=3)$ band and of the CIF spectrum in the $b^3\Pi_u(v_b=21, N_b=1) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(v''=5, J''=1)$ band as function of the buffer gas pressure P_B

$T=1083K$; Pumping power density: (a) $396mW/cm^2$; (b) $119mW/cm^2$

(5) 从 Li_2 分子势能曲线^[83]可以知道, 在 $A^1\Sigma_u^+(v'=15)$ 附近只有 $1^3\Sigma_g^+$ 和 $b^3\Pi_u$ 两个电子态。由于 $1^1\Sigma^+$ 和 $3^1\Sigma^+$ 态的自旋-轨道微扰是一阶禁戒的^[10], 可以排除 $1^3\Sigma_g^+$ 态对 $A^1\Sigma_u^+$ 态的微扰。下面只考虑 $b^3\Pi_u$ 和 $A^1\Sigma_u^+$ 态的相互作用。 Li_2 分子的电子态可由 Hund 耦合情况(b)描述^[83]。 A 、 b 态间可经由旋轨相互作用耦合。以 $F1$ 、 $F2$ 和 $F3$ 分别表示 $b^3\Pi_u$ 态的 $N=J-1$ 、 J 和 $J+1$ (N 由文献 [7] 定义)。从对称性分析和选择定则可知^[83]: 经由 $b^3\Pi_u$ 和 $a^3\Sigma_u^+$ 态的 $F2$ 分量将引起 A 态附带的 (accidental) 预离解, 这使 A 态寿命大大缩短而不产生显著的 A - b 态混合。与 A 态能级混合的 $F1$ 或 $F3$ 分量能级属于 $b^3\Pi_u$ 系统, 它由于宇称相反而不与 $a^3\Sigma_u^+$ 态的 $F1$ 或 $F3$ 耦合, 也由于 $\Delta N=0$ 选择定则不与 $a^3\Sigma_u^+$ 态的 $F2$ 分量混合。实验还表明 $b^3\Pi_u$ 态 $F3$ 分量对 A 态的微扰没有被探测到^[83]。因此我们只需考虑 $b^3\Pi_u$ 态 $F1$ 分量和 $A^1\Sigma_u^+$ 态的相互作用。

综合上述事实及分析, 有理由提出如下的单线序列发射谱的动力学过程:



率达 81%。上述的转换效率是多次测量的平均值,测量次数一般都在十次以上,均方误差约为 4%。在双通实验中,我们检查了在倍频晶体失配时,格兰棱镜在垂直于腔轴的方向(即在 SHG 输出的方向上)没有基波输出可以被测量到。该倍频晶体的容许温度宽度为 0.7°C。实验中没有观察到光折变现象。表 1 结果表明,短晶体比长晶体的转换效率还高些,这说明晶体的光学质量对获得好的倍频结果是重要因素之一。如果在倍频晶体内部的通光路上存在生长层引起的光散射,则转换效率就会大大降低。

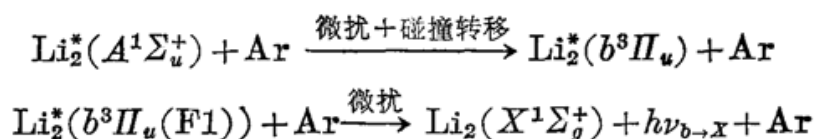
总之,我们用熔体提拉法生长的新型的 Ti:Mg:LiNbO₃ 晶体对 Q 开关 Nd:YAG 激光器 1.06 μm 辐射进行腔外倍频,在基波入射功率密度为 33 MW/cm² 左右时,获得了高达 70% 的单通倍频效率和 80% 的双通倍频效率。

最后,作者感谢肖定全和陈创天教授对本工作的支持。

参 考 文 献

- 1 仲济国,徐观峰 *et al.*, 物理学报, **32**(6), 795(1983)
- 2 Laser Focus World, September 1990, 9
- 3 曾传相,周业为 *et al.*, 中国激光, **10**(4), 205(1983)
- 4 E. O. Ammann, S. Guch, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **52**(17), 1374(1988)

(上接第 756 页)



采用文献 [3, 7] 给出的分子常数对 $b \rightarrow X$ 跃迁进行计算,判断出单线序列发射谱来自 $b^3\Pi_u$ ($v_b=21, N_b=1$) $\rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ($v''=3-6, J''=1$) 跃迁。 $b \rightarrow X$ OIF 发射谱的波数计算值 ν_{cal} 也在表 1 中给出。考虑到 $b^3\Pi_u$ 态的分子常数是由脉冲激光激发谱拟合出来的,表 1 中 $b \rightarrow X$ 跃迁的 ν_{cal} 和 ν_{exp} 在 $v''=3$ 时如此符合 (0.2 cm^{-1}) 是令人满意的。目前尚不能给出 $b \rightarrow X$ 双线发射没有被观察到、 $\nu_{\text{cal}} - \nu_{\text{exp}}$ 随 v'' 增加而变大的原因。

参 考 文 献

- 1 Paul H. Wine, L. A. Melton, *Chem. Phys. Lett.*, **45**(3), 509(1977)
- 2 X. Xie, R. W. Field, *Chem. Phys.*, **99**, 337(1985); X. Xie, R. W. Field *J. Chem. Phys.*, **83**(12), 6193(1985)
- 3 W. Preuss, G. Baungartner, *Z. Phys.*, **A20**, 125(1985)
- 4 F. Engelke, H. Hage, *Chem. Phys. Lett.*, **103**(2), 98(1983)
- 5 张立敏,魏计林,高成岳,李银妹,夏宇兴,化学物理学报, **2**(3), 209(1989)
- 6 M. Lapp, L. P. Harris, *J. Quant. Spectry and Radiative Transfer*, **6**(2), 169(1966)
- 7 G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand, 3rd Printing, 1953
- 8 D. D. Konowalow, J. L. Fish, *Chem. Phys.*, **84**, 463(1984)
- 9 张立敏,楼立人,郭常新,夏宇兴,光学学报, **9**(10), 892(1989)
- 10 F. Engelke, H. Hage, G. D. Caldwell, *Chem. Phys.*, **64**, 221(1982)