

# 准分子激光光解卤化汞的研究\*

上官诚 袁才来 叶 超  
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

本文报导用 193 nm ArF 和 222 nm KrCl 准分子激光分别光解 HgBr<sub>2</sub> 和 HgI<sub>2</sub> 产生 Hg 原子的 4047 Å (7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>→6<sup>3</sup>P<sub>0</sub>)、4358 Å (7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>→6<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) 和 5461 Å (7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>→6<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) 的超辐射。文中讨论了双光子光解选择激发 Hg(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) 态的机理。

## 一、引 言

紫外和真空紫外激光器的发展,给光解激光器提供了强有力的泵浦光源。最近几年来,已使用这些光源光解金属卤化物获得了多种金属原子的激光振荡<sup>[1~4]</sup>。E. T. Schimitschek 等人<sup>[5]</sup>首先用 ArF 准分子激光光解 HgBr<sub>2</sub> 获得了 HgBr(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>→x<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) 的激光跃迁。T. A. Cool 等人<sup>[6]</sup>在研究卤化汞的光解时曾建议激光光解卤化汞有可能得到类似于光解 Hg<sub>2</sub> 所观察到的 Hg 原子激光辐射<sup>[7]</sup>。我们用稀有气体卤化物准分子激光 ArF 和 KrCl 分别光解 HgBr<sub>2</sub> 和 HgI<sub>2</sub> 蒸汽,获得了 Hg 原子的超辐射输出。

## 二、实 验 装 置

准分子激光光解卤化汞的实验装置示于图 1。准分子激光器是我们自己研制的紫外光预电离快放电器件<sup>[8]</sup>。使用张氏均匀场黄铜电极,镀镍。有效放电体积为 80×2.1×0.5 cm<sup>3</sup>。贮能电容 25 nF,传输线电容 12 nF。光学谐振腔由镀有 MgF<sub>2</sub> 保护层、R=5 m 的铝镜和平板输出器(输出耦合~76%)组成。总气压可达 3 个大气压,主放电电压可达 50 kV。预电离由火花隙板产生的紫外光实现。预电离电容为 47 nF。它能输出 ArF 最大脉冲激光能量 200 mJ,总效率 η=0.5%。在光解卤化汞实验时,准分子激光器可运转在低得多的输出能量水平上。输出激光能量随运转次数的增加略有降低,但每运转一次输出激光能量的降低小于 1%。输出激光束截面为 5×23 mm<sup>2</sup>。

L 为聚焦透镜,焦距为 54 cm。将泵浦激光聚焦的焦点处在光解管的中心。前镜 M<sub>1</sub>(靠近准分子激光器一端)是中心镀 φ4 mm 全反介质膜的石英平板,直径 30 mm。输出镜 M<sub>2</sub> 是曲率半径 3 m 的镀介质膜的部分反射镜,透过率约 10%,直径 30 mm。

光解管由 Pyrex 玻璃管制成,内径 20 mm,全长 50 cm,有效长度 25 cm,光解管两端装有布儒斯特角窗(布氏窗)。激光入射的一端布氏窗是由远紫外石英材料做成,另一端布氏

收稿日期: 1981年9月30日

\* 本文已于 1981年6月在美国华盛顿召开的“激光与电子光学”会议(CLEO'81)上宣读。

窗由不透 193 nm 和 222 nm 辐射的材料做成。在离布氏窗 6 cm 处各有一段水冷套, 以阻止管内的卤化汞蒸汽向布氏窗扩散, 污染布氏窗。中间有一支侧管, 用以放置  $\text{HgBr}_2$  或  $\text{HgI}_2$  样品。主光解管和放样品的侧管分别用两个炉子加热, 加热样品的炉温比加热主光解管的炉温要低  $10\sim 20^\circ\text{C}$ 。温度由热电偶测量, 并由温度控制仪控制。光解管抽空至  $10^{-4}\text{torr}$ 。

$\text{HgBr}_2$  和  $\text{HgI}_2$  样品是分析纯。都预先加热至  $180^\circ\text{C}$  保持数分钟, 然后将所有蒸汽全部抽走, 因此低熔点杂质被进一步除去。

激光辐射谱由 WPG-100 型 1m 平面光栅摄谱仪摄谱。光栅是 1200 lines/mm, 闪耀波长  $5000\text{ \AA}$ , 分辨率  $\sim 8\text{ \AA}/\text{mm}$ 。

### 三、实验结果和讨论

#### 1. ArF 准分子激光光解 $\text{HgBr}_2$

图 1 所示的实验装置上, 在光解管的侧管中放入  $\text{HgBr}_2$  样品, 充入 250 torr He 气, 主光解管和侧管都分别加热到所需温度。主光解管中  $\text{HgBr}_2$  的蒸汽压根据侧管加热的温度计算。所需泵浦光源 (ArF 准分子激光器) 的能量  $> 20\text{ mJ}/\text{pulse}$ , 在侧管温度升高到  $160^\circ$  至  $200^\circ\text{C}$ , 其相应的  $\text{HgBr}_2$  数密度为  $1.1\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$  到  $4.5\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$  时, 光解  $\text{HgBr}_2$  产生 Hg 原子的  $4047\text{ \AA}$  和  $4358\text{ \AA}$  激光, 相应的跃迁是  $7^3S_1\rightarrow 6^3P_0$  和  $7^3S_1\rightarrow 6^3P_1$ 。当除去反射镜时也能观察到 Hg 原子在上述两波长上的超辐射。就我们所知, 其中  $4047\text{ \AA}$  激光线是新的 Hg 原子激光跃迁。拍摄的 Hg 原子激光辐射谱示于图 2 上。  $4047\text{ \AA}$  激光线似乎比  $4358\text{ \AA}$  激光线更强。实验表明只有在提高侧管加热温度, 即增加  $\text{HgBr}_2$  的数密度以及相应提高 ArF 准分子激光泵浦能量的条件下才能获得 Hg 原子的超辐射。在低于  $150^\circ\text{C}$  的温度下, 即使泵浦能量增加得很高, 也观察不到 Hg 原子激光。

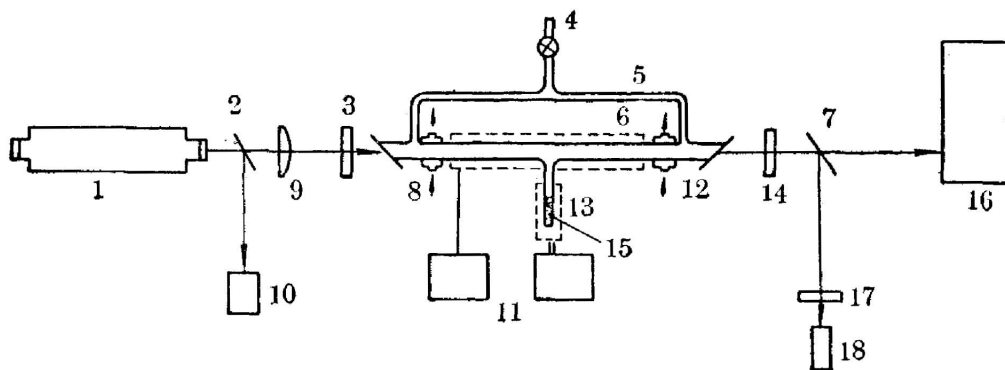


图 1 光解实验装置简图

1—准分子激光器; 2—分束器; 3—反射镜  $M_1$ ; 4—接真空泵; 5—光解管; 6—出水口; 7—分束器  
8—进水口; 9—透镜  $L$ ; 10—能量计; 11—温度控制仪; 12—加热炉 1; 13—加热炉 2;  
14—反射镜  $M_2$ ; 15— $\text{HgBr}_2$  或  $\text{HgI}_2$ ; 16—摄谱仪; 17—滤光片; 18—能量计

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental arrangement

1—excimer laser; 2—splitter; 3—reflecting mirror  $M_1$ ; 4—to vacuum pump; 5—photodissociation tube;  
6—water outlet; 7—splitter; 8—water inlet; 9—lens  $L$ ; 10—joulemeter; 11—temperature  
controller; 12—oven 1; 13—oven 2; 14—mirror  $M_2$ ; 15— $\text{HgBr}_2$  or  $\text{HgI}_2$ ; 16—spectrograph;  
17—filter; 18—joulemeter

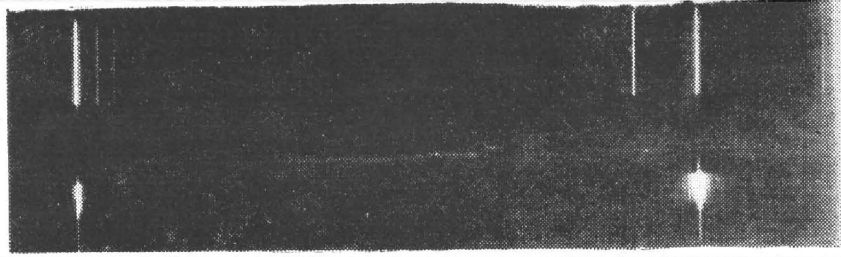
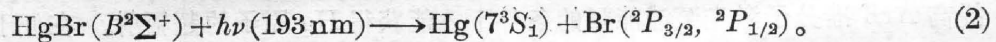
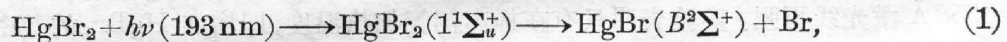


图2 光解 HgBr<sub>2</sub> 所得 Hg 原子激光发射谱  
上面: Hg 灯线; 下面: Hg 原子激光线(曝光三次)

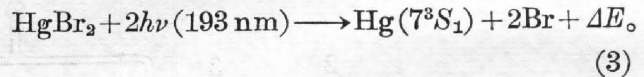
Fig. 2 Spectrogram of laser emission from atomic Hg by photodissociation of HgBr<sub>2</sub>  
upper: Hg lamp lines; lower: atomic Hg laser lines(tri-exposure)

在与文献[6]相似的实验条件下,侧管温度~130°C, ArF 激光能量 >10 mJ/pulse, 我们也得到了 HgBr(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>→X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) 的绿色激光, 它是由波长为 502~504 nm 之间的多条振转谱线组成。

ArF 准分子激光是光解 HgBr<sub>2</sub> 很合适的光源。在 198 nm 附近 HgBr<sub>2</sub> 有一紫外吸收峰<sup>[9,10]</sup>, 它相应于 1<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>→1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 跃迁<sup>[11]</sup>。1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 态在 1<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 态上面 6.36 eV<sup>[11]</sup>处, ArF 一个光子的能量是 6.4 eV, 正好将基态 HgBr<sub>2</sub> 激发到不稳定的 1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 态。不稳定的 HgBr<sub>2</sub>(1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) 会离解为 HgBr(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) + Br, 然后 HgBr(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) 态又吸收一个光子, 被激发到由 Hg(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) + Br(<sup>2</sup>P) 分离原子构成的 HgBr\* 分子的排斥势能壁上。在排斥势能壁上的位置与 Hg(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) + Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) 分离原子的能级相差 6884 cm<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>。这时过剩的能量将转化为原子的平动能。这个生成 Hg(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) 的过程可由下面方程描述:

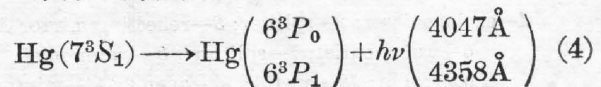


还有一个可能的过程是 HgBr<sub>2</sub> 直接双光子解离为 Hg(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) 态。



两个 ArF 光子的能量较接近于 HgBr<sub>2</sub> 的离解能加 Hg 原子(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) 态的能量之总和。一个光子把 HgBr<sub>2</sub> 激发到中间能级(1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>), 第二个光子把它激发到 HgBr<sub>2</sub>\*。过剩能量 ΔE = 10000 cm<sup>-1</sup>。有关上述这些过程都表示在能级图 3 上。所生成的 Br 原子可能在 <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> 态, 也可能在 <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> 态。由于 <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> 与 <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> 之间的间距是 3685 cm<sup>-1</sup>, 因此能量上是允许的。从能量角度考虑两步过程(1)和(2)比一步过程(3)的可能性似乎更大些。

汞原子的激光跃迁是



也表示在图 3 上。

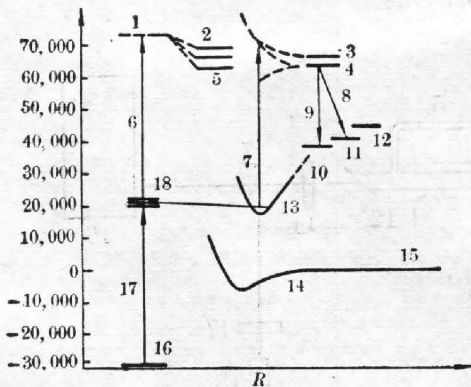


图3 HgBr<sub>2</sub>, HgBr 和 Hg 的部分能级图  
1—HgBr<sub>2</sub>; 2—Hg(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) + 2Br(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>); 3—Hg(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) + Br(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>); 4—Hg(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) + Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>); 5—Hg(7<sup>3</sup>S<sub>1</sub>) + 2Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>); 6—193nm(ArF); 7—193nm(ArF); 8—4358.33Å; 9—4046.56Å; 10—Hg(6<sup>3</sup>P<sub>0</sub>); 11—Hg(6<sup>3</sup>P<sub>1</sub>); 12—Hg(6<sup>3</sup>P<sub>2</sub>); 13—HgBr(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>); 14—HgBr(X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>); 15—Hg(6<sup>1</sup>S<sub>0</sub>) + Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>); 16—HgBr<sub>2</sub>(1<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>); 17—193nm(ArF); 18—HgBr<sub>2</sub>(1<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)

Fig. 3 Partial energy level diagram for HgBr<sub>2</sub>, HgBr and Hg

### 2. KrCl 准分子激光光解 HgI<sub>2</sub>

在上述光解装置中用 HgI<sub>2</sub> 代替 HgBr<sub>2</sub>, 用 KrCl 准分子激光代替 ArF 准分子激光。所用 KrCl 激光能量 > 10 mJ。放置样品的侧管加热温度范围从 157°C 至 240°C, 相应的 HgI<sub>2</sub> 蒸汽的数密度是  $2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  到  $7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。在这样的条件下, 我们观察到相当强的 Hg 原子 5461Å ( $7^3S_1 \sim 6^3P_2$ ) 的超辐射输出。Hg 原子的激光辐射谱示于图 4 上。

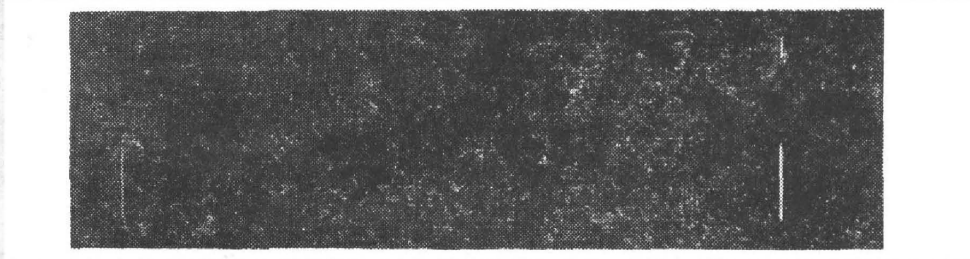


图 4 光解 HgI<sub>2</sub> 所得到 Hg 原子的激光发射谱

上面: 汞原子激光线(曝光三次); 下面: Hg 灯线

Fig. 4 Spectrogram of laser emission from atomic Hg by photodissociation of HgI<sub>2</sub>  
upper: atomic Hg laser line (tri-exposure); lower: Hg lamp lines

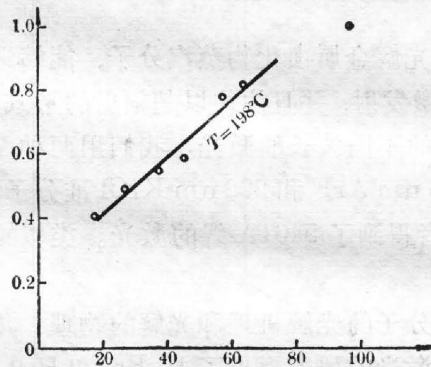


图 5 汞原子激光线的相对强度与泵浦激光能量平方的关系

Fig. 5 Relative intensity of the atomic Hg laser line as a function of the square of the pump laser energy

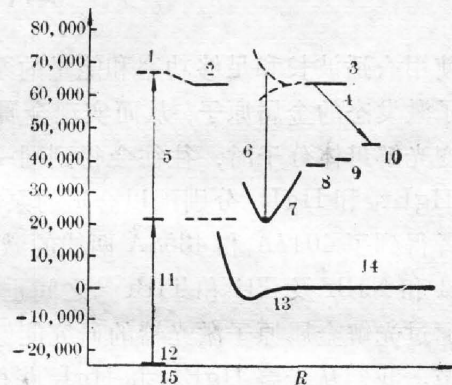
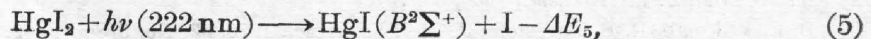
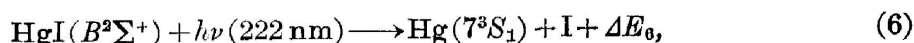


图 6 HgI<sub>2</sub>, HgI 和 Hg 的部分能级图  
1—HgI<sub>2</sub><sup>2</sup>; 2—Hg( $7^3S_1$ ) + 2I( $^2P_{3/2}$ ); 3—Hg( $7^3S_1$ ) + I( $^2P_{3/2}$ ); 4—5460.73Å; 5—222nm KrCl; 6—222nm (KrCl); 7—HgI( $B^2\Sigma^+$ ); 8—Hg( $6^3P_0$ ); 9—Hg( $6^3P_1$ ); 10—Hg( $6^3P_2$ ); 11—222nm KrCl; 12— $^1\Sigma_g^+$ ; 13—HgI ( $X^2\Sigma^+$ ); 14—Hg( $6^1S_0$ ) + I( $^2P_{3/2}$ ); 15—HgI<sub>2</sub>  
Fig. 6 Partial energy level diagram for HgI<sub>2</sub>, HgI and Hg

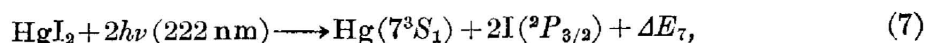
实验中测定了 Hg 原子 5461Å 线的激光强度随 KrCl 泵浦激光能量的变化。Hg 原子激光线的相对强度  $I_{\text{Hg}5461}$  与泵浦激光能量的平方  $E_p^2$  的关系示于图 5。  $I_{\text{Hg}5461}$  与  $E_p^2$  的线性关系是双光子吸收过程的直接实验证明。

KrCl 准分子激光器是 HgI<sub>2</sub> 很合适的泵浦光源。HgI<sub>2</sub> 在 225 nm 附近有一个紫外吸收峰<sup>[10]</sup>。KrCl 准分子激光波长为 222 nm, 正好落在这个吸收峰内, 所以吸收截面很大。KrCl 光解 HgI<sub>2</sub> 有关的能级图示于图 6。Hg( $7^3S_1$ ) 态的生成过程类似于 ArF 激光光解 HgBr<sub>2</sub> 的情况, 由下述两步光解过程



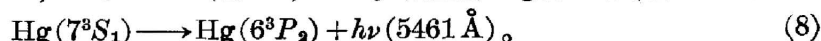


和一步光解过程



生成。

$\text{HgI}_2$  的离解能  $D_0(\text{HgI}-\text{I}) = 21140 \text{ cm}^{-1}$  [13],  $D_0(\text{Hg}-\text{I}) = 3120 \text{ cm}^{-1}$  [14], 所以  $\text{HgI}_2$  基态能量为  $-24260 \text{ cm}^{-1}$ 。  $\text{HgI}_2(b)$  态的能量是  $21067 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{HgX}_2(X^2\Sigma_g^+)$  基态到  $(b)$  态的能级间距为  $45327 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_5 = 302(\pm 100) \text{ cm}^{-1}$ , 不足的能量可以从移动转动能量获得补偿。  $\Delta E_6 = 3741(\pm 200) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_7 = 3439(\pm 200) \text{ cm}^{-1}$ 。相应的 Hg 原子激光跃迁是:



所有这些过程都示于图 6。

在相似条件下我们也用 ArF 激光光解  $\text{HgI}_2$ , 但是没有观察到 Hg 原子激光, 仅观察到紫色荧光。由于  $\text{HgI}_2$  在 193 nm 处吸收截面比较小, 且 ArF 二个光子的能量与  $\text{HgI}_2$  基态到  $\text{Hg}(7^3S_1) + \text{I}(^2P_{3/2})$  相应能级之间的能量差  $\Delta E = 16889(\pm 200) \text{ cm}^{-1}$  数值相当大, 所以不能有效地选择激发 Hg 原子。

## 四、结 语

使用合适波长和足够功率和能量的泵浦光源去光解金属卤化物蒸汽分子, 能够选择生成电子激发态的金属原子, 从而实现金属原子的受激发射, 并且往往以超辐射的形式输出。当改变光解母体分子时, 往往会得到同一金属原子的不同波长的激光。我们用两种卤化汞分子  $\text{HgBr}_2$  和  $\text{HgI}_2$ , 分别配以合适的泵浦波长 193 nm ArF 和 222 nm KrOl 准分子激光, 从前者得到了 4047 Å 和 4358 Å 两线的激光, 从后者得到了 5461 Å 线的激光。类似的情况在 NaI 和 NaBr 及 TlI 和 TlBr<sup>[3]</sup> 之间也发生。

通过光解金属原子激光器的研究能够了解母体分子的光解机理和光解的物理、化学过程细节。我们从光解  $\text{HgBr}_2$  和  $\text{HgI}_2$  获得 Hg 原子激光的研究提出了  $\text{HgBr}_2$  和  $\text{HgI}_2$  的双光子光解机理。

参加本工作的还有窦爱荣和林英仪两位同志。

## 参 考 文 献

- [1] D. J. Ehrlich, R. M. Osgood; *Appl. Opt.*, 1979, **34**, No. 10 (15 May), 655.
- [2] T. E. Deutsh *et al.*; *Opt. Lett.*, 1979, **4**, No. 11(Nov), 378.
- [3] D. J. Ehrlich, R. M. Osgood; *IEEE J. Q. E.*, 1980, **QE-16**, No. 2(Feb), 257.
- [4] H. Hemmati *et al.*; *A. P. L.*, 1979, **34**, No. 12(15 Jun), 844.
- [5] E. J. Schimitschek *et al.*; *A. P. L.*, 1977, **31**, No. 9(1 Nov), 608.
- [6] T. A. Cool *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **58**, No. 1(Sep), 108.
- [7] H. Komine, R. L. Byer; *J. A. P.*, 1977, **48**, No. 6(Jun), 2505.
- [8] 上官诚, 袁才来等; 《激光》, 1981, **8**, No. 2(Feb), 17.
- [9] B. E. Wilcomb *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **75**, No. 2(Oct), 239.
- [10] J. Maya; *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, No. 11(Dec), 4976.
- [11] W. R. Wadt; *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, No. 4(15 Feb), 2469.
- [12] K. Weiland; *Z. Elektrochem.*, 1960, **60**, 761.
- [13] B. E. Wilcomb, R. B. Bernstein; *J. Mol. Spectrosc.*, 1976, **62**, No. 3(Sep), 442.



## 我国光学事业的创始人之一

### ——著名科学家王大珩教授

1982年9月是我国第一个专业光学研究所——中国科学院长春光学精密机械研究所成立三十周年。我国著名科学家、光学专家王大珩教授是该研究所的主要创建人之一,也是第一任所长和现任所长。

王大珩教授1915年生于江苏省苏州市。1929年至1932年攻读于青岛市礼贤中学,1932年考入清华大学物理系,学习成绩优异。毕业后留清华大学任助教并攻读研究生。1937年抗日战争爆发,在国民党政府兵工署从事弹道技术工作。1938年考取留英公费生,入英国伦敦大学帝国学院,专攻应用光学。1940年转入英国雪菲尔大学攻研玻璃技术。1941年就任于英国伯明翰光学玻璃公司为研究人员,发展了数种新型稀土光学玻璃,获得专利,因具有优异光学性能已成为光学玻璃中常用型号。他所研制的V形棱镜精密折射仪,获英国仪器协会第一届包温奖金(Bowen Prize)。1948年回国,1949年到新解放区的大连大学任教,组建大连大学应用物理系并任系主任。1950年中国科学院邀请王大珩教授筹建我国第一个专业仪器研究机构——中科院仪器馆(即中科院长春光学精密机械研究所前身),1952年9月正式成立。从此王大珩教授把全部精力放在发展我国光学事业上。王大珩教授和龚祖同教授一起,领导年青科学家从事科研发展工作。在他们的指导下,研制出我国第一块光学玻璃,建立起光学设计、光学加工、光学镀膜等光学仪器制造的技术基础,并开始从事光学仪器的研制工作。经过几年的努力和准备,到1958年,长春光机所已初具一批技术骨干力量,能设计研制高精度光学仪器,这时他组织并领导了研制:电子显微镜、高精度1"经纬仪、石英摄谱仪、万能工具显微镜、中子衍射晶体谱仪、多倍投影仪等仪器,其中“中子衍射晶体谱仪”是由王大珩教授亲自指导研制的,达到当时国际先进水平。他还指导了建立我国光度基准的工作。1958年,他组建长春光机学院,兼任第一任院长,并亲自在光学物理系执教。1960年,在他的支持和指导下,长春光机所研制成我国第一台红宝石激光器,开创了我国的激光学科,培养和建立起激光科研队伍,这就组成1964年迁到上海光机所的骨干力量。1965年研制我国第一台弹道跟踪测量经纬仪,任总工程师。成为我国

(下转 451 页)

## Research on photodissociation of mercury halides with excimer laser\*

SHANGGUAN CHENG YUAN CAILAI AND YE CHAO

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

(Received 30 September 1981)

### Abstract

Intense superradiation at 4047 Å ( $7^3S_1 \sim 6^3P_0$ ), 4358 Å ( $7^3S_1 \sim 6^3P_1$ ) and 5461 Å ( $7^3S_1 \sim 6^3P_2$ ) from atomic Hg produced by photodissociation of HgBr<sub>2</sub> and HgI<sub>2</sub> respectively with an ArF excimer laser at 193nm and a KrCl excimer laser at 222nm has been observed. The mechanism of selected excitation of Hg ( $7^3S_1$ ) state is discussed.

\* This paper was presented at CLEO, June 1981, in Washington, USA.