

XeCl 准分子激光的超精细光谱结构

楼 祺 洪

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文通过振动-旋转耦合的旋转谱线计算,解释了 XeCl 准分子激光的超精细光谱结构。计算结果与实验很好地符合。

关键词: 准分子, 光谱。

一、引 言

近年来人们对双原子稀有气体卤化物的发射谱,特别是 XeF, XeCl 和 KrF, 都进行了广泛的研究^[1-3]。其中最早的是 Golde 和 Thrush^[4]以及 Velazco 和 Setser^[5]等人分别于 1974 年和 1975 年进行的开创性工作,从而促进了稀有气体卤化物准分子激光的迅速发展^[6]。Tellinghuisen 等人^[7]对双原子稀有气体卤化物的发射谱,特别是 $B^2\Sigma_{1/2}-X^2\Sigma_{1/2}$ 跃迁谱作了详细的分析,对于 KrF 准分子,属于束缚-自由跃迁;而 XeF 准分子则属于束缚-束缚跃迁。由于 XeCl 准分子的下能级 X 是一个弱束缚态,它的分介过程使 XeCl(B-X) 发射谱具有连续性的特征,这就使定量的光谱分析复杂化。

文献[8]采用 X 射线预电离脉冲放电技术研究了高达 15 atm. 的高气压下的 XeCl(B-X) 自发射谱,但均未观察到旋转结构。然而,作者在准分子激光光谱中,对某一个振动跃迁(如 B-X(0-1)跃迁)观察到了超精细结构^[9]。在实验中,我们采用一台长脉冲窄谱线 XeCl 准分子激光器。根据光谱仪对光谱的拍摄结果,为了从理论上分析上述结果,本文基于振动-转动耦合的旋转线计算模型,对 XeCl 准分子 $B^2\Sigma_{1/2}-X^2\Sigma_{1/2}$ 的光谱进行了理论计算。

二、理论计算

作为一个振动旋转子, XeCl 准分子的 $B^2\Sigma_{1/2}$ 和 $X^2\Sigma_{1/2}$ 态的光谱项可表达为(见图 1)

$$\left. \begin{aligned} E_{B(e,f)}^{v'j'} &= E_{eB} + E_{vib}(B) + E_{rot}(B), \\ E_{X(e,f)}^{v''j''} &= E_{eX} + E_{vib}(X) + E_{rot}(X), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 v' 和 v'' 分别为 B 和 X 态的振动量子数; j' 和 j'' 分别为 B 和 X 态的旋转量子数。(e, f) 则是根据 Brown 等人^[10]建议采用的组态混合标记。 E_{eB} 和 E_{eX} 为 B 和 X 态的电子态项。则 B 态的振动能 $E_{vib}(B)$ 和 X 态的 $E_{vib}(X)$ 分别可表达为

$$\left. \begin{aligned} E_{vib}(B) &= \omega_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2, \\ E_{vib}(X) &= \sum_{i=1}^4 C_{vi}'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^i, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

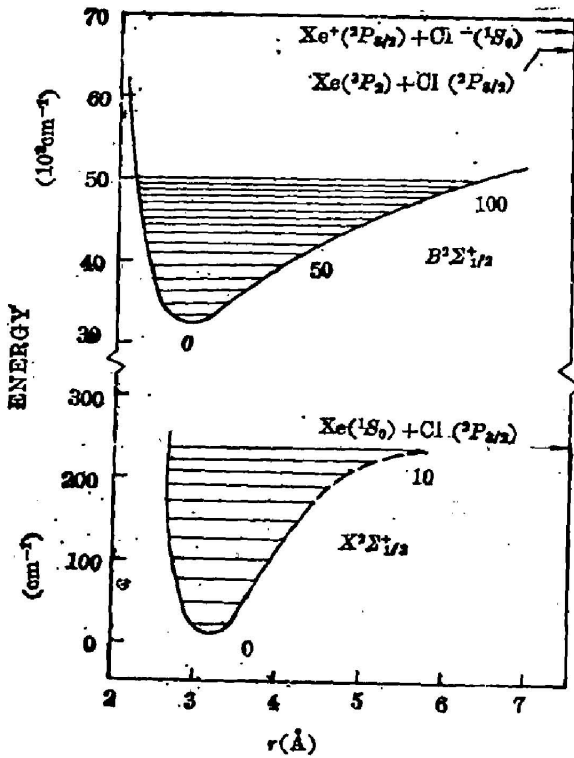


Fig. 1 Potential curves of $B^2\Sigma_{1/2}$ and $X^2\Sigma_{1/2}$ of the XeCl excimer

式中 ω_e 为振动频率; $\omega_e x_e$ 为非谐振常数; C_{vi}'' 是 X 态的振动参量, 表 1 给出它们的数值。

$$\left. \begin{aligned} E_{rot}(B) &= B_v' K'_{(e,f)} - D_v'(K'_{(e,f)})^2, \\ E_{rot}(X) &= B_v'' K''_{(e,f)} - D_v''(K''_{(e,f)})^2 \\ &\quad + H_v''(K''_{(e,f)})^3, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中 B_v' 和 B_v'' 分别为 B 态和 X 态的旋转常数, D_v' 和 D_v'' 分别为第一离心畸变常数, H_v'' 为 X 态的第二离心畸变常数。由于振动过程中, 准分子内部两个原子之间距离在不断变化, 在计算中必须考虑振动-旋转之间的耦合作用。令平衡态时两原子核之间间距为 R_e , 对于激光上能级 B 态, 振动能级 v' 的旋转常数 B_v' 可表达为

$$B_v' = B_e' - \alpha_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (4)$$

其中 α_e' 是常数, 其理论值可表达为^[12]

$$\alpha_e' = (6\sqrt{\omega_e x_e B_e'^3} - 6B_e'^2) / \omega_e, \quad (5)$$

类似于 B_v' , D_v' 亦可表达为

$$\left. \begin{aligned} D_v' &= D_e' + \beta_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right) + \dots \\ \beta_e' &= D_e' \left(\frac{8\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e'}{B_e'} - \frac{\alpha_e'^2 \omega_e}{24B_e'^3} \right). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

由于激光下能级 X 是一个束缚很小的态, 在 B_v'' 和 H_v'' 的表达式中还要考虑 $[v + (1/2)]$ 的更高阶项

Table 1 Vibrational parameters for B and X states of XeCl

State	parameters	(cm^{-1})
B	$E_{e,B}$	32405.80
	ω_e	194.75
	$\omega_e x_e$	0.627
X	$E_{e,X}$	0
	C_{v1}''	26.22
	C_{v2}''	0.321
	C_{v3}''	-0.0653
	C_{v4}''	0.00191

$$\left. \begin{aligned} B_v'' &= B_e'' - \alpha_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \alpha_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2, \\ H_v'' &= H_e'' + \gamma_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中 α_e'' 和 γ_e'' 可以从零阶和第 12 阶振动能级值中间用插入法求得。在计算中所用的各种常数见表 2。

Table 2 Rotational constant, centrifugal distortion for B and X states of XeCl

State	parameters	(cm ⁻¹)
B	B_e''	0.0669
	D_e''	3.2×10^{-8}
	δ	2.0
X	$B_e''(v''=0)$	0.0560
	$(v''=12)$	0.0274
	$D_e''(v''=0)$	9.3×10^{-7}
	$(v''=12)$	1.9×10^{-6}
	$H_e''(v''=0)$	-2.0×10^{-11}
	$(v''=12)$	-1.8×10^{-10}
	α	-0.4

在上述公式中 j' 和 N'' 之间有下列关系

$$\left. \begin{aligned} K_{(e,j)}' &= j'(j'+1) \pm \frac{1}{2} \delta \left(j' + \frac{1}{2} \right), \\ K_e'' &= N''(N''+1) + \alpha N'', \\ K_j'' &= N''(N''+1) - \alpha(N''+1), \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

其中 α 和 δ 值在表 2 中给出。

根据上述光谱项表达式, 我们可以进行光谱结构的计算。

三、计算结果及讨论

对于 XeCl 准分子激光的超精细光谱结构的机理存在几种可能性。一种可能性是 R_e , R_f , P_e 和 P_f 之间的差别, 根据上述模型计算结果表明, 它引起的间隔在 $0.1 \sim 0.4 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 比实验值要小几倍到十倍左右; 另一种可能性是同位素位移, 我们根据同位素数据的估算发现它引起的间隔(位移)亦小于实验值; 因此最可能的解释是与 XeCl 准分子光谱的旋转结构有关。本文计算了 XeCl B($v''=0$) 和 X($v''=1$) 之间的旋转结构, 对于 $j'=4, 5, 6, 7$ 和 8 情况下的光谱分布, 其相邻谱线的间隔值列于表 3。为了比较, 表中还列出了实验值, 可见二者能较好地符合。在上述结果中, 我们还可以估计到激光振荡谱线属于那些转动线。

为了进一步验证上述分析, 作者曾对其它振动谱线的旋转结构进行计算, 其结果亦能与实验观察到的超精细结构符合。

作者对朱声白博士和成序三硕士在上述工作中的协助表示感谢。

Table 3 Comparison of the separations of the rotational lines between computational and experimental results

separations of the rotational lines	computational result(cm ⁻¹)	experimental result(cm ⁻¹)
1	2.4	2.8
2	1.8	1.8
3	1.5	1.5
4	1.3	1.4

参 考 文 献

- [1] J. J. Ewing, C. A. Brau; *Phys. Rev.*, 1975, **A12**, No. 1 (Jul), 129.
 [2] J. Tellinghuisen *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, No. 6 (Mar), 2484.
 [3] A. Sur *et al.*; *J. Molec. Spectrosc.*, 1979, **74**, No. 3(Mar), 465.
 [4] M. F. Golde, B. A. Thrush; *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **29**, No. 4 (Dec), 486.
 [5] J. E. Velazco, D. W. Setser; *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, No. 5 (Mar), 1990.
 [6] C. A. Brau; *Bare Gas Halogen Excimer Laser*, in *Excimer Lasers* Ed. by C. K. Phodas, (Springer-Verlag, Berlin, 1979), 85~133.
 [7] J. Tellinghuisen *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, No. 11 (Jun), 4796.
 [8] S. C. Lin *et al.*; *J. Quant. Spectrosc. & Rad. Transfer.*, 1985, **33**, No. 1 (Feb), 133.
 [9] X. Cheng *et al.*; *Chinese Physics: Lasers*, 1986, **13**, No. 1 (Jan), 40
 [10] J. M. Brown *et al.*; *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, **55**, No. 1~3 (Mar), 500.
 [11] C. L. Pekeris; *Phys. Rev.*, 1934, **45**, No. 1 (Jan), 98.

Ultrafine structure of XeCl excimer laser spectrum

LOU QIHONG

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

(Received 20 January 1987; revised 25 June 1987)

Abstract

The ultrafine structure of XeCl excimer laser spectrum was explained by the calculation of the vibration-rotational spectrum. The calculated results are in good agreement with that of the experiments.

Key words: excimer; spectrum.