

Hg₂ 准分子远紫外发射谱带研究*

黄志伟 陈金锐

郑蔚

(福建师范大学实验中心, 福州 350007) (福建师范大学物理系, 福州 350007)

摘要 报道在高压汞弧灯中首次观测到 Hg₂ 准分子在 225~235 nm 谱区、峰值位于 230 nm 左右的连续发射谱带。实验研究了此发射带随温度的变化, 与理论计算的辐射谱相比较, 两者十分相符。可以辨认出 230 nm 发射带归属于 Hg₂ 准分子 GO_g⁺→XO_g⁺ 跃迁。实验还拟合获得 XO_g⁺ 态和 GO_g⁺ 态势能曲线平衡核间距的差值 $\Delta Re = Re'' - Re' = 0.085 \pm 0.002$ nm。

关键词 Hg₂ 准分子, 高压汞弧灯, 远紫外发射谱带。

1 引言

Hg₂ 分子是一系列准分子类(如 Mg₂、Cd₂、Zn₂ 等)的典型代表, 其有关势能曲线如图 1 所

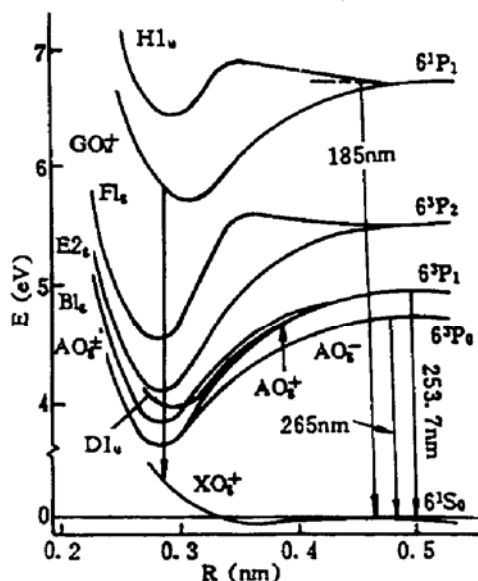


Fig. 1 Partial potential energy curves for Hg₂ excimer

示^[1]。基态 XO_g⁺ 几乎为完全排斥态(其范德-瓦尔斯势阱深度约 350 cm⁻¹)^[2], 而激发态的势能曲线较深; 并且基态寿命小于 10⁻¹³ s^[3], 激发态辐射寿命为几十微秒^[4], 因此很容易产生激发态相对于基态的布居反转。再加上 Hg₂ 分子激发态能级较高, 可以预计激发态到基态的束缚→自由跃迁将会实现高功率的紫外或真空紫外可调谐激光辐射。1977 年 Drullinger 等人用光学泵浦^[4, 5]和放电激励^[6]的方法在低压汞蒸气中观察到 335 nm 和 485 nm 这两个 Hg₂ 分子发射带, 并对实验结果进行详细的分析与理论计算, 得到 Hg₂ 分子态势能曲线、跃迁几率以及 335 nm 发射带小信号增益系数等重要参数^[7]。1984 年 Celestino 等人计算了由 Hg(¹S)+Hg(¹S和¹P)和 Hg(¹S)+Hg(³P)组成的所有单重态和三重态的势能曲线以及相应的光谱常数^[3], 之后人们在超声分子束中用吸收光谱^[8]或激光光谱的方法

^[1, 2, 9]研究 Hg₂ 分子光谱得到更精确的分子常数。本文报道用放电激励的方法在高压汞蒸气中首次观测到 Hg₂ 准分子 230 nm 远紫外发射谱带, 理论计算表明此发射带归属于 Hg₂ 准分子 GO_g⁺ 态到 XO_g⁺ 态的束缚→自由跃迁。并拟合出这两个电子态势能曲线平衡核间距的差值 ΔRe 。

* 福建省教委科学基金和福建师范大学青年科学基金资助项目。

收稿日期: 1994 年 8 月 29 日; 收到修改稿日期: 1995 年 1 月 12 日

2 实验装置

实验装置如图 2 所示。风冷式 200 W 球形超高压汞弧灯(充少量 Ar 气)点燃后约 10 min 即可工作在稳定状态,实验时工作电流范围 2.3 A~7.4 A,工作气压 $50\sim 6.1\times 10^6$ Pa,发射的光信号经石英透镜聚焦进入 HRD-1 双光栅单色仪,经一对 1200 1/mm 全息光栅色散后由 R928 光电倍增管接收。计算机控制光谱扫描以及对光谱信号作采集与处理,然后由打印机输出光谱图。

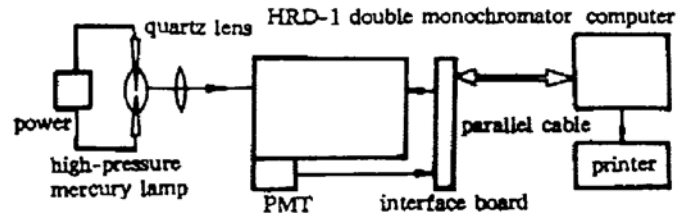


Fig. 2 Experimental setup

3 实验结果与分析

当放电电流为 2.4 A 时,高压汞弧灯内气体温度为 1020 K,汞蒸气压 5.1×10^6 Pa,相应的 Hg 原子密度约为 5×10^{18} cm^{-3} 。此时在 240~600 nm 光谱范围可以观测到一系列叠加在高温放电等离子体热辐射连续背景上具有一定增宽的 Hg I 原子发射谱线(如较强的原子辐射线有 264/265.2 nm, 296.7 nm, 302.2/302.6 nm, 312.6/313.2 nm, 334.1 nm, 365/366.3 nm, 404.7/407.9 nm, 435.8 nm, 546.1 nm, 577/579.1 nm 等, 253.7 nm ($6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$) 谱振线完全自吸收而观察不到),还观测到强度比较弱的属于 Hg_2 分子 $1u \rightarrow X0^+$ 跃迁的 335 nm 分子带以及由于 $1u$ 态与 $A0^+$ 态混合微扰引起的禁戒跃迁 265 nm 辐射带^[5~7]。在不同的放电电流下(2.4 A~7.4 A)均观察不到 Hg_2^+ 分子的 485 nm 辐射带^[5],这可能与本实验是在高温、高

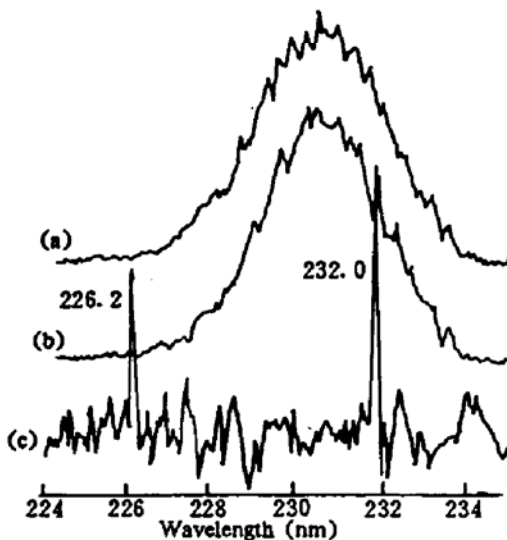


Fig. 3 (a), (b) Continuum emission bands of Hg_2 excimer from high-pressure mercury arc lamp contained with Ar and Xe gas respectively. $T = 1020$ K, $P = 5.1 \times 10^6$ Pa, (c) HgI atomic lines from low-pressure mercury lamp

蒸气压、大电流密度下引起汞分子、原子间的碰撞猝灭,或者存在分子激发态强的自吸收^[10]等有关,也可能被有一定展宽的 Hg I 原子强辐射线掩盖而难以观测。随着放电电流的提高,汞蒸气压不断增加,汞弧灯的温度也随之增加,由于原子、分子间的碰撞几率加大以及多普勒展宽增加, Hg I 原子谱线强度不断增强并展宽, 253.7 nm 辐射完全自吸收, Hg I 原子主要辐射都转移到长波紫外以及可见区,发光等离子体热辐射的连续背景也被增强,而 Hg_2 分子的 335 nm 和 265 nm 辐射带强度不断减小并消失(放电电流达 3.8 A 时)。这与大电流密度、高气压下 Hg_2 分子激发态振动弛豫或激发辐射全部自吸收有关^[4]。

除了观察到以上 Hg I 原子、 Hg_2 分子光谱外,在 225 nm~235 nm 谱区还测量到一较弱的 Hg_2 准分子连续谱带,如图 3(a)所示。其峰位处在 230.9 nm 左右,本文简称 230 nm 带,峰值强度比 Hg I 原子谱线小 2~3 量级以上。图 4 给出了 230.9 nm 峰值强度随放电电

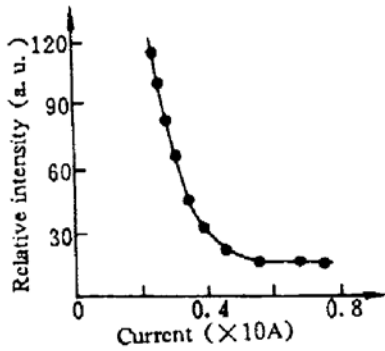


Fig. 4 Peak intensity versus discharge current

流的变化,可以看出在高气压下谱带强度随放电电流的增加而急剧下降并趋向一较小值,表明较大的电流密度不利于 230 nm 分子带的观测。

为了证实该 230 nm 连续带是 Hg_2 准分子而不是 HgAr 准分子发射带,改用充少量 Xe 气的高压汞弧灯在同样条件下所记录的谱图示于图 3(b),其谱带的轮廓和峰值位置与图 3(a)完全相同,说明谱带不是 HgAr 或 HgXe 发射的。图 3(c)还给出低压汞灯在 225~235 nm HgI 原子发射谱线(226.2 nm 和 232.0 nm), Hg I 原子谱线在此温度与压强下($T = 1020 \text{ K}$, $P = 5.1 \times 10^6 \text{ Pa}$)的碰撞增宽和多普勒展宽小于 $1 \text{ nm}^{[11]}$,显然不同于高温高压下汞弧灯中存在宽度约 10 nm 的连续谱带,可以确认 230 nm 谱带

与 Hg_2 准分子发射有关。

将本实验测量结果与有关的文献[2, 8]计算进行比较,230 nm 谱带处在 Hg_2 分子 GO_v^+ 态向基态 XO_v^+ 跃迁 185~245 nm 范围,可以估计 230 nm 发射带可能源自 Hg_2 准分子 GO_v^+ 能态。已经知道,高压放电能有效地使 Hg_2 分子激发态 $1u$, O_v^+ 等获得大量的布居,而且激发态寿命较长($1u$ 态 10^{-5} s , AO_v^+ 态可达 1 s)^[4, 7],在高温、高气压、大电流密度下激发态分子很容易通过热碰撞激发、电离复合、激发态吸收跃迁^[4, 5, 10],或者通过 Hg 原子高位态碰撞弛豫、辐射跃迁等复杂过程使 Hg_2 分子 GO_v^+ 态获得大量的布居,然后向 XO_v^+ 态跃迁辐射 230 nm 连续带。随着高压汞弧灯工作温度的提高,230 nm 带轮廓增宽,峰值强度下降并向短波端移动,如图 5 所示。这与提高温度使 GO_v^+ 态分子向更高的振转能级布居有关,谱带具有一定的结构是与 GO_v^+ 束缚态的能态结构相关。

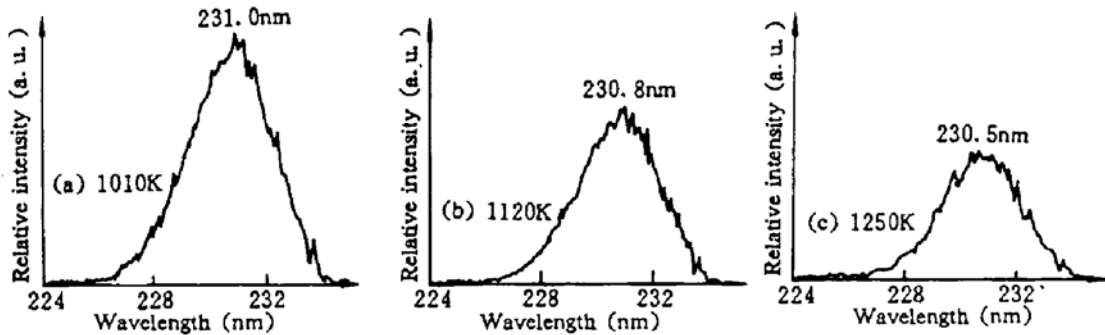


Fig. 5 Continuum emission bands of Hg_2 from high-pressure mercury lamp at various temperatures

利用准分子跃迁的辐射理论,可推导出 Hg_2 准分子 $\text{GO}_v^+ \rightarrow \text{XO}_v^+$ 跃迁的辐射谱公式^[12]

$$G(\lambda, T) = \sum_{v'} \{ \exp(-\theta v') [(1 - \exp(-\theta))] \} \left[\exp\left(\frac{X_v^+}{s} - x_v'^2\right) \frac{H_{v',v'}^2(x_v'^2)}{2^{v'} (v')!} \right] \quad (1)$$

式中 $\theta = h\nu_0/kT$ 。推导(1)式过程中已假定 GO_v^+ 态分子服从波尔兹曼(Boltzmann)分布,基态 XO_v^+ 和激发态 GO_v^+ 势能函数分别用指数函数和谐振子近似计算,数值谱拟合中所涉及的有关能级数据取自文献[1~3]。图 6 为温度 $T = 1010 \text{ K}$, 1120 K , 1250 K 时 Hg_2 准分子 $\text{GO}_v^+ \rightarrow \text{XO}_v^+$ 跃迁理论计算谱[(1)式中求和从 $v' = 0$ 到 $v' = 20$],图 6 中可以看出,辐射谱是振动温度的敏感函数。温度升高,谱带增宽并蓝移,长波端基本不变,与图 5 所示的实验观测谱一致,这表明 230 nm 带确实来自 Hg_2 准分子 $\text{GO}_v^+ \rightarrow \text{XO}_v^+$ 跃迁,还可推知 GO_v^+ 态与 XO_v^+ 态在较小核间距位置的势能曲线几乎平行,而在较大核间距处的两条势能曲线呈发散趋势。另外,仔细

测量不同温度下的 230 nm 谱带线形变化, 在数值谱拟合中调整两个能级的有关参数, 使理论计算谱与实验测量谱相吻合, 可以拟合获得 XO_2^+ 态与 GO_2^+ 态平衡核间距的差值 $\Delta Re = Re'' - Re' = 0.085 \pm 0.002$ nm。用最近 Kedzierski 等^[1]对转动谱分析所得到较精确的 GO_2^+ 态核间距值 $Re' = 0.287$ nm 代入, 可以推断基态 XO_2^+ 范德-瓦尔斯势阱极小值位置 $Re'' = 0.372$ nm, 与 Van Zee 等人^[2]的实验分析结果 $Re'' = 0.363 \pm 0.004$ nm 十分接近, 而 Celestino 等人^[3]计算的 Re'' 仅 0.33 nm。

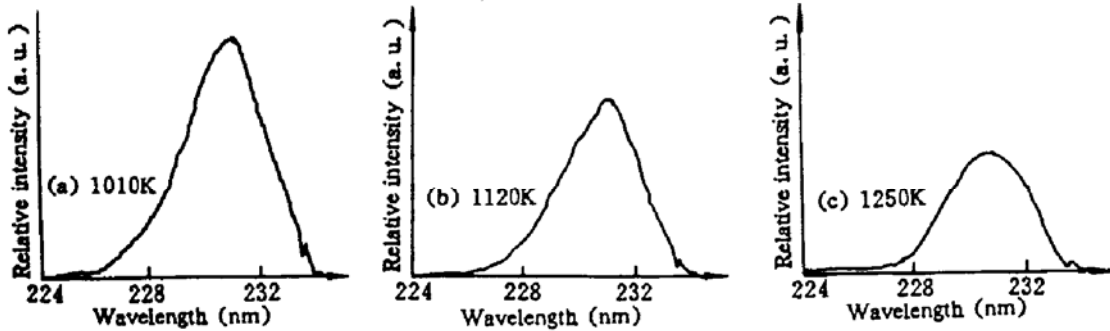


Fig. 6 Computer-simulated emission spectra of $GO_2^+ \rightarrow XO_2^+$ transition of Hg₂ excimer at various temperatures

结 论 采用大电流激励的方法在高压汞蒸气中能有效地使 Hg₂ 准分子高位电子激发态 GO_2^+ 获得大量的布居, 并产生 $GO_2^+ \rightarrow XO_2^+$ 跃迁的 230 nm 辐射带, 理论和实验表明, 温度是连续辐射带的重要参数。本文获得的结果对进一步研究 Hg₂ 分子能级结构、束缚→自由跃迁激光辐射都是非常有意义的。

参 考 文 献

- [1] W. Kedzierski, J. Supronowica, A. Czajkowski *et al.*, The rotational resolved $GO_2^+ \leftarrow AO_2^+$ electronic spectrum of the (²⁰²Hg)₂ excimer. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 218(18): 314~319
- [2] R. D. van Zee, S. C. Blankespoor, T. S. Zwier, Direct spectroscopic determination of the Hg₂ bond length and an analysis of 2540 Å band. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88(8): 4650~4654
- [3] K. C. Celestino, W. C. Ermler, Ab initio calculation of potential energy curves of Hg₂ and TlHg. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81(4): 1872~1881
- [4] M. Stock, E. W. Smith, R. E. Drullinger *et al.*, Relaxation of the mercury 6³P₀ and 6³P₁ states. *J. Chem. Phys.*, 1977, 67(6): 2463~2469
- [5] R. E. Drullinger, M. M. Hessel, E. W. Smith, Experimental studies of mercury molecules. *J. Chem. Phys.*, 1977, 66(12): 5656~5666
- [6] E. R. Mosburg, M. D. Wike, Excimer densities and destruction mechanisms in a high pressure pure mercury positive column. *J. Chem. Phys.*, 1977, 66(12): 5682~5693
- [7] E. W. Smith, R. E. Drullinger, M. M. Hessel *et al.*, A theoretical analysis of mercury molecules. *J. Chem. Phys.*, 1977, 66(12): 5667~5681
- [8] M. Schlauf, D. Dimopoulou-Rademann, K. Rademann *et al.*, Direct absorption spectra of jet-cooled Hg₂. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90(8): 4631
- [9] A. Zehnacker, M. C. Duval, C. Jouvet *et al.*, Experimental study of the cold mercury dimer. *J. Chem. Phys.*, 1987, 86(11): 6565~6566
- [10] G. York, J. Carbone, Electrical and optical properties of a high pressure transverse Hg discharge. *Electronic Transition Lasers I*, MIT Cambridge, Mass, 1977
- [11] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy-Basic Concepts and Instrumentation*. Springer-Verlag, New York, 1981: 86~96

- [12] 董国轩, 王雨三, 马祖光, NaS 分子 $4^2\Pi \rightarrow 3^2\Sigma^+$ 跃迁光辐射特性的理论研究. 光学学报, 1994, 14 (5): 449~454

Far UV Emission Band of Hg₂ Excimer

Huang Zhiwei Chen Jinkai

(*Experiment Center, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

Zheng Wei

(*Department of Physics, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

(Received 29 August 1994; revised 12 January 1995)

Abstract In this paper, we report the first observation of continuum emission band of 225~235 nm with a maximum peak at about 230 nm of Hg₂ excimer in high-pressure mercury arc lamp. Comparing the computer-simulated emission spectra with the experimental results, we identify that this 230 nm continuum band is ascribed to the transition of GO_v^+ state to XO_v^+ state of Hg₂ excimer, and give the fitting value of equilibrium internuclear separations difference $Re'' - Re' = 0.085 \pm 0.002$ nm.

Key words Hg₂ excimer, high-pressure mercury arc lamp, far UV emission band.