

Zn₂ 准分子的形成及其发射特性*

程丙英¹⁾ 李兆霖 杨用武 聂清香 张道中

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1990 年 8 月 15 日收到

通过光学抽运 $\text{Zn}(4s^1S_0-4p^3P_1)$ 共振线, 在充有惰性气体的 Zn 蒸气中观察到两个连续的发射谱带。实验辨认它们可能归属于 Zn₂ 准分子 $^1\Sigma_g^+$ 态, 这与理论预言一致。研究谱带的时间与温度特性, 以及惰性气体对谱带发射的影响。给出分子形成速率的上限和猝灭速率。结果表明, 惰性气体分子在 Zn₂ 准分子的形成及衰变中起了主要作用。

PACC: 3320K; 3320L; 3490

一、引 言

1929 年 Winans 首次观察到 Zn₂ 准分子的吸收谱带^[1]。此后又陆续报道了各种工作条件下的吸收谱带和发射谱带的实验^[2-4]。具有代表性的有 Hamada 用放电激励的方法观察到 Zn₂ 分子的 4 个发射谱带^[3], 范围分别为 267.0—213.5nm, 282.6—267.9nm, 376.3—293.6nm, 535.0—389.0nm, 可见谱带的极大值位于 445nm 处。1938 年在 Finckelburg 的著作中^[5]对 Zn₂, Cd₂, Hg₂ 分子的谱带作了归属的辨认, 但所提及的 Zn₂ 分子谱带的波长范围及峰值波长与 Hamada 的报道不一致, 其原因可能是由于激发条件不同。

近 30 年来, 人们对两族双原子分子及二聚体的研究产生了很大的兴趣。这类分子如 Hg₂, Cd₂, Zn₂ 的基态为排斥态, 其势能曲线仅由于范德瓦耳斯力的存在显现很浅的凹陷^[6]。而激发态的势能曲线较深, 比较容易产生激发态相对于基态的布居反转。加之这类分子的激发态能级较高, 人们预言它们是高功率的紫外及真空紫外激光器的工作介质。1976 年 Hay 等人计算了由 $\text{Zn}(^1S) + \text{Zn}(^1S \text{ 和 } ^1P)$ 和 $\text{Zn}(^1S) + \text{Zn}(^3P)$ 组成的所有单态和三态的势能数值解, 以及相应的光谱学常数^[6]。1979 年 Bender 等人作了类似的计算^[7]。之后利用激光诱导荧光的方法研究 Zn₂ 光谱也有若干报道^[8-10]。然而至今还没有见到用光学激励方法获得 Zn₂ 分子 $^3\Sigma_g^+$ 态到 $^1\Sigma_g^+$ 态的发射谱带的报道。同时, 在 Zn₂ 中各电子态的振动能级的位置及间距的实验值与理论值之间还有明显的差异。而对于 Cd₂ 与 Hg₂ 同一能带体系的跃迁已有详细报道^[11,12]。本文报道用光学共振抽运方法获得 Zn₂ 分子发射谱带。利用光学共振抽运方法可以获得有明确起因的谱带发射结构, 避免了由于放电激励带来的谱带归属辨认的困难。在有惰性气体 He 和 Ar 的

* 国家自然科学基金资助的课题。

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室)凝聚态物理分中心。

Zn 原子混合蒸气中记录了 Zn_2 分子两个连续的发射谱带, 测量了发射谱带的时间特性, 以及谱带随惰性气体气压的变化特性. 给出分子形成速率和猝灭速率的实验值, 并与理论进行比较, 进一步辨认了这两个谱带的归属.

二、实 验

实验装置如图 1 所示. 染料激光器由 YAG 激光抽运, 其输出光倍频后的波长可在 307.6nm 左右调谐. 倍频光的能量为 2 mJ, 带宽为 $0.1 \text{ \AA}$, 脉宽为 15ns. 以此倍频激光作为 Zn 原子的共振激发光, 经两块石英稜镜和一焦距为 30cm 的石英透镜引入十字热管炉. 热管炉长约为 40cm, 内径为 3cm, 激光通过的两端窗口以布儒斯特角配制. 炉内封有数克纯度为 99.98% 的 Zn 粒子. 管内充有 He 或 Ar 作为缓冲气体. 热管炉由 DW702 温度自动控制仪控制, 精度达 $\pm 1^\circ\text{C}$. 接收荧光的方向与激光入射方向相垂直. 荧光经一米光栅光谱仪分光后, 由 EMI 9816 QB 光电倍增管系统接收, 输出信号送入 Tex 475A 示波器或 Boxcar 积分器. 记录仪与 Boxcar 积分器相连, 可记录发射谱带的轮廓和荧光信号的时间波形.

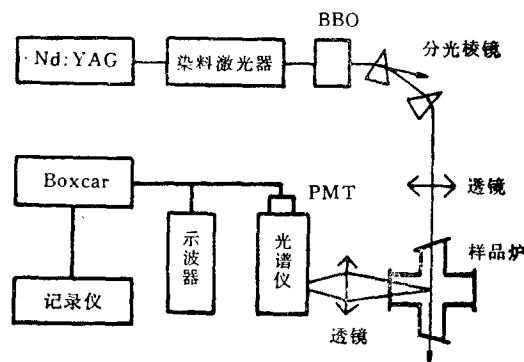


图 1 实验装置示意图

三、实验结果与讨论

当热管炉加温至 530°C 时, 管内的 Zn 蒸气压约为 $3.5 \times 10^{-3} \text{ atm}$, 相应的密度为 $9.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 此时将输入的抽运激光调到 307.6nm 及 Zn 的 $4s^1S_0-4p^3P_1$ 共振波长时, 在炉中心的激光输入线上可观察到深蓝色的荧光发射. 在输入激光能量为 2mJ、缓冲气体 He 气压约为 67Torr 的实验中所记录的连续谱带示于图 2 和图 3. 图 2 为紫外波段的连续谱带, 在记录仪灵敏度的范围内, 记录到的波长范围为 350—400nm, 峰中心位于 380—385nm 处, 简称为 385nm 谱带. 强度在短波方向缓慢降低. 在 357nm 处记录到一细尖峰信号. 这一信号在充 He 和 Ar 的条件下都出现, 经辨认不属于 Zn 原子的谱线, 它的波形特性与带中心的波形相似, 但脉冲宽度比分子谱带的稍窄, 它的来源还需进一步探查. 图 3 记录的为可见区的连续谱带, 波长范围从 400—480nm, 峰值处的波长为 424nm, 简称 424nm 谱带. 在不同温度, 不同气压和不同输入光强的情况下, 两个谱带上大尖峰的波长位置完全重复, 如 417, 424, 430, 450nm 处. 这说明谱带存在着某种结构. 至今还无法确定它们的振动量子数, 这项工作正在进行. 继续向短波扫描时, 未见连续的谱带存在. 424nm 谱带长波区两个尖峰的强度变化不易确定. 在较高的缓冲气体气压下, 385nm 谱带的峰位强度与 424nm 谱带的峰值强度差不多, 但气压较

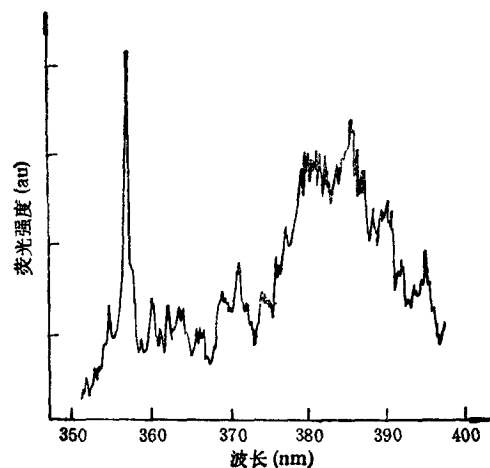


图2 Zn_2 分子 385nm 谱带 He 的气压约为 67Torr; 温度为 530°C; 输入激光能量为 2mJ

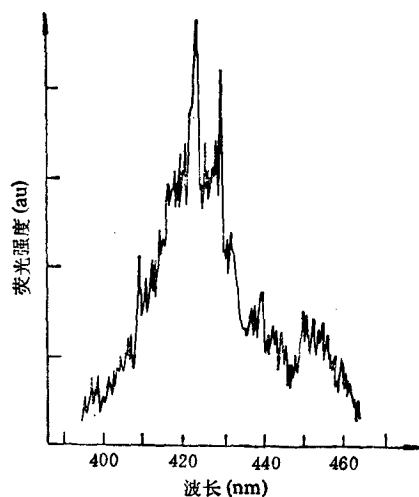


图3 Zn_2 分子 424nm 谱带 其它图注同图2

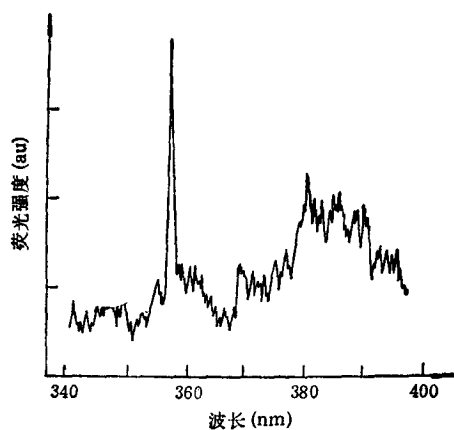


图4 Zn_2 分子 385nm 谱带 Ar 气压约为 10Torr; 温度为 500°C; 输入激光能量为 1.3mJ

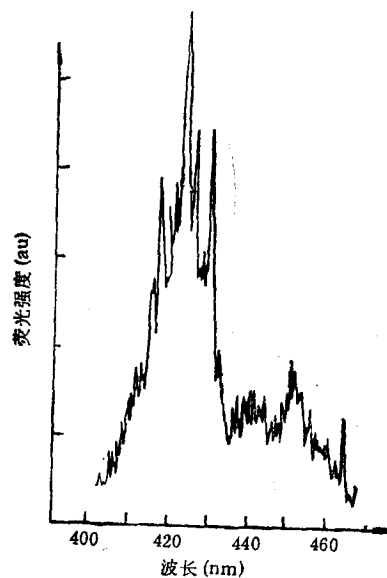


图5 Zn_2 分子 424nm 谱带 图注同图4

低时, 385nm 谱带峰值强度要比 424nm 带的强度小 2—3 倍。

为了进一步证实上面的两个连续带是 Zn_2 准分子而不是 ZnHe 准分子的发射谱带, 改用 Ar 作为缓冲气体观察谱带的发射。当 Ar 气压为 50Torr, 其它条件与 He 作为缓冲气体时相似, 所记录的谱带如图 4 和图 5 所示。与图 3 和图 5 比较可看出, 虽然缓冲气体不同, 但谱带的峰值位置与轮廓, 甚至小尖峰的位置也一样。只是在 Ar 作为缓冲气体时, 小尖峰的结构更明显。这说明谱带不是由于 ZnHe 或 ZnAr 发射的。同时在不

同的缓冲气体时,发现只有调谐输入激光的波长与 Zn 的 $4s\ ^1S_0 - 4p\ ^3P_1$ 共振时,才能记录到谱带的发射. 调偏 $0.2\ \text{\AA}$ 以上就记录不到分子的谱带.

为了帮助辨认 385nm 与 424nm 谱带是否属于同一上能态,在用 He 作为缓冲气体时记录 424nm 谱带峰值荧光信号的时间波形,如图 6 所示. 图 6(a) 表明一典型测量的激光脉冲与荧光信号的时间关系,从图 6(a) 中可看出分子荧光的峰值落后于激光峰值约 10ns , 它恰好说明大量分子的形成是在激光能量被吸收后一段时间内才发生的. 图 6(b) 中的曲线值是在荧光信号逐点扣除本底后,按对数值画出的强度随时间变化的波形. 信号下降沿的斜率直接给出荧光的衰变时间. 在 Zn 原子密度为 $9.4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, He 气压为 67Torr 时,测得 424nm 谱带中心的衰变常数为 $(20 \pm 5)\text{ns}$. 用示波器对 385nm 与 424nm 谱带进行时间特性的对比,发现 385nm 谱带的衰变时间要比 424nm 谱带短一些,但基本相同. 这说明两谱带很可能源于分子的同一上能级. 与 Zn 原子共振激发相联系的 Zn_2 分子势能曲线如图 7 所示^[6]. 共振激发的 Zn^3P 态原子与 $\text{Zn}(^1\text{S})$ 基态原子

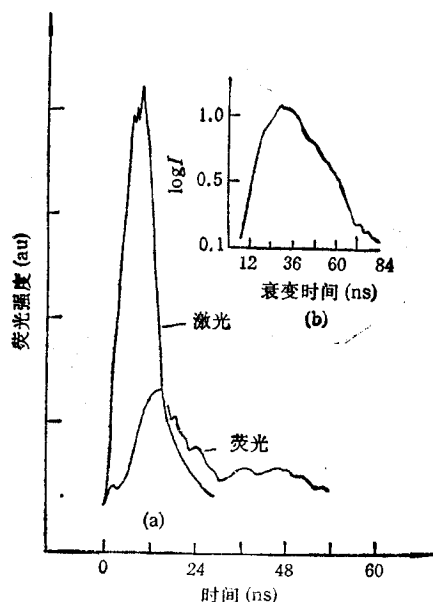


图 6 荧光时间特性示意图

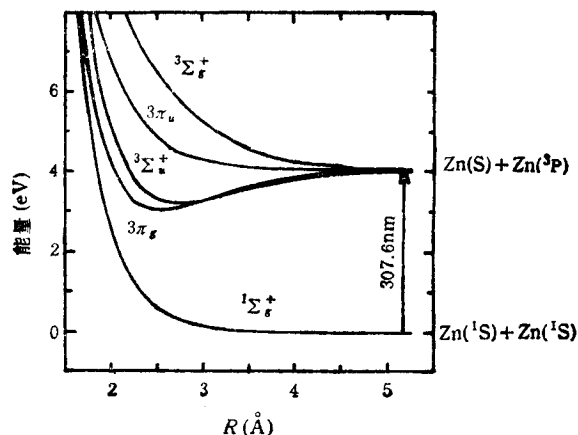


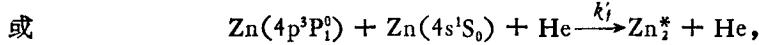
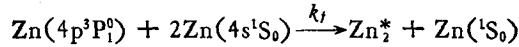
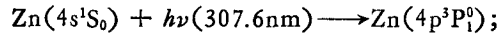
图 7 Zn_2 准分子能级图

形成激发态分子. 基态分子由两个基态原子组成. 如果不考虑电子态的精细分裂, 上能态只有 4 个态. 其中由于可能的单重态和三重态的混合而允许的电子跃迁只有 $^3\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$. $^3\Sigma_g^+$ 与 $^3\Pi_g$ 态为排斥态, $^3\Pi_g$ 与 $^1\Sigma_g^+$ 态为禁戒跃迁态. 因此两谱带的上能级可能归属于 $^3\Sigma_g^+$ 态.

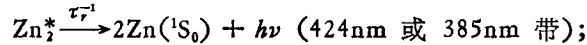
将本实验结果与 Hay^[6] 的理论计算进行比较发现, 424nm 谱带的发射相应于图 7 中 $^3\Sigma_g^+$ 态势能曲线极小值左方向 $^1\Sigma_g^+$ 态的跃迁, 而 385nm 带的发射相应于右方的跃迁, 理论计算的光谱常数 λ_{em} 为 423nm , 落在 424nm 谱带内. 根据弗兰克-康登原理, 当分子在较高振动态时, 分子优先地停留在振动的两个拐点上, 而各个居间位置是很快被通过的, 电子跃迁优先在拐点上发生. 这就为两个谱带的形成提供了可能的解释.

在一定实验条件下, 测得 Zn_2 准分子 424nm 谱带峰值荧光的时间衰变常数为 20ns .

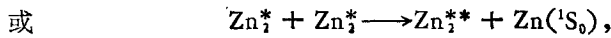
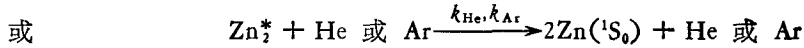
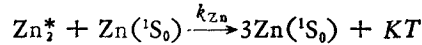
这与理论计算的微秒至毫秒的辐射寿命相差很大^[6]. 在相应能级的 Hg_2 分子中测到的辐射寿命为几十微秒^[11]. 在 Cd_2 分子中的辐射寿命为几百微秒^[11]. 这说明我们测量的衰变时间反映了某种猝灭过程. 由于猝灭速率过快, 粒子在辐射寿命的时间内过早地被消耗. 从所查阅的资料发现, 上述几个寿命的测量实验^[11,12] 都是在无外加气体的纯 Hg 或纯 Cd 的气氛中进行的, 而在纯 Zn 的发射光谱实验中, 并未观察到 424nm 的发射谱带. 因此可以认为, 由于实验中加进了高于原子蒸气压数倍的惰性气体, 这种气体必然对 Zn_2 分子的形成及猝灭起很大的影响. 形成 Zn_2 准分子的过程是一个三体碰撞过程. 被共振激发的 $\text{Zn}(^3\text{P}_1)$ 粒子可与两个基态的 $\text{Zn}(^1\text{S}_0)$ 原子或一个基态 $\text{Zn}(^1\text{S}_0)$ 原子、一个缓冲气体原子碰撞形成一个激发的 Zn_2 分子, 可用下式表示:



其中 K_f 和 K_f' 为三体碰撞速率, 单位为 $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. 分子的辐射过程可表达为



猝灭的过程可表达为



其中 τ_r 为 Zn_2^* 准分子相应能态的自发辐射寿命, K_{Zn} 和 K_{He} 或 K_{Ar} 分别为 Zn 原子、 He 原子和 Ar 原子对分子激发态的猝灭速率, 单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 因为准分子—准分子猝灭速率一般为 $10^{-11} - 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[13], 可以忽略不计. 因此, 激发态 $\text{Zn}(^3\text{P}_1)$ 原子密度和激发态分子密度的速率方程可写为

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\text{Zn}^*] = & -k_f[\text{Zn}]^2[\text{Zn}^*] - k_f'[\text{Zn}][\text{Zn}^*][\text{He}] \\ & - \frac{1}{\tau_1} [\text{Zn}^*] - k_a[\text{Zn}^*]^2, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\text{Zn}_2^*] = & k_f[\text{Zn}^*][\text{Zn}]^2 + k_f'[\text{Zn}^*][\text{Zn}][\text{He}] \\ & - \left\{ \frac{1}{\tau_r} + k_{\text{Zn}}[\text{Zn}] + k_{\text{He}}[\text{He}] \right\} [\text{Zn}_2^*]. \end{aligned} \quad (2)$$

方程(1)中忽略了更高的原子激发态向 $^3\text{P}_1$ 态的跃迁, 因为由此引起的 $\text{Zn}(^3\text{P}_1)$ 态粒子数变化比起这一态本身的饱和激发粒子数要小得多. k_a 为激发态原子之间碰撞系数. $[\]$ 表示粒子密度. 如果用 n_0^* 表示 $\text{Zn}(^3\text{P}_1)$ 态的初始布居(布居极大值). 方程(1)的精确解可表达为

$$[\text{Zn}^*] = n_0^* e^{-Z'/t} / 1 + \frac{K_1}{Z'} n_0^* (1 - e^{-Z'/t}), \quad (3)$$

其中 $\Sigma' = k_f[\text{Zn}]^2 + k'_f[\text{Zn}][\text{He}] + 1/\tau_1$. 在本实验条件下, $[\text{He}] \gg [\text{Zn}^*]$, $k_f[\text{Zn}]^2 \gg k_a n_0^*$, $k'_f[\text{Zn}][\text{He}] \gg k_a n_0^*$, 即合成分子的速率大于原子退激发的速率, 这是观察到分子荧光信号的前提. 因此对 (3) 式取近似解得

$$[\text{Zn}^*](t) = n_0^* e^{-\Sigma' t} \quad (4)$$

将 (4) 式代入 (2) 式得到

$$[\text{Zn}_2^*] = \frac{\Sigma''}{\Sigma' - \Sigma} (e^{-\Sigma t} - e^{-\Sigma' t}), \quad (5)$$

其中

$$\Sigma = \frac{1}{\tau_r} + k_{\text{Zn}}[\text{Zn}] + k_{\text{He}}[\text{He}]$$

$$\Sigma'' = \Sigma' \cdot n_0^* = \left\{ k_f[\text{Zn}]^2 + k'_f[\text{Zn}][\text{He}] + \frac{1}{\tau_1} \right\} n_0^*.$$

(5) 式等号右边括号内第一项表示由于分子猝灭而产生的分子荧光强度的减少, 第二项代表分子形成对分子荧光的影响. 从 (5) 式可以看出, 改变实验参数如 n_0^* , $[\text{Zn}]$ 与 $[\text{He}]$ 或 $[\text{Ar}]$, 可以获得形成速率 k_f 和 k'_f , 猝灭速率 k_{Zn} , k_{He} 或 k_{Ar} 的近似值. 从图 6 的荧光波形可以看出, Zn_2 分子荧光的上升时间约为 13ns, 它给出分子形成速率的上限, 即

$$k_f[\text{Zn}]^2 + k'_f[\text{Zn}][\text{He}] + \frac{1}{\tau_1} \approx 7.7 \times 10^7 \text{s}^{-1},$$

$$\frac{1}{\tau_1} \approx 0.4 \times 10^4 \text{s}^{-1} \ll 7.7 \times 10^7 \text{s}^{-1},$$

可以忽略不计, 则

$$k_f[\text{Zn}]^2 + k'_f[\text{Zn}][\text{He}] \approx 7.7 \times 10^7 \text{s}^{-1}.$$

由于在纯 Zn 的体系中并未观察到荧光信号, 且在本实验中, 当 Ar 或 He 的气压低于 10 Torr 时, 荧光信号很弱, 所以可以认为惰性气体对 Zn_2 分子的形成起主要作用, 即

$$k'_f[\text{Zn}][\text{He}] > k_f[\text{Zn}]^2.$$

当炉温为 530°C, 相应于 $[\text{Zn}] = 9.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $[\text{He}] = 2.36 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时, 可得 $k'_f < 3.4 \times 10^{-23} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_f \ll 8.5 \times 10^{-27} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$.

以上给出的为最大值, 文献 [13] 给出 ZnHg 分子形成速率系数的下限大于 $8.7 \times 10^{-31} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$.

在工作温度和输入光强改变不大的情况下, 将缓冲气体换为 Ar 气. 改变 Ar 气压, 测出 424nm 谱带峰值波长及 415nm, 435nm, 453nm 处荧光波形的半宽. 从波形的分析可知, 半宽可近似地给出上能态的衰变速率, 误差也随脉宽的增大而变小. 将上述 4 个波长波形半宽加以平均, 并转换为速率, 结果示于图 8. 其中每一点代表相同工作条件下, 4 个波长上的平均值, 误差前三个点为 10%, 后两个点约为 30%. 从图 8 中可看出在低气压下衰变速率随气压的变化呈线性关系. 从它的斜率可求出 Ar 气的猝灭速率 k_{Ar} , 从截距可求出 Zn 对分子激发态的猝灭速率 k_{Zn} . 图 8 中前 4 个点拟合直线的斜率为 $1.4 \times 10^5 \tau^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 转换为 $k_{\text{Ar}} = 3.9 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 对 385nm 谱带作同样的测

量,得到的结果其斜率在误差范围内与 424nm 谱带一样. 说明 Ar 对两个谱带的猝灭效果相同. 图 8 的直线截距为 $0.6 \times 10^7 \text{s}^{-1}$, 给出 Zn 原子对 Zn_2 分子的猝灭速率

$$k_{\text{Zn}} = 6.3 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

所测得的 385nm 谱带的截距为 $0.4 \times 10^7 \text{s}^{-1}$, 与 424nm 谱带属于同一数量级.

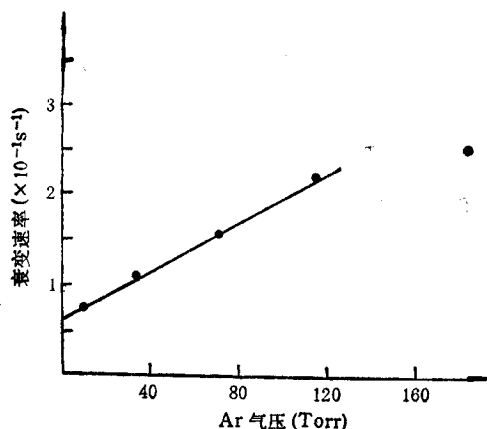


图 8 424nm 谱带衰变速率随缓冲气体气压变化 炉温为 530°C; 输入激光能量为 1.3—1.5mJ

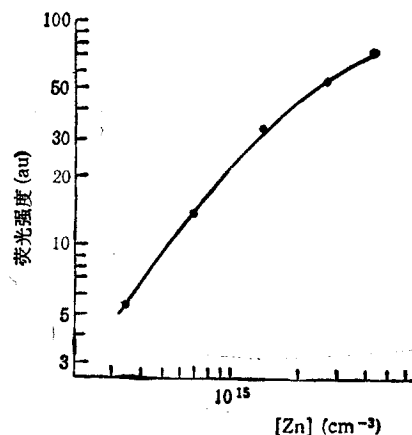


图 9 荧光强度随 Zn 原子密度的变化 输入激光能量 2mJ He 气压约为 50Torr

还测得荧光信号随 Zn 原子密度的变化关系,示于图 9. 从图 9 中可看出,荧光强度随密度的变化在低密度的一方呈一次方关系. 按照三体碰撞形成分子的过程理解,荧光强度应该与 Zn 粒子密度成二次方或三次方的关系. 但实验值远远偏离这一关系. 其原因也可从猝灭过程得到解释. 从(2)式的稳态解可看出

$$[\text{Zn}^*] = \frac{k_f[\text{Zn}]^2 + k'_f[\text{Zn}][\text{He}]}{\frac{1}{\tau_f} + k_{\text{Zn}}[\text{Zn}] + k_{\text{He}}[\text{He}]} [\text{Zn}^*]. \quad (6)$$

$[\text{Zn}^*]$ 正比于 $[\text{Zn}]$. 从(6)式可看出,当缓冲气体对分子形成的贡献大时,即

$$k'_f[\text{Zn}][\text{He}] > k_f[\text{Zn}]^2,$$

以及 Zn 原子对 Zn_2 分子的猝灭作用大于惰性气体的猝灭作用时,荧光信号的强度就可近似地与密度呈一次方关系. 本实验条件与上述假设是一致的. 这进一步证明惰性气体对分子的形成起主要作用. 当 Zn 原子的密度与惰性气体的密度进一步增大时,激发态原子的猝灭效应也相应增大,因此荧光发射就出现饱和现象.

[1] J. G. Winans, *Phil. Mag.*, 7(1929), 202.

[2] J. Winans, *Phys. Rev.*, 37(1931), 902.

[3] H. Hamada, *Phil. Mag.*, 12(1931), 50.

[4] W. Finkelnburg, *Kontinuierliche Spektren*, Springer-Verlag, Berlin, (1938), p. 196.

[5] K. D. Carlson and K. R. Kirschner, *J. Phys. Chem.*, 68(1964), 1566.

[6] P. Jeffrey Hay Thom H. Dunning Jr., Richard C. Raffentti, *J. Chem. Phys.*, 65(1976), 2679.

[7] Charles F. Bender, T. N. Rescigno, Henry F. Schaefer, A. E. Orel, *J. Chem. Phys.*, 71(1979), 1122.

[8] B. S. Ault and L. Andrews, *J. Mol. Spectrosc.*, 65(1977), 102.

[9] W. Kedzierski, J. B. Atkinson And L. Krause, *Opt. Lett.*, 14(1989), 607.

[10] M. Czajkowski, R. Bobkowski and L. Krause, *Phys. Rev. A* 41(1990), 277.

- [11] R. E. Drullinger et al., *J. Chem Phys.*, **63**, (1978), 5299.
[12] M. Stock, E. W. Smith, R. E. Drullinger et al., *J. Chem. Phys.*, **67**(1977), 2463.
[13] J. Gary Eden, *Opt. Commun.*, **25**(1978), 201.

FORMATION OF Zn_2 EXCIMER AND ITS EMISSION BEHAVIOR

CHENG BING-YING LI ZHAO-LIN YANG YONG-WU

NI QING-XIANG ZHANG DAO-ZHONG

Institute of Physics, Academia Sinica Beijing, 100080

(Received 15 August 1990)

ABSTRACT

Two emission bands of Zn_2 excimers have been observed in mixture of Zn vapor and buffer gases by optically pumping Zn ($4s^1S_0 \rightarrow 4p^3P_1$) resonance line. Experimental evidence shows that they are possibly from the same $^3\Sigma_u^+$ upper state of Zn_2 excimer, this coincides with theoretical prediction. Their temporal and temperature behaviors, and also the effect of buffer gases were studied. The upper limits of molecular formation and quenching rate were determined separately. The results indicate that the buffer gases dominate the molecular formation and decay process.

PACC: 3320K; 3320L; 3490