

# 电子束激励的稀有气体碱金属离子准分子 (XeRb)<sup>+</sup> 和 (KrRb)<sup>+</sup> 的真空紫外发射\*

邢 达

(华南师范大学激光与生命科学研究 所 广州 510631)

**提要** 由相对论电子束激发稀有气体和碱金属 Rb 的混合蒸气, 观察到来自 (XeRb)<sup>+</sup> 和 (KrRb)<sup>+</sup> 离子准分子的两个真空紫外发射带, 其波长分别在 164 nm 和 133 nm。

**关键词** 真空紫外发射, 离子准分子, 电子束激发

在过去十年中, 准分子已经被证明是产生从可见到中紫外区相干辐射的高功率、高效率介质。这种高效率的最根本原因是准分子激光介质具有稳定的束缚态的上能级和非稳定的空的下能级, 这种能级特点使得准分子系统极易形成粒子数反转和实现高的反转密度。为了进一步把这种具有准分子特点的激光向更短的波长推进, 离子准分子被建议作为一种真空紫外 (VUV) 和极紫外 (XUV) 谱区的激光介质<sup>[1,2]</sup>。其后, 这种产物被由使用带电粒子束激励和激光等离子体产生的软 X 射线泵浦而观测到<sup>[3-9]</sup>。不久前, 本文作者还报道了关于碱金属卤化物体系离子准分子和稀有气体-碱金属体系离子准分子的 *ab initio* 计算结果<sup>[10,11]</sup>。

在可能的实用性激光器件中, 要求有一个较高的上能级反转粒子数密度和足够的激活体积。这两点非常可能会由大电流高能电子束泵浦来解决<sup>[12]</sup>。本研究中, 作为发展这种稀有气体-碱金属体系离子准分子激光器的基本步骤, 我们报道由相对论电子束激励的 (XeRb)<sup>+</sup> 和 (KrRb)<sup>+</sup> 离子准分子发射光谱的实验观察。一个典型的稀有气体-碱金属型离子准分子的 *ab initio* 势能曲线在图 1 中给出。其中基态是一个弱束缚态, 对 (KrK)<sup>+</sup> 分子为 0.15 eV。而第一激发态 2<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> 则是一个强束缚态, 其势阱深度为 0.8 eV<sup>[11]</sup>, 对 (XeRb)<sup>+</sup> 和 (KrRb)<sup>+</sup> 系统其 *ab initio* 势能曲线还未见报道, 但半经典的计算结果已经给出, 随碱金属原子序数的增加, 其基态的势阱深度

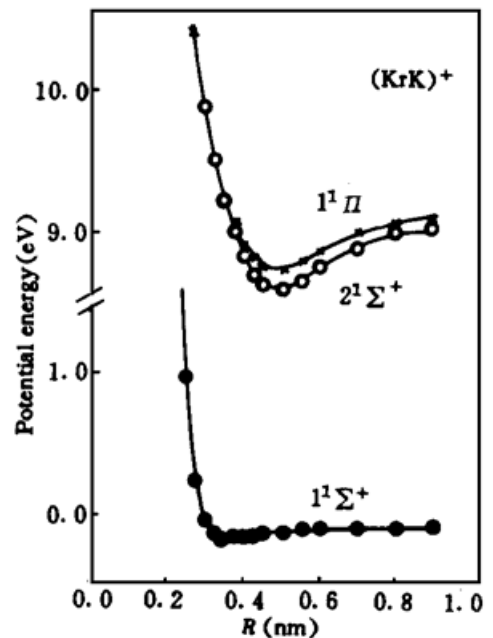


图 1 (KrK)<sup>+</sup> 离子准分子的 *ab initio* 计算势能曲线<sup>[11]</sup>

Fig. 1 The potential curves of (KrK)<sup>+</sup> ionic excimer from *ab initio* calculations<sup>[11]</sup>

\* 国家自然科学基金和广东省自然科学基金资助项目。

逐渐变浅,而第一激发态的势阱逐渐变深,即准分子的特点更加明显。这类离子准分子的势能结构非常类似于稀有气体-卤化物准分子 XeF 的情况。

## 1 实验装置

使用在本实验中的装置类似于在文献[13, 14]中所描述的。电子束由一个改装的 Febetron 706 提供,它可产生一个峰值电流 4.5 kA,束流直径 2.0 cm,脉冲宽度 3 ns(FWHM),以及电子能量 500 keV 的电子束流。此电子束流被一个轴向外加的 0.15 T 的均匀磁场(不均匀度小于 2%)约束,穿过阳极膜以及一个 15 cm 长的低压氦气池,沿纵向进入一个保持均匀 Rb 蒸气的热管炉。此热池与低压氦气缓冲区(drifting section)之间被一个 kapton 膜(CCK 膜)隔开。热管炉具有直径为 45 cm,总长为 100 cm,以及由冷却体位置限制的 55 cm 长的均匀蒸气区。来自热管炉激活区内的荧光由一个焦长为 10 cm 的 LiF 透镜聚焦进入一个 0.2 m 焦长的真空紫外单色仪(ARC)。代替出射狭缝的是一个能把真空紫外光转换为可见光的荧光转换板,荧光板上的光谱图像被一个高质量的光学成像系统成像在光学多道光谱分析仪(Princeton Instruments, Inc.)的 CCD 探测器(IRY-512)像面上。当使用 1200 条/mm 的光栅时,此系统的光谱分辨能力是每道 0.12 nm。在大部分实验中,加在探测器上的门脉冲宽度是 500 ns。

在实验前,热管炉经过严格的烘烤和真空除气,10 g 的高纯 Rb(99.99%)在一个气压的 Ar 惰性气体保护下填入热管炉,经抽真空到  $10^{-6}$ ,充入 Xe 或 Kr,以及 Ar/Xe 和 Ar/Kr 的混合气体。Rb 的蒸气压被控制在 0.133~2.66 kPa 之间,这对应于一个 300~430°C 的温度范围。碱金属蒸气的密度根据蒸气压曲线<sup>[15]</sup>和实测温度通过计算得出。

## 2 实验结果和讨论

图 2(a) 给出一个在电子束激励的 Xe/Rb 混合蒸气中观察到的 VUV 发射光谱。Xe 气体的压力是 13.3 kPa,热管炉温度为 390°C,此温度对应一个 1.33 kPa 的 Rb 饱和蒸气压。在 164 nm 处,一个近似连续的结构被观察到了,它是贡献于 (XeRb)<sup>+</sup> 离子准分子的发射<sup>[6]</sup>。光谱展现了一个 4 nm 宽的发射峰,其位置近似与文献[7]中观察到的光谱位置相同。除此之外在 150~160 nm 之间还出现了一个弱的连续区。初步认为这是同一个发射带的延续,对应较高的振动上能级。观测也包括了 170 nm 范围,这里是期望出现稀有气体 Xe<sub>2</sub><sup>\*</sup> 准分子辐射的区域。实验中,此区域内的 Xe<sub>2</sub><sup>\*</sup> 准分子荧光仅在较高的 Xe 气压和较低的 Rb 蒸气压时才被观测到。对于 Xe 压力低于 13.3 kPa 和碱金属蒸气压大于 0.532 kPa, Xe<sub>2</sub><sup>\*</sup> 准分子荧光完全被碱金属蒸气所猝灭。

实验中观测到的来自电子束激励的 (XeRb)<sup>+</sup> 离子准分子的 VUV 发射光谱在图 2(b) 中给出。Kr 的气压是 13.3 kPa, Rb 的蒸气压是 1.064 kPa。光谱展示了在 133 nm 处有一个锐的发射峰,这比在离子束激励下<sup>[6]</sup>所观察到的光谱峰值位置稍偏向短波方向。除此之外,在较低的 Rb 蒸气压范围,也观察到了一个弱的 Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup> 发射带(在 145 nm 处)。

来自 (XeRb)<sup>+</sup> 和 (KrRb)<sup>+</sup> 离子准分子的发射也出现在 Ar 或 He 惰性气体被掺杂作为缓冲气体的情况,但是光谱的强度随 Ar 或 He 的压力增加而减小,特别是 He 作缓冲气体的情况。

观察到的光谱的主要性质(峰值位置和形状)基本上不随缓冲气体的掺杂以及 Rb 蒸气压的变化而有明显的改变。除在较高的温度范围内,光谱上出现一些凹陷,这是由于铷蒸气(主要是 Rb 和  $\text{Rb}_2$ )或稀有气体-铷分子的吸收的缘故。

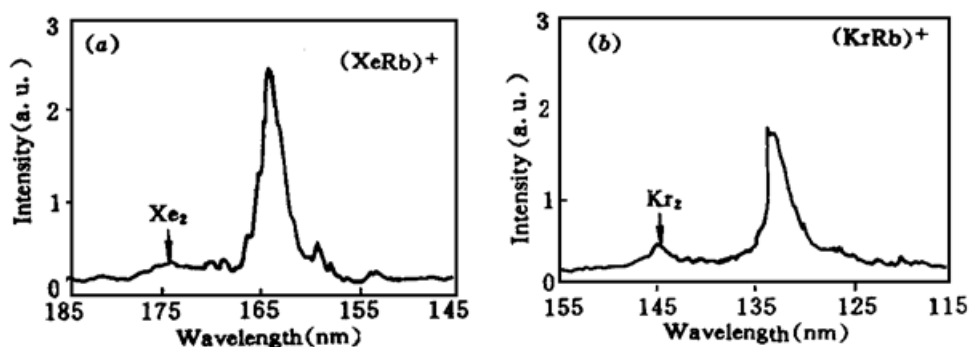


图 2 (a) 电子束激励的 $(\text{XeRb})^+$ 离子准分子(热管炉温度  $390^\circ\text{C}$ ; Xe 气体压力 13.3 kPa)和  
(b)  $(\text{KrRb})^+$ 离子准分子(热管炉温度  $375^\circ\text{C}$ ; Kr 气体压力 13.3 kPa)的 VUV 发射光谱

Fig. 2 (a) Emission spectrum in the spectral region from 145 to 185 nm for the electron-beam-excited Xe/Rb mixture. The cell temperature is  $390^\circ\text{C}$  and the xenon gas pressure is 13.3 kPa; (b) Emission spectrum in the spectral region from 115 to 155 nm for the electron-beam-excited Kr/Rb vapor mixture. The cell temperature is  $375^\circ\text{C}$  and the krypton gas pressure is 13.3 kPa

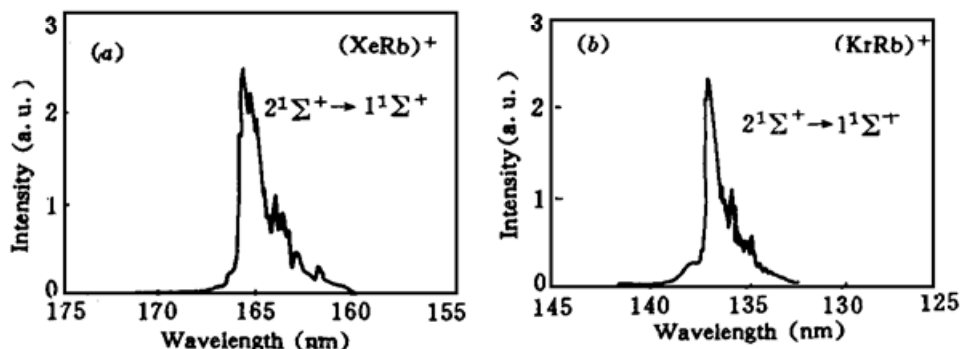


图 3 给出了 $(\text{XeRb})^+$ 和 $(\text{KrRb})^+$ 的  $2^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$  发射的模拟计算光谱,计算中利用了修正的稀有气体  
-K 离子的势能曲线<sup>[17]</sup>,振动态粒子数被假设为线性 Surprisal 分布<sup>[16]</sup>

Fig. 3 The simulation spectra for the transition of (a)  $(\text{XeRb})^+$ , and (b)  $(\text{KrRb})^+$  by using the potential curves given in ref. [17] with the modification of the transition energy, and under the assumption of a linear surprisal distribution<sup>[16]</sup>

为了给出一个实验与理论比较,我们计算了 $(\text{XeRb})^+$ 和 $(\text{KrRb})^+$ 的  $2^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$  跃迁的 Franck-Condon 因子。在计算中,利用了稀有气体-钾分子离子的 *ab initio* 势能曲线,并作了其中跃迁能量的修正。计算结果表明,发射光谱几乎全部来自上能级到基态的较长核间距范围的跃迁,而基态这段势能曲线已接近于解离线,所以跃迁终止处的势能曲线几乎是平的,这样的势能特点将造成一个准连续的发射光谱结构。图 3(a) 和 (b) 给出了 $(\text{XeRb})^+$ 和 $(\text{KrRb})^+$ 的  $2^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$  发射的模拟计算光谱,计算中考虑了上电子态的 10 个较低的振动能级。振动态粒子数被假设为非热平衡分布,并且计算中使用了一个线性 Surprisal 分布的假设<sup>[16]</sup>。理论计算光谱清楚地展现了 $(\text{XeRb})^+$ 的跃迁有一个主峰在 165 nm,并具有向短波方向扩散的准连续光谱结构。而对 $(\text{KrRb})^+$ 的计算结果给出了一个类似的中心在 135 nm 的准连续谱带。这些结果与实验观察到的结果非常一致。

比较图2(a)和(b)与图3(a)和(b)可以看到,观察到的164 nm和133 nm的发射带可以分别标识为 $(XeRb)^+$ 和 $(KrRb)^+$ 离子准分子的 $2^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 跃迁。另外,从计算的结果还可以看到,图2给出的实验观察到的荧光光谱中,应该包括从 $2^1\Sigma^+$ 的很多振动能级的跃迁,这是由于电子束的非选择性激发的结果。出现在图1(a)中的153~160 nm之间以及图1(b)中的122~130 nm范围的弱连续区,可能贡献于 $(XeRb)^+$ 和 $(KrRb)^+$ 上能级的较高振动态到基态的长核间距范围的跃迁。

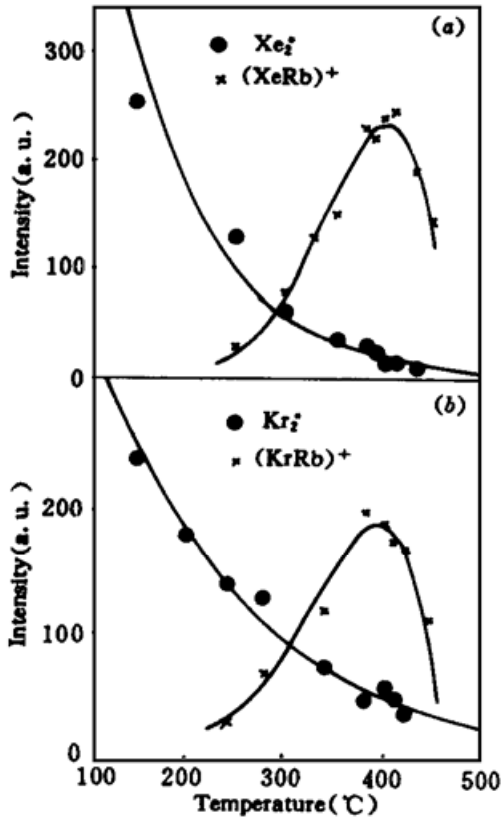


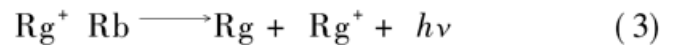
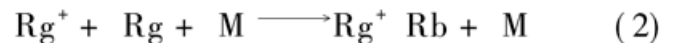
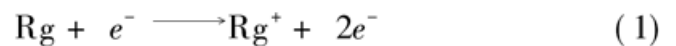
图4 观察到的(a)  $(XeRb)^+$ 和(b)  $(KrRb)^+$ 准分子荧光发射的温度依赖性

Fig. 4 Observed temperature dependence of the fluorescences of (a)  $(XeRb)^+$  and (b)  $(KrRb)^+$  ionic quasi-excimers

实验中,在300~430°C的温度范围内(对应Rb的饱和蒸气压为0.133~2.66 kPa)观察了 $(XeRb)^+$ 的164 nm和 $(KrRb)^+$ 的133 nm发射强度的温度依赖性,其结果如图4所示。在较低的温度范围内,没有出现离子准分子的发射。 $(XeRb)^+$ 和 $(KrRb)^+$ 的准分子荧光强度的最大值分别出现在温度400°C和380°C时,这分别对应于大约1.33 kPa和1.064 kPa的Rb蒸气压。Rb密度的继续增加使稀有气体/Rb蒸气的辐射吸收增加,造成VUV荧光强度随温度的继续增加而减小。

从图4的结果也能看到,实验中产生了较高的离子准分子上能级粒子数布居,这能被下述事实所定性支持,即所观察到的 $(XeRb)^+$ 和 $(KrRb)^+$ 离子准分子荧光强度可以与在相同泵浦条件下得到的非加热池中的 $Xe_2^+$ 和 $Kr_2^+$ 准分子的荧光强度相比较。

$(XeRb)^+$ 和 $(KrRb)^+$ 离子准分子形成和辐射弛豫的主要动力学过程如下:



其中,Rg是稀有气体Xe或Kr,M是稀有气体或碱金属原子。离子准分子的形成过程(2)式被认为是比对应的稀有气体-卤素或稀有气体-氧原子体系中的类似反应更加有效。这个推测是根据稀有气体离子和卤素原子的电子结构的一致性,而卤素原子与碱金属的反应是相当迅速的。这种分析也被最近的关于稀有气体-碱金属分子离子的电子态的*ab initio*计算所支持。

稀有气体离子分子 $Rg_2^+$ 与碱金属原子的反应, $Rg_2^+ + A \longrightarrow Rg^+ A + Rg$ ,这是一个类似于在碱金属原子和卤素之间的“harpoon”反应。它的几率非常小,这是因为 $Rg^+ A$ 分子的势阱深度小于 $Rg_2^+$ 分子的阱深的缘故<sup>[11,17]</sup>。

对于 $(NeNa)^+$ 和 $(XeCs)^+$ 离子准分子的三体形成(类似式(2))速率常数,其数值是在 $5 \times 10^{-28} \sim 5 \times 10^{-29} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$ 的范围之间,这个估算见Basov等人的文章<sup>[12,18]</sup>。对于 $(RgRb)^+$ 的形成速率常数,至今未见报道,但如果我们假设其值取在上述范围的下限,这将得到一个在当前实验条件下的 $10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 的 $(RgRb)^+$ 离子形成速率。这个数值可以进一步通过增加稀有气体压力和电子束的泵浦能量而增加。因此,这种高效率短波长的稀有气体-碱金属体系离子准

分子激光非常有希望利用大电流高能电子束泵浦来实现。

### 参 考 文 献

- 1 R. Sauerbrey, H. Langhoff. Excimer ions as possible candidates for VUV and XUV lasers. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1985, **QE-21**: 179
- 2 N. G. Basov, M. G. Voitik, V. S. Zuev *et al.*. Feasibility of stimulated emission of radiation from ionic heteronuclear molecules. I. Spectroscopy. *Soviet J. Quant. Electr.*, 1985, **15**: 1455
- 3 F. Steigerwald, F. Emmert, H. Langhoff *et al.*. Observation of an ionic excimer state in CsF<sup>+</sup>. *Opt. Commun.*, 1985, **56**: 240
- 4 F. Steigerwald, H. Langhoff, W. Hammer. Observation of ionic excimer states in the alkali halides. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 7376
- 5 S. Kubodera, L. Frey, P. J. Wisoff *et al.*. Emission from ionic cesium fluoride excimers excited by a laser-produced plasma. *Opt. Lett.*, 1988, **13**: 446
- 6 J. Fiedler, L. Frey, F. Steigerwald *et al.*. VUV-transitions in ionic rare-gas alkali molecules. *Z. Phys. D*, 1989, **11**: 141
- 7 P. Millar, T. Petersen, G. Warwar *et al.*. Neutral and ionic excimer molecules produced by reactive kinetics in a laser-produced plasma. *Opt. Lett.*, 1989, **14**: 171
- 8 K. Petkau, J. W. Hammer, G. Herre *et al.*. Vacuum ultraviolet emission spectra of the helium and neon alkali ions in the range between 60~ 80 nm. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**: 7769
- 9 D. Xing, K. Ueda, H. Takuma. Vacuum ultraviolet transitions from rare-gas alkali metal ionic excimers (XeRb)<sup>+</sup> and (KrRb)<sup>+</sup> by electron beam excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**: 1028
- 10 D. Xing, K. Ueda, H. Takuma. Electronic states of the ionic rubidium fluoride excimer. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **163**: 193
- 11 D. Xing, K. Ueda, H. Takuma. A study on the VUV and XUV emissions from ionic rare-gas-lithium and -sodium molecules by *ab initio* calculation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: 3533
- 12 N. G. Basov, M. G. Voitik, V. S. Zuev *et al.*. Efficiency of rare-gas-alkali ionic molecules in stimulated emission of ultraviolet and far ultraviolet radiation. *Soviet J. Quant. Electr.*, 1987, **17**: 106
- 13 D. Xing, K. Ueda, Qi Zhang *et al.*. Na2c<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> → a<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> bound-free emission by electron beam excitation. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**: 917
- 14 D. Xing, K. Ueda, H. Takuma. Electron beam excitation of cesium fluoride ionic excimer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: L1012
- 15 A. N. Nesmeyanov. Vapour pressure of the elements. New York: Academic, 1963, 457
- 16 R. B. Bernstein, R. D. Levine. Role of energy in reactive molecular scattering: an information-theoretic approach. *Adv. At. Mol. Phys.*, 1975, **11**: 215
- 17 K. Ueda, D. Xing, H. Takuma. Spectroscopic studies on ionic excimers excited by electron beam. *Rev. Laser Engineer.*, 1991, **19**: 468
- 18 N. G. Basov, M. G. Voitik, V. S. Zuev *et al.*. Feasibility of stimulated emission of radiation from ionic heteronuclear molecules. II. Kinetics. *Soviet J. Quant. Electr.*, 1985, **15**: 1461

## Vacuum-ultraviolet Emissions from Rare-gas Alkali Ionic Excimers (XeRb)<sup>+</sup> and (KrRb)<sup>+</sup> by e-beam Excitation

Xing Da

(Laser Life Science Institute, South China Normal University, Guangzhou 510631)

**Abstract** A gas mixture of xenon or krypton with a hot vapor of rubidium was excited to obtain a diffuse emission band centered at 164 nm from (XeRb)<sup>+</sup> and 133 nm from (KrRb)<sup>+</sup> molecular ions. The observed emission bands are assigned to the transitions of (XeRb)<sup>+</sup> and (KrRb)<sup>+</sup>, respectively.

**Key words** vacuum-ultraviolet emissions, ionic excimer, e-beam excitation