

HCl+ Xe 掺杂 CO 矩阵晶体中 Xe⁺ Cl⁻ 电子态跃迁*

盛新志 刘逢梅 胡孝勇 赵景山 马祖光

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要 报道 HCl+ Xe 掺杂 CO 矩阵晶体中, 在 308 nm 激光的激发下, 首次观测到准分子 Xe⁺ Cl⁻

的特征辐射荧光谱。双光子诱导电荷转移合作吸收反应: $\text{Xe} + \text{HCl} + 2h\nu \rightarrow \text{Xe}^+ (\text{HCl})^-$ 中, 双光子吸收截面大于 $5 \times 10^{-42} \text{ cm}^4 \text{ s}^{[6]}$ 。

关键词 固态, 准分子激光, 一氧化碳。

1 引 言

在新近出现的固态稀有气体卤化物准分子激光器中, 能消除碰撞对激光上能态的淬灭效应和卤素腐蚀作用, 可得到宽带可调谐激光, 且准分子数密度比气相时高出 4~ 5 个数量级, 增益系数很高^[1], 将对稀有气体卤化物准分子激光器性能有很大改进。Apkarian 等人先后在 Ar、Xe 等稀有气体晶体矩阵中, 观测到 Xe⁺ Cl⁻ 的电子态跃迁, 进而实现了激光作用^[2]。掺杂在晶体矩阵中的 HCl+ Xe 的混合物受激光辐照, 发生双光子诱导电荷转移合作吸收反应^[2, 3]。理论分析表明, 在稀有气体矩阵中, 所以能发生双光子诱导电荷转移合作吸收反应, 产生稀有气体卤化物准分子, 是由于反应前 HCl/Xe 体系的偶极矩, 比反应生成物 Xe⁺ (HCl)⁻ 的小很多^[5]。与使用非极性的稀有气体作矩阵隔离材料相比, 若使用极性分子作矩阵材料隔离 HCl/Xe 掺杂物, 因极性分子对 Xe⁺ (HCl)⁻ 和对 HCl 分子的偶极矩产生的作用不同, 使得它们之间偶极矩差进一步增大, 从而增加双光子诱导电荷转移合作吸收反应截面, 提高对固态准分子激光上能级的激发效率。本文采用 CO 气体作矩阵隔离气体, 低温隔离 HCl+ Xe, 首次观测到 Xe⁺ Cl⁻ 的特征荧光谱。目的是寻找新的固态准分子激光介质, 掌握各项反应速率常数, 为研制新型固态稀有气体卤化物准分子激光器提供必要的实验数据。

2 实 验

实验装置如图 1 所示, 掺杂 HCl+ Xe 的 CO 矩阵晶体样品, 是用矩阵隔离技术在 G-M 制冷机(国产 C50W 型)冷头蓝宝石基片 S 上沉积成的。最低温度可达 14 K, 冷头上的温度是

* 国家自然科学基金资助。

收稿日期: 1996 年 1 月 14 日; 收到修改稿日期: 1996 年 5 月 2 日

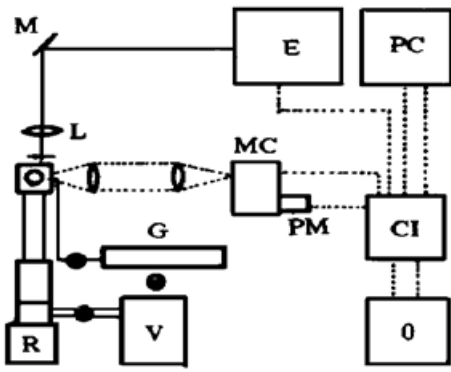


Fig. 1 Experimental diagram: E-XeCl (308nm) excimer, M-Mirror, L-focusing lens, S-substrate, T-telescope, MC-monochromator, PM-photomultiplier, CI-boxcar and computer interface, PC-computer, O-oscilloscope, R-refrigeration system, G-gas manifold, V-vacuum system

用氢蒸汽压表测量的; 冷冻室的石英观测窗都是用“O”形圈密封, 并由真空机组(国产 JK-150 型)维持真空; 使用两个电离规监测真空度, 一个测量冷冻室, 一个测量泵组抽气口。在开动制冷机组之前, 冷冻室真空度要达到 6.7×10^{-4} Pa, 制冷开始后, 可达 1.3×10^{-4} Pa。

预先配制好的(HCl+ Xe)/CO 混合气体, 存放在玻璃储气瓶 G 中, 通过针阀和特制的针形喷口, 沉积于镶嵌在冷头上的蓝宝石基片上, 制成晶体样品。喷口距基片 2 cm, 与基片表面法线成 45° 角; 在本实验中, 蓝宝石基片厚 3 mm, 喷口直径 1 mm。本实验采用沉积温度为 14 K, 脉冲频率在 0.1 Hz, 脉冲量约为 $0.08 \text{ Pa m/pulse}^*$ 。实验使用的 Xe 纯度优于 99.99%, CO 优于 99.99%, HCl 优于 99%。

用 XeCl 准分子激光器(德国 Lambda Physik EMG201MSC)作泵浦源, 在输出光波长 308 nm、重复频率 5 Hz 条件下, 每个脉冲能量为 140 mJ(FWHM = 25 ns)。光束用两个光栏定形: 一个聚焦透镜, 一个介质膜反射镜。在激发光束的垂直方向接收荧光信号(用一石英透镜组聚光), 使用光纤传输到单色仪(美国 Spex 1870 0.25m)的接收狭缝上; 单色仪的输出光信号经光电倍增管放大, 输入信号平均器 Boxcar(美国 EG&G PAR Model 162), 使用光触发 Boxcar; 最后将信号输入到数据采集系统(美国 HP2250A-2197D)中。整个系统由一台微机(PC/XT)控制, 并进行数据记录、分析; 用示波器(美国 Tek7834)进行观察。使用单色仪扫描, 记录荧光谱。将单色仪固定在荧光峰值处, 记录荧光强度随泵浦光的变化关系。

3 结果与讨论

图 2 为 HCl/Xe 掺杂 CO 低温矩阵晶体的样品照片。使用针孔喷气, 沉积的晶体厚薄不均, 薄处透光强, 照片中心暗斑处晶体厚。实验发现, 用(308 nm)激光辐照样品, 出现明亮可见的黄色辐射。该辐射带中心波长为 573 nm, 随着辐照时间增加, 荧光强度增强。为排除气体杂质影响, 分别对纯 CO 固态样品、Xe 掺杂 CO 固态样品、HCl 掺杂 CO 固态样品, 进行了同样的(308 nm)激光辐照, 均没有观察到该荧光出现。荧光谱不随辐照光强度、冷冻温度(14 K ~ 30 K)、样品中掺杂比($[\text{HCl}/\text{Xe}] \cdot \text{CO} = 1 \cdot 50 \sim 1 \cdot 1000$)而变化。图 3 是记录的荧光谱。图 4 是该荧光强度随辐照时间的变化关系。在初始时刻(2 min), 荧光强度随辐照强度增强的对数关系曲线, 斜率为 1.84。实验结果表明, 在固态(HCl+ Xe)/CO 体系中, 发生了光化学反应, 产生了稀



Fig. 2 The photo of crystalline CO with Xe and HCl

* 气体在全玻璃系统中配制与混合; 配好的混合气体, 至少要放置 16 h, 使之混合均匀。当要更换卤素气体时, 至少要对全系统进行 2~3 次纯化处理。

有气体卤化物准分子分子。要产生稀有气体卤化物准分子分子,首先要对其中掺杂的 HCl 解离。HCl 的解离能为 4.4 eV,在此解离态之下,不存在别的电子态^[5]。实验中所用的 308 nm 激发光,比 HCl 的解离能量阈值低,因此,在实验所用的激发光波长区域,单光子不可能解离 HCl。双光子能量虽足以解离 HCl,但由于无中间增强电子态,故双光子吸收过程也是很弱;在气体实验中^[4],该双光子吸收截面小于 $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ 。但在固态中,观测到的 $Xe_2^+ Cl^-$ 荧光辐射较强,HCl 的解离效率很高。只有用双光子合作吸收解离反应,才能解释 HCl 的高效率解离^[4]。

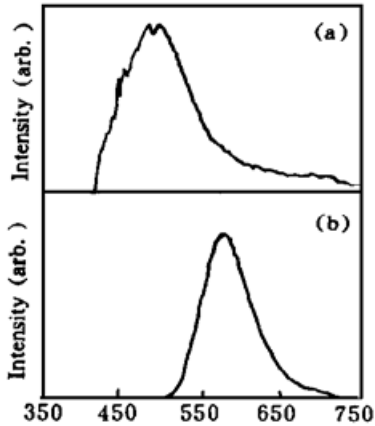


Fig. 3 The emission spectra of $Xe_2^+ Cl^-$ excited by 308 nm in (a) gas phase^[2](b) solid CO

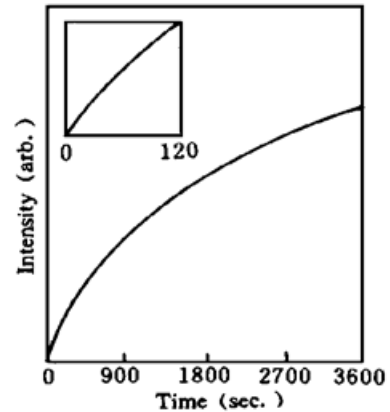


Fig. 4 Growth of the 573 nm emission intensity in $Xe \cdot HCl \cdot CO (1 \cdot 4 \cdot 100)$ solid at 14K as function of irradiation time, The (308 nm) laser fluence is 3.8 mJ/cm^2 . Inset shows an expansion of the signals during the first 2 min of irradiation

对荧光强度增长曲线,做简单的动力学分析,即可得出在 HCl/Xe 掺杂 CO 晶体矩阵中双光子跃迁截面。实验中测得荧光强度随辐照强度关系,在辐照初始时刻(2 min),近似为二次方关系,这时,可以认为激发光以双光子反应为主。可以忽略激发光单光子激发 Cl/Xe 反应,即假设晶体中 Cl 原子浓度很小。双光子跃迁速率^[4]:

$$\Gamma = \alpha I_{\text{exc}}^2 \quad (5)$$

这里 $I_{\text{exc}} (\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ 是激发光子通量, $\alpha (\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ 为双光子跃迁截面。荧光信号强度,标志着形成三原子准分子的速率,也是双光子反应速率。将荧光信号用荧光光子能量 $h\nu$ 换算,时间轴换成辐射时间($t = f \times \Delta t$, Δt 为激光脉冲长度, f 为脉冲频率),则相应增长曲线的初始斜率为双光子反应速率。代入上式计算可得: $\alpha = 5 \times 10^{-42} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ 。由于计算中没有考虑笼蔽效应及 Cl 原子扩散效应,所得 α 值是双光子反应截面的下限。可见,在固态(HCl+ Cl)/CO 体系中的双光子反应截面,略高于 Apkarian 等人在 HCl/Xe 矩阵晶体中测得的双光子反应截面 $1 \times 10^{-42} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ ^[7]值,因而对准分子激光上能态的激发效率较高。但因低温沉积 CO 易形成多晶,实验制出的(HCl+ Xe)/CO 矩阵晶体是多晶体,透明性能尚不好,光学性能较差,要获得作激光介质使用的(HCl+ Xe)/CO 矩阵晶体,还需要在工艺上不断摸索。

结 论 作者首次在掺杂 HCl+ Xe 的极性分子气体 CO 矩阵晶体中,观测到 $Xe_2^+ Cl^-$ 的电子态跃迁,573 nm 是本实验中观测到的唯一辐射带。在掺杂 HCl+ Xe 的极性分子 CO 矩阵晶体中,双光子诱导电荷转移合作吸收是一个高效过程,双光子吸收截面大于 $5 \times 10^{-42} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ 。

s, 该值高于 Xe 矩阵晶体中相应的反应截面, 表明用(HCl+ XI)/CO 矩阵晶体做激光介质, 效率将较高, 是固态稀有气体卤化物准分子激光器理想的介质材料。

参 考 文 献

- [1] 盛新志, 刘逢梅, 胡孝勇等, 固态稀有气体卤化物准分子激光器. 激光与光电子学进展, 1995, 7(增刊): 64~ 65
- [2] V. A. Apkarian, M. E. Fajardo, L. Wiedeman *et al.*, Condensed phase exciplex lasers. *U.S. Patent*, 1992, US005124625A,
A. V. Danilychev, V. A. Apkarian, Atomic Oxygen in crystalline Kr and Xe. II Adiabatic Potential Energy Surface. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**(8): 5556~ 5560
- [3] R. Amlimi, V. A. Apkarian, R. B. Gerber, Effect of pressure on molecular photodissociation in matrices: molecular dynamics simulations of Cl₂ in Xe. *J. Chem. Phys.*, 1992, **98**(1): 331~ 337
F. Okado, V. A. Apkarian, Electronic relaxation of in gaseous and supercritical fluid xenon. *J. Chem. Phys.*, 1990, **94**(1): 133~ 139
C. K. Rhodes, H. Egger, H. Pummer, Excimer lasers-1982. *New York, U.S. American Institute of Physics*, 1983: 230~ 237
- [4] I. Last, T. F. George, Cooperative absorption-induced charged transfer in a solid. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **177**(3): 315~ 317
- [5] L. Wiedeman, M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, Electronic Relaxation of in solid and liquid Xenon. *J. Chem. Phys.*, 1988, **92**(2): 342~ 346
- [6] 利文森著, 滕家焯译, 非线性激光光谱学导论. 北京, 宇航出版社, 1988: 8
- [7] M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, Stimulated radiative dissociation and gain measurements of in solid Xenon. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **134**(1): 51~ 54

Electronic Relaxation of the Exciplex in HCl+ Xe Doped Crystalline CO

Sheng Xinzi Liu Fengmei Hu Xiaoyong Zhao Jingshan Ma Zuguang
(*Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

(Received 14 January 1996; revised 2 May 1996)

Abstract The emission spectrum of Xe⁺ Cl⁻ in HCl+ Xe doped crystalline CO, excited by 308 nm laser, are firstly observed. The cooperative charge transfer absorptions: Xe+ HCl+ 2hν → ^α[HCl/Xe]^{*} is demonstrated, and the four-body, two photon absorption cross section at 308 nm is ≥ 5 × 10⁻⁴² cm⁴ s.

Key words solid phase, excimer, CO.