

电子和 Ar_2^+ 分子离子的三体离解复合

解笑湘 白吉玲 孙玉亮 沙国河 张存浩

(中国科学院大连化物所)

提要: 本文用测量电离的 Ar 气电导率的方法, 在几个大气压和电子平均能量约 2.8 电子伏的条件下, 研究了当 $5.0 \times 10^{-18} \leq E/N \leq 1.76 \times 10^{-17}$ 伏·厘米³ 时电子和 Ar_2^+ 分子离子的离解复合过程。结果表明, 有效复合速率常数的变化从 3.79×10^{-7} 厘米³/秒到 1.23×10^{-7} 厘米³/秒, 由此计算, 得到了二体离解复合速率常数 $\alpha_2 = (5 \pm 2) \times 10^{-8}$ 厘米³/秒, 三体复合反应速率常数 $k_p = (2.44 \pm 1.40) \times 10^{-27}$ 厘米⁶/秒。三体过程的贡献比二体过程约高一个数量级。

Three-body dissociative recombination of Ar_2^+ molecular ions and electrons

Xie Xiaoxiang, Bai Jiling, Sun Yuliang, Sha Guohe, Zhang Cunhao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

Abstract: The dissociative recombination process of Ar_2^+ molecular ions with electrons has been studied at a pressure of several atmospheres and mean electron energy of about 2.8 eV over a range of $5.0 \times 10^{-18} \leq E/N \leq 1.76 \times 10^{-17}$ v·cm³ by measuring the conductivity of an ionized Ar gas. The results show that the effective rate constant varies from 3.79×10^{-7} cm³/sec to 1.23×10^{-7} cm³/sec, from which it is calculated that the 2-body dissociative recombination rate constant $\alpha_2 = (5 \pm 2) \times 10^{-8}$ cm³/sec and the 3-body recombination rate constant $k_p = (2.44 \pm 1.40) \times 10^{-27}$ cm⁶/sec. The contribution of the 3-body process is actually an order of magnitude larger than the 2-body process.

一、引言

在研究电子束泵浦或电子束控制放电的惰性气体卤化物准分子激光器的过程中, Lorentz 等人^[1]指出, 高能电子在惰性气体中的能量沉积主要是产生原子离子。例如在 Ar 中, 约有 78% 的沉积能量用于电离 Ar 原子。当激发程度很高时, 受激原子的主要来源是电子和离子的复合。因此, 研究电子和

惰性气体离子的复合对于了解准分子激光器的动力学过程是很有意义的。

过去人们已用微波放电余辉^[2~6]和激波管^[7]等方法测定了电子和 Ar_2^+ 分子离子的离解复合速率常数。但实验测量都是在几十托的条件下进行的。本文用脉冲半宽为 8 毫微秒的高能电子束(100 千电子伏), 使纯 Ar 气电离, 利用测定电离气体电导率的方法, 在 1~4 大气压的范围内, 得到了室温下电子和

收稿日期: 1981 年 9 月 18 日。

Ar₂⁺ 分子离子的有效复合速率常数。其结果更接近于准分子激光器的真实运转条件，因而对阐明准分子激光器的机理是十分有用的。

二、实验装置

实验装置由毫微秒电子束发生器和电导率测试系统组成。毫微秒电子束发生器已有详细报导^[8]，在此不再赘述。测量电离气体电导率的装置如图 1 所示。在测量室中，用直径为 3.6 厘米的铝箔作阴极，铝阳极直径 4 厘米，阳极边缘为圆弧形。用聚四氟乙烯法兰把阳极与测量室壁绝缘。在阳极上同轴并联 10 个 0.01 微法的电容，直流电源经 R₂ 对电容充电，使阳极加上正的偏置电压，R₂ 的阻值为 30 千欧。电子束穿过直径 6 毫米的铝箔窗口，进入由阳极和铝箔组成的电场中，使其中的 Ar 气电离。气体电离引起电容放电，电子因复合而损耗，引起放电电流衰减。因为放电的电量与贮存在电容中的电量相比可以忽略，所以电容器的充电电压可以认为是恒定的。从 R₁ 上取出的电流信号，送到 Tektronix 466 型记忆示波器监测，R₁ 的阻值为 25 欧。根据实测，整个测试回路的响应时间约为几个毫微秒，估计回路的电感小于 200 毫微亨。

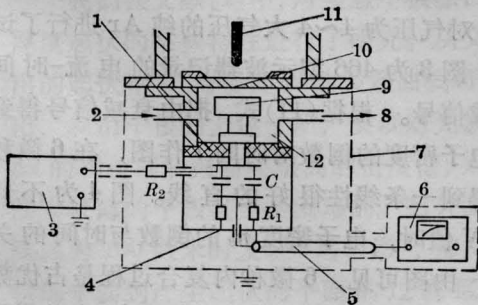


图 1 电导率测试装置示意图

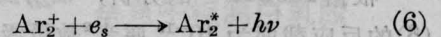
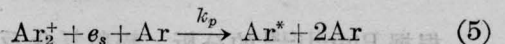
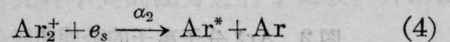
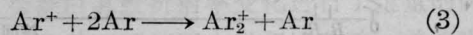
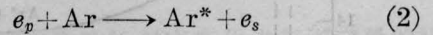
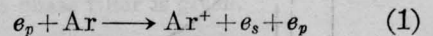
- 1—聚四氟乙烯法兰； 2—进气； 3—直流电源；
4—铜屏蔽筒； 5—同轴电缆； 6—示波器； 7—屏蔽网； 8—抽气； 9—铝阳极； 10—铝阴极；
11—电子枪阴极； 12—测量室

为使测量波形不受电磁干扰，测试回路采用双层屏蔽，466 型示波器则置于双层金属网的屏蔽室中。信号从测量室引出后，用 SYV-50 欧的同轴电缆线连到示波器，此电缆外还必须再加一层屏蔽网，在电子束发生器一端单点接地。直流电源的输入端以及电源和电容器之间均用滤波器滤波。实验中还发现，提高偏置电容 C 的容量对抑制电子束引起的振荡十分有效，我们采用的电容值一般为 0.1~0.14 微法。

实验使用抚顺氧气厂生产的纯 Ar 气，纯度为 99.99%。其中杂质的含量为 H₂<1ppm, O₂<2ppm, N₂<10ppm, 总含碳量 <2ppm, H₂O<3ppm。Ar 气不经纯化直接使用。进气系统和测量室的真空度达 5×10⁻² 托。实验前先用 Ar 气对系统进行反复充气-抽气，使残留气减至最小。

三、实验原理

在大气压条件下，电子和 Ar 原子的非弹性碰撞，产生如下过程

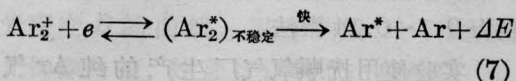


其中 e_p 和 e_s 分别表示一次电子和二次电子，Ar* 表示 Ar 的电子激发态，α₂ 和 k_p 分别为电子-Ar₂⁺ 二体离解复合速率常数和三体复合速率常数。

根据 Conway^[9] 的工作，Ar⁺ 和 Ar 原子的三体复合速率常数为 2×10⁻³¹ 厘米⁶/秒。因系三体复合反应，Ar⁺ 的寿命与气压 P² 成反比。Ewing^[10] 指出，在 1 大气压下，Ar⁺ 转变为 Ar₂⁺ 所需要的时间为 12 毫微秒。因此，在高气压下(大于 1 大气压)，Ar⁺

转变为 Ar_2^+ 的过程非常快。电子和高密度 Ar 碰撞, 其正离子主要以 Ar_2^+ 分子离子的形式存在。

电子和 Ar_2^+ 分子离子的复合首先要经过一个中间态 Ar_2^* 。如图 2 所示, Ar_2^* 态的排斥曲线与 Ar_2^+ 分子离子的势阱最低点附近交叉^[11, 63]。因此, Ar_2^+ 与电子复合生成的 Ar_2^* 寿命很短, 很快离解成 Ar 原子, 可用下式表示



式中 ΔE 为动能。 Ar_2^* 的离解是一个很快的过程。

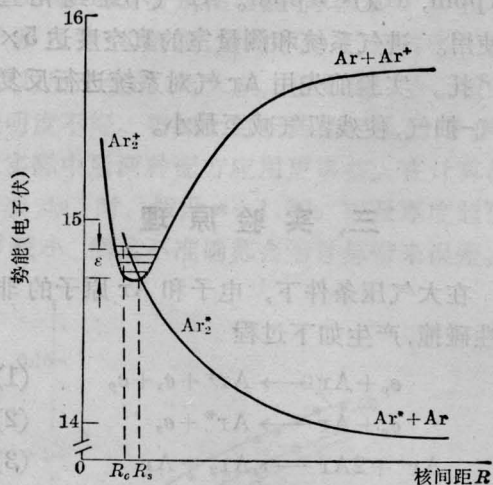


图 2 Ar_2^+ 分子离子的势能曲线

根据 Biondi^[12] 的分析, 辐射复合反应 (6) 的反应截面为 10^{-19} 厘米² 数量级, 比离解复合截面小 3 个数量级。因此, 辐射复合对电子损耗的影响可以忽略。此外, 电子在电场中的扩散也是电子损耗的主要机理。如果同时考虑电子复合和扩散这两种过程, 电子密度 n_e 的变化满足以下方程:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -\alpha_2 n_+ n_e - k_p n_{Ar} n_+ n_e + D_a \nabla^2 n_e \quad (8)$$

其中 n_+ 和 n_{Ar} 分别是 Ar_2^+ 分子离子和 Ar 原子的密度, D_a 为电子的扩散系数。根据

扩散理论得知^[13], 扩散系数 D_a 与气压成反比, 与电极直径和间距也有关。在我们的实验条件下。实验结果将证明在一定的时间内, 是可以忽略扩散的影响。

忽略电子的扩散, 在等离子体的条件下, $n_e \approx n_+$, (8) 式可简化为

$$\frac{dn_e}{dt} = -\alpha_{\text{有效}} n_e^2 \quad (9)$$

其中 $\alpha_{\text{有效}} = \alpha_2 + k_p n_{Ar}$ (10)

解方程 (9), 得

$$\frac{1}{n_e} = \frac{1}{n_{e0}} + \alpha_{\text{有效}} t \quad (11)$$

式中 n_{e0} 为初始电子密度。

从 (11) 式可知, 电子密度的倒数与时间为线性关系。在电极间放电时, 放电电流 I 为

$$I = n_e q v_d S \quad (12)$$

式中 q 为电子电荷, $q = 1.602 \times 10^{-19}$ 库仑。 v_d 为电子在电场中的漂移速度。 S 为电极面积。由 (11) 和 (12) 式通过观察测试回路中电流的衰减, 就可以得到电子- Ar_2^+ 的有效复合速率常数。

四、实验结果

整个实验过程中, 电子束峰值电流固定在 0.8 安培左右, 电极间距分别为 7.2 毫米和 5.7 毫米。在 400~1000 伏的偏置电压下, 对气压为 1~4 大气压的纯 Ar 进行了试验。图 3 为 466 型示波器记录的电流-时间衰减信号。根据 (11) 式, 把由衰减信号得到的电子密度的倒数对时间 t 作图, 在 6 微秒内得到一条线性很好的直线。图 4 为不同 E/N 值时, 电子密度 n_e 的倒数与时间的关系。由图可见, 6 微秒内复合过程是占优势的。6 微秒后, n_e 比直线要求值小, 这说明了电子扩散损耗对信号的衰减产生了影响, 且 E/N 值越低, 扩散影响越大。因此, 处理数据时, 我们只取直线部分。

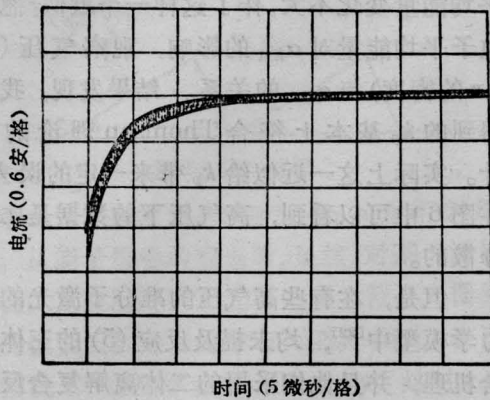


图3 电流衰减信号
 $E/N = 0.88 \times 10^{-17}$ 伏·厘米²
 $\alpha_{\text{有效}} = 2.11 \times 10^{-7}$ 厘米³/秒

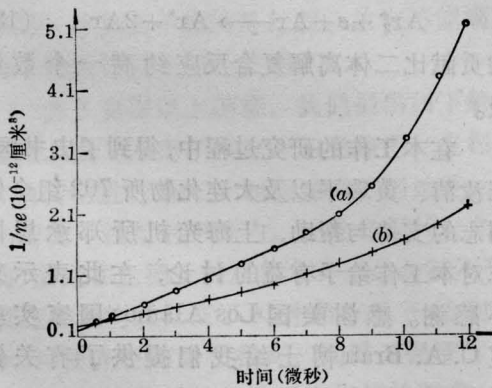


图4 电子密度 n_e 与时间 t 的关系
 (a) — $E/N = 0.88 \times 10^{-17}$ 伏·厘米²;
 (b) — $E/N = 1.76 \times 10^{-17}$ 伏·厘米²

由于铝阴极在 Ar 气中的阴极位降为 100 伏^[13]，用这一数据对所加偏置电压进行修正。我们取有效放电区的直径为 3.6 厘米，采用 Colli 等人^[14]的电子在纯 Ar 中的漂移速度，由此得到在 5.0×10^{-18} 伏·厘米² $\leq E/N \leq 1.76 \times 10^{-17}$ 伏·厘米² 的范围内， $\alpha_{\text{有效}}$ 值在 3.79×10^{-7} 厘米³/秒到 1.23×10^{-7} 厘米³/秒之间。

根据 Sze 等人^[15]用 Boltzmann 代码^[16]计算的在纯 Ar 体系中不同 E/N 值下的电子平均能量的结果(如图 5 所示)，在我们的条实验条件下，电子平均能量为 (2.8 ± 0.4) 电子伏。(因有效电极面积带来的误差的分析详见附录)。

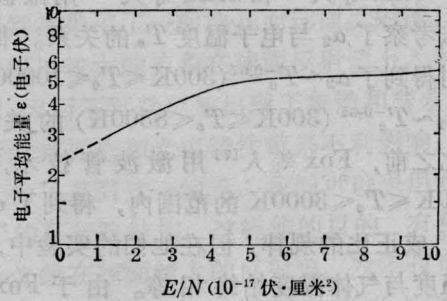


图5 电子平均能量与 E/N 值的关系

为了考察 $\alpha_{\text{有效}}$ 与气压的关系，根据 (10) 式，我们把 $\alpha_{\text{有效}}$ 值对 n_{Ar} 作图，得到了图 6 的关系。在一定的误差范围内， $\alpha_{\text{有效}}$ 与 n_{Ar} 成正比。直线的斜率 $k_p = (2.44 \pm 1.40) \times 10^{-27}$ 厘米⁶/秒，直线与纵座标的交点为 $\alpha_2 = (5 \pm 2) \times 10^{-8}$ 厘米³/秒。

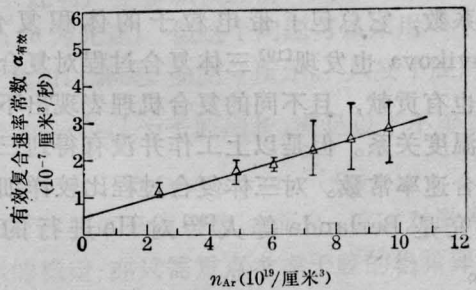


图6 不同 n_{Ar} 下的 $\alpha_{\text{有效}}$ 值

五、讨论与结论

文献中报导过一些研究电子-Ar₂⁺ 离解复合反应的工作。Biondi 等人^[2]用微波放电法测定了室温下的 $\alpha_2 = 3 \times 10^{-7}$ 厘米³/秒。尔后，Biondi^[4]和 Redfield 等人^[3]也用同样的方法，测定了 α_2 分别为 8.8×10^{-7} 厘米³/秒和 1.1×10^{-6} 厘米³/秒，在他们的实验中，Ar 气的压力分别为 14 托和 20~30 托。Oskam 等人^[5]的微波放电法中，确定了电子的平均能量为 0.04 电子伏，在气压 9~35 托范围内，得到 $\alpha_2 = 6.7 \times 10^{-7}$ 厘米³/秒。但是以上工作都没有考察电子平均能量对 α_2 的影响。

Mehr 等人^[6]和 Shiu 等人^[7]用微波放电法考察了 α_2 与电子温度 T_e 的关系。他们分别得到了 $\alpha_2 \sim T_e^{-0.67}$ ($300\text{K} \leq T_e \leq 10000\text{K}$) 和 $\alpha_2 \sim T_e^{-0.61}$ ($300\text{K} \leq T_e \leq 8500\text{K}$) 的关系。在此之前, Fox 等人^[7]用激波管技术,在 $1000\text{K} \leq T_e \leq 3000\text{K}$ 的范围内,得到了 α 与 $T_e^{-1.5}$ 成正比的规律,但在他们的实验中,电子温度与气体温度始终相等。由于 Fox 等人的工作涉及到气温的变化,详细分析参见文献^[12]。

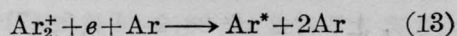
电子- Ar_2^+ 的三体复合反应的研究比较少。但是人们在研究高密度的等离子体过程中,发现其中的复合过程比较复杂。如 1973 年, Lukac 等人^[18]在研究 Ar 的稳定放电等离子体中的复合过程时指出,他们测量到的复合系数实际上是一个有效复合系数,它总包了带电粒子的体积复合。Novikova 也发现^[19]三体复合过程对复合系数也有贡献,且不同的复合机理表现出不同的温度关系。但是以上工作并没有得到三体复合速率常数。对三体复合过程比较详细的研究是 Berlande 等人^[20]对 He 进行的实验。

在图 2 中,我们把 Ar_2^+ 的基态势能曲线与 Ar_2^+ 的排斥曲线的交叉点 R_s 称为 Ar_2^+ 的稳定点,而 R_c 是 Ar_2^+ 捕获能量为 ϵ 的电子的位置。当电子能量 ϵ 提高时,电子捕获点 R_c 远离稳定点 R_s ,使 Ar_2^+ 的稳定时间增加,降低 Ar_2^+ 的离解几率。因此二体离解复合速率常数随电子平均能量的提高而减小。如果把 Shiu 等人^[7]的结果外推到 2.8 电子伏,那么在气压为几十托的条件下, $\alpha_2 \approx 5.2 \times 10^{-8}$ 厘米³/秒。这一数值与 $\alpha_{\text{有效}}$ 外推到低气压下的 α_2 值十分接近。 $\alpha_{\text{有效}}$ 比 α_2 几乎大一个数量级的原因在于有高密度的 Ar 参与的三体复合反应在起主要作用。

根据修正的 Thomson 三体复合理论^[21],电子-离子的三体复合反应速率常数为 $k_p \sim 10^{-26}$ 厘米⁶/秒。考虑到我们的实验中电子

平均能量变化不大,作了这样一个近似:忽略电子平均能量对 $\alpha_{\text{有效}}$ 的影响,观察气压(即 Ar 的密度)与 $\alpha_{\text{有效}}$ 的关系。结果发现,我们得到的 k_p 基本上符合 Thomson 理论的估计。实际上这一近似给 k_p 带来一定的误差,在图 6 中可以看到,高气压下的数据是比较分散的。

但是,在有些高压的准分子激光的动力学模型中^[22],均未提及反应(5)的三体复合机理,并且他们采用的二体离解复合反应速率常数均为微波放电法测得的结果。我们的实验表明,在高压和高电子平均能量的条件下,三体复合反应



的贡献比二体离解复合反应约高一个数量级。

在本工作的研究过程中,得到了史书国、汪汝清、黄瑞平以及大连化物所 702 组全体同志的支持与帮助,上海光机所郑承恩同志对本工作给予有益的讨论,在此表示衷心感谢。感谢美国 Los Alamos 国家实验室 C. A. Brau 博士给我们提供了有关资料。

附录: 有效电极面积对 $\alpha_{\text{有效}}$ 影响的分析

在实验数据的处理中,如何选取有效电极面积,这对 $\alpha_{\text{有效}}$ 是有影响的。

根据 Denholm 等人^[23]的工作,能量为 100 千电子伏的电子透过 25 微米的铝箔,透过的电子接近于全漫射。因此虽然电子束窗口直径只有 6 毫米,但可分布到整个阳极表面上。对这个问题,我们在实验上进行了考察。

我们设计了一个双阳极实验装置,如图 7 所示。中部圆形电极直径为 1 厘米,环形电极的外径和形状与单阳极相同。在同样的条件下,分别测量两电极的电流值。实验发现,在第 1 微秒时,两电流值接近相等。由于环形电极的面积比圆形电极大得多,故中心的电子密度比边缘高得多。因此用(12)式计算

n_e , 得到的是阳极面积上的平均电子密度。

由于电子密度分布不均匀, 我们计算 $\alpha_{\text{有效}}$ 值时采用平均电子密度, 这将带来误差, 误差值取决于电子密度的分布。由于此分布未知, 我们可以通过用不同直径的阳极测得的 $\alpha_{\text{有效}}$ 值估计产生的误差。实验结果示于表 I。从表中可以看到, 有效电极直径越小, 电流衰减速率越快, $\alpha_{\text{有效}}$ 值偏高, 但是线性区时间变短。在处理数据时, 线性区时间越长, 扩散带来的误差也越小, $\alpha_{\text{有效}}$ 值比较接近于描述真正的复合过程。

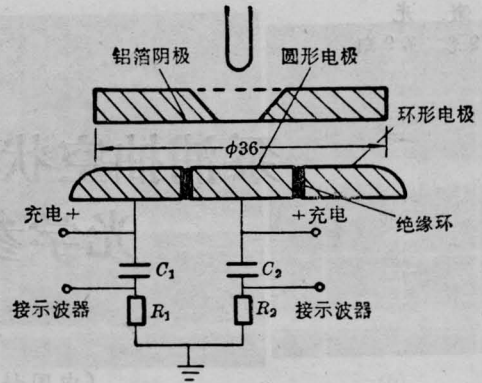


图 7 双阳极装置示意图

表 I 不同有效电极面积的 $\alpha_{\text{有效}}$ 值

有效电极直径 (厘米)	有效面积 (厘米 ²)	线性区时间 (微秒)	电流衰减速率 (1/秒·安)	$\alpha_{\text{有效}}$ (厘米 ³ /秒)	相对误差*
1	0.79	0.5	1.00×10^7	3.74×10^{-7}	77%
2.8	6.15	2	1.05×10^6	3.26×10^{-7}	55%
3.6	10.17	6	4.14×10^5	2.11×10^{-7}	—

* 对本文采用值的相对误差。

参 考 文 献

- [1] D. C. Lozentz *et al.*; AD-778326, 1973.
- [2] M. A. Biondi *et al.*; *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1697.
- [3] A. Redfield *et al.*; *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 874.
- [4] M. A. Biondi; *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1078.
- [5] H. J. Oskam *et al.*; *Phys. Rev.*, 1963, **132**, 1445.
- [6] F. J. Mehr *et al.*; *Phys. Rev.*, 1968, **176**, 322.
- [7] J. H. Fox *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1966, **17**, 161.
- [8] 解笑湘等;《激光》, 1982, **9**, 12.
- [9] D. C. Conway; *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 3070.
- [10] M. L. Stitch; "Laser Handbook", New York, 1979, **3**.
- [11] M. A. Biondi; *Phys. Rev.*, 1963, **129**, 1181.
- [12] C. Bekefi; "Principles of Laser Plasmas", New York, 1976, 125.
- [13] S. C. Brown; "Basic Data of Plasma Physics", New York, 1959.
- [14] L. Colli, Ugo Facchini; *Rev. Sci. Instr.*, 1952, **23**, 39.
- [15] R. C. Sze *et al.*; LAUR-81-24 30(私人通讯), 1981.
- [16] S. D. Rockwood, A. E. Greene; *Computer Phys. Commun.*, 1980, **19**, 377.
- [17] Y. J. Shiu *et al.*; *Phys. Rev.*, 1978, **A17**, 868.
- [18] P. Lukac *et al.*; 11th Inter. Conf. on Phenon. in Ionized Gases., 1973, 35.
- [19] K. P. Novikova; 10th Inter. Conf. on Phenon. in Ionized Gases., 1971, 9.
- [20] J. Berlande *et al.*; *Phys. Rev.*, 1970, **A1**, 887.
- [21] D. R. Bates *et al.* *Proc. Phys. Soc.*, 1965, **85**, 231.
- [22] S. K. Searles *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **25**, 79.
- [23] A. D. Denholm *et al.*; *Laser Focus*, 1974, **10**, 41.