

Ar<sub>2</sub>F\* 形成速率常数的测定

顾之玉 王绍英 袁达长 王 勇 雷 杰 费瑞安 潘建业

(中国科学院安徽光机所)

**提要:** 对横向快放电激励的 Ar/He/F<sub>2</sub> 混合气体, 用测量 Ar<sub>2</sub>F\* 和 ArF\* 时间积分光强之比的办法, 得到了 Ar<sub>2</sub>F\* 三体形成过程的速率常数及 F<sub>2</sub> 对 Ar<sub>2</sub>F\* 的猝灭系数。对二体形成过程和离子-离子复合形成过程也进行了讨论。

Measurement of Ar<sub>2</sub>F\* formation rate constants

Gu Zhiyu, Wang Shaoying, Yuan Dachang, Wang Yong, Lei Jie, Fei Ruian, Pan Jianye

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

**Abstract:** The time-resolved and time-integrated spectra of fluorescence in Ar/He/F<sub>2</sub> mixtures excited by fast discharge were measured. By measuring the ratio of ArF\* and Ar<sub>2</sub>F\* time-integrated intensities, the three body formation rate constants of Ar<sub>2</sub>F\*, as well as the quenching coefficient of Ar<sub>2</sub>F\* by F<sub>2</sub> were obtained. The two-body formation reaction of Ar<sub>2</sub>F\* via Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> and ion-ion recombination formation process of Ar<sub>2</sub>F\* are also discussed.

## 一、引言

文献 [1] 提出了快放电激励 Ar/He/F<sub>2</sub> 混合气体中 Ar<sub>2</sub>F\* 反应动力学模型的设想, 测定了 Ar<sub>2</sub>F\* 的自发辐射寿命及 F<sub>2</sub> 对 Ar<sub>2</sub>F\* 的猝灭速率常数, 在这方面, 仍有一些动力学过程需要进一步明确。我们采用横向快放电激励 Ar/He/F<sub>2</sub> 混合气体, 通过对 ArF\* 和 Ar<sub>2</sub>F\* 荧光信号的时间积分谱和时间分辨谱的观测, 详细研究了 Ar<sub>2</sub>F\* 的形成过程, 测定了 Ar<sub>2</sub>F\* 的三体形成速率常数。

## 二、实验装置

实验装置框图示于图 1。放电腔采用双

侧紫外预电离结构, 放电腔内产生的荧光信号透过 LiF 窗片经真空光路进入半米真空紫外光谱仪 (Minutman 305 SMP)。为了实现同时观察时间积分谱和时间分辨谱, 在光谱仪出射口处将光信号分为上、下两部分, 上部分的光信号由光学光谱分析仪 (OSA 500) 接收, 测量其时间积分谱; 下部分光信号用两个相同的快速光电倍增管 (RCA C 70128) 置于不同位置分别监测 ArF\* (193 nm) 和



图 1 实验装置示意图

收稿日期: 1985年2月20日。

Ar<sub>2</sub>F\* (290 nm) 荧光的时间变化过程, 由一台快响应双束示波器显示其时间分辨谱。

实验使用的氩气纯度为 99.99%, 气压变化范围为 100~3000 mbar; 氦气纯度为 99.99%, 气压变化范围为 400~2500 mbar; 氟气纯度是 98%, 气压变化范围为 0.28~4.2 mbar。由于 F<sub>2</sub> 的活性很大, 易和器壁反应降低其浓度, 故实验前充入足量的氟气放置 24 小时, 对放电腔进行钝化处理。为了避免腔内杂质对反应动力学过程的影响, 每次充气前都采用抽真空与高纯度气体洗腔相结合的办法, 使腔内杂质气体尽可能地少。

### 三、实验结果和讨论

图 2 示出了 ArF\* 和 Ar<sub>2</sub>F\* 荧光信号的时间分辨谱。由图可以看到, 当 ArF\* 的荧光信号衰减到很小时, Ar<sub>2</sub>F\* 的荧光信号才达到极大值, 两者的时间变化关系说明 ArF\*

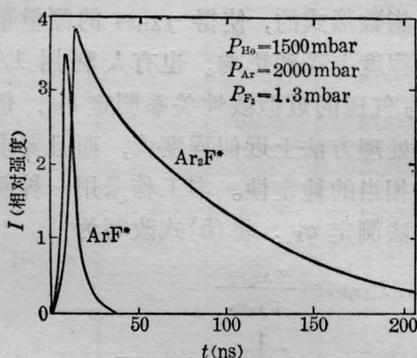


图 2 ArF\* 和 Ar<sub>2</sub>F\* 荧光的时间分辨谱

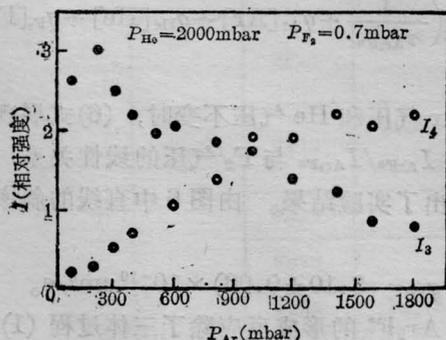
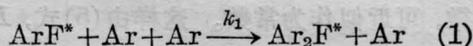
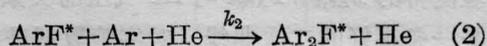


图 3 ArF\* 和 Ar<sub>2</sub>F\* 的积分光强 I<sub>3</sub> 和 I<sub>4</sub> 与 Ar 气压的关系

是 Ar<sub>2</sub>F\* 的前身粒子。图 3 所示的 ArF\* 和 Ar<sub>2</sub>F\* 荧光的时间积分光强 I<sub>ArF\*</sub> 和 I<sub>Ar<sub>2</sub>F\*</sub> 随氩气压的变化规律表明, 氩气压升高, 导致 ArF\* 积分光强减小和 Ar<sub>2</sub>F\* 积分光强增加, 意味着 Ar<sub>2</sub>F\* 是 Ar 对 ArF\* 猝灭的产物。一般认为, ArF\* 的三体猝灭反应



是 Ar<sub>2</sub>F\* 的主要形成机制<sup>[1~3]</sup>。文献 [4] 和 [1] 还提出了三体过程



为 Ar<sub>2</sub>F\* 的另一形成反应。当主要是这两个反应影响着 Ar<sub>2</sub>F\* 的形成过程时, Ar<sub>2</sub>F\* 粒子数密度 [Ar<sub>2</sub>F\*] 的时间变化应服从下面的微分方程

$$\frac{d[\text{Ar}_2\text{F}^*]}{dt} = (k_1[\text{Ar}]^2 + k_2[\text{Ar}][\text{He}]) \times [\text{ArF}^*] - \gamma_{\text{Ar}_2\text{F}^*}[\text{Ar}_2\text{F}^*] \quad (3)$$

式中 k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub> 分别是三体反应 (1) 和 (2) 的速率常数, γ<sub>Ar<sub>2</sub>F\*</sub> 是 Ar<sub>2</sub>F\* 的有效衰减频率:

$$\gamma_{\text{Ar}_2\text{F}^*} = \frac{1}{\tau_{\text{Ar}_2\text{F}^*}} + q_{\text{Ar}}[\text{Ar}] + q_{\text{He}}[\text{He}] + q_{\text{F}_2}[\text{F}_2] \quad (4)$$

式中 τ<sub>Ar<sub>2</sub>F\*</sub> 是 Ar<sub>2</sub>F\* 的自发辐射寿命, q<sub>Ar</sub>、q<sub>He</sub> 和 q<sub>F<sub>2</sub></sub> 分别是 Ar、He、F<sub>2</sub> 对 Ar<sub>2</sub>F\* 的两体猝灭速率常数。根据 (3) 式, ArF\* 的积分光强 I<sub>ArF\*</sub> = ∫ [ArF\*] dt 和 Ar<sub>2</sub>F\* 的

积分光强 I<sub>Ar<sub>2</sub>F\*</sub> = ∫ [Ar<sub>2</sub>F\*] dt 应有如下关系:

$$\frac{I_{\text{Ar}_2\text{F}^*}}{I_{\text{ArF}^*}} = \frac{\tau_{\text{ArF}^*}}{\gamma_{\text{Ar}_2\text{F}^*} \tau_{\text{Ar}_2\text{F}^*}} \cdot (k_2[\text{He}][\text{Ar}] + k_1[\text{Ar}]^2) \quad (5)$$

这里 τ<sub>ArF\*</sub> 是 ArF\* 的自发辐射寿命。

ArF\* 辐射寿命的理论计算结果为 τ<sub>ArF\*</sub> = 4.2 ns<sup>[5]</sup>, 这似乎与图 2 中观测到的结果相矛盾, 因为图 2 中 ArF\* 的衰减时间显然远大于 4.2 ns。实际上, ArF\* 的衰减过程是由它的主要前态粒子 Ar\* 的时间过程决定的,

这一点在文献[6]中已作了详细讨论。 $\text{Ar}_2\text{F}^*$ 的辐射寿命理论计算为 $\tau_{\text{Ar}_2\text{F}^*} = 200 \text{ ns}^{[7]}$ , 我们的测量值是 $\tau_{\text{Ar}_2\text{F}^*} = (201 \pm 40) \text{ ns}^{[6]}$ 。对时间谱的分析表明, Ar 和 He 对  $\text{Ar}_2\text{F}^*$  的猝灭均很小, 在实验范围内, 当取  $\text{F}_2$  气压为定值而改变 Ar 或 He 的气压时,  $\gamma_{\text{Ar}_2\text{F}^*}$  变化甚微, 可近似作为常数。这样由(5)式,  $I_{\text{Ar}_2\text{F}^*}/I_{\text{ArF}^*}$  应是 [Ar] 的二次多项式, 而其与 [He] 是线性关系。图 4 是固定 He 和  $\text{F}_2$  气压, 实验测得的  $I_{\text{Ar}_2\text{F}^*}/I_{\text{ArF}^*}$  与 Ar 气压的关系, 这是一条很好的二次曲线。对实验数据进行二次多项式拟合, 根据(5)式, 并结合时间分辨谱的观测结果  $\frac{1}{\gamma_{\text{Ar}_2\text{F}^*}} = 92 \text{ ns}$ , 由多项式的一次项和二次项的系数分别得到:

$$k_2 = (1.37 \pm 0.34) \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$$

$$k_1 = (6.25 \pm 0.13) \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$$

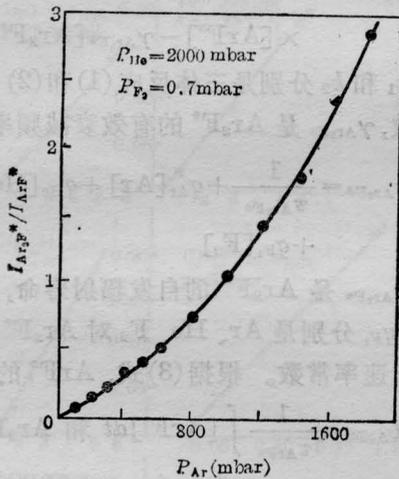


图 4  $\text{Ar}_2\text{F}^*$  和  $\text{ArF}^*$  积分光强之比  $I_{\text{Ar}_2\text{F}^*}/I_{\text{ArF}^*}$  与 Ar 气压的关系

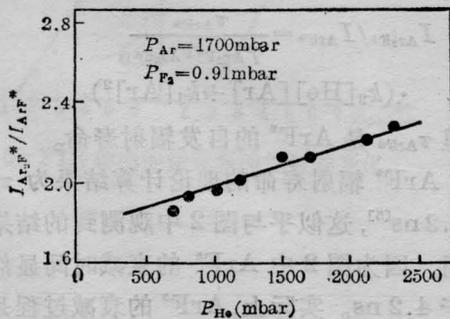


图 5 比值  $I_{\text{Ar}_2\text{F}^*}/I_{\text{ArF}^*}$  与 He 气压的关系

图 5 所示的比值  $I_{\text{Ar}_2\text{F}^*}/I_{\text{ArF}^*}$  随 He 气压的变化呈现出良好的线性关系, 利用时间分辨谱给出的  $1/\gamma_{\text{Ar}_2\text{F}^*} \approx 78 \text{ ns}$ , 由图 5 中直线的斜率和截距分别得到:

$$k_2 = (1.39 \pm 0.09) \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$$

$$k_1 = (6.33 \pm 0.08) \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$$

以上两种处理方法获得的结果相当好地符合, 说明了实验设计和测量结果的可靠性和准确性。按照(5)式, 比值  $I_{\text{Ar}_2\text{F}^*}/I_{\text{ArF}^*}$  由时间积分谱数据给出,  $\gamma_{\text{Ar}_2\text{F}^*}$  由时间分辨谱测量得出, 而这三个数据都是从一次放电中同时测量到的, 从而消除了放电的零散性等条件的变化所引入的误差。

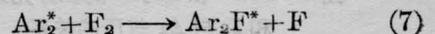
对  $\text{Ar}_2\text{F}^*$  及其前态  $\text{ArF}^*$  荧光的时间积分谱的分析, 不但可以测定  $\text{Ar}_2\text{F}^*$  的形成速率常数, 也可以测定  $\text{F}_2$  对  $\text{Ar}_2\text{F}^*$  的两体猝灭速率常数  $q_{\text{F}_2}$ 。  $q_{\text{F}_2}$  的测定通常采用分析时间分辨谱的方法, 由  $\gamma_{\text{Ar}_2\text{F}^*}$  与  $\text{F}_2$  气压的线性关系给出, 但  $\text{Ar}_2\text{F}^*$  荧光强度的时间变化不是单指数形式的, 使得  $\gamma_{\text{Ar}_2\text{F}^*}$  的测量精度在一定程度上受到影响。也有人利用  $1/I_{\text{Ar}_2\text{F}^*}$  与  $\text{F}_2$  气压的近似线性关系测定  $q_{\text{F}_2}$ , 但这不仅在处理方法上近似程度大, 而且要求激发源有相当的稳定性。本工作采用一种新的处理方法测定  $q_{\text{F}_2}$ 。将(5)式改写为

$$\begin{aligned} I_{\text{ArF}^*}/I_{\text{Ar}_2\text{F}^*} &= \frac{\tau_{\text{Ar}_2\text{F}^*}}{\tau_{\text{ArF}^*}} \\ &\times \frac{1}{k_1[\text{Ar}]^2 + k_2[\text{Ar}][\text{He}]} \\ &\times \left( \frac{1}{\tau_{\text{Ar}_2\text{F}^*}} + q_{\text{Ar}}[\text{Ar}] + q_{\text{He}}[\text{He}] + q_{\text{F}_2}[\text{F}_2] \right) \end{aligned} \quad (6)$$

当 Ar 气压和 He 气压不变时, (6)式展现了比值  $I_{\text{ArF}^*}/I_{\text{Ar}_2\text{F}^*}$  与  $\text{F}_2$  气压的线性关系, 图 6 给出了实验结果。由图 6 中直线的斜率获得:

$$q_{\text{F}_2} = (3.10 \pm 0.06) \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}.$$

$\text{Ar}_2\text{F}^*$  的形成反应除了三体过程 (1) 和 (2) 之外, 两体过程:



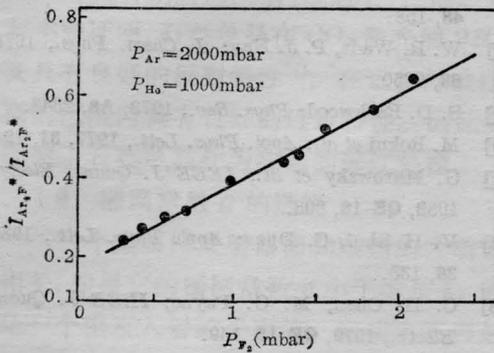
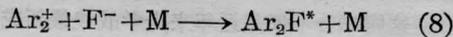


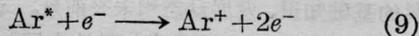
图6 比值  $I_{ArF^*}/I_{Ar_2F^*}$  与  $F_2$  气压的关系

也是形成  $Ar_2F^*$  的可能机制。Wadt 和 Hay<sup>[8]</sup> 的计算表明,只有在很高的气压下,反应(7)才有希望成为有效的形成  $Ar_2F^*$  的机制。在本实验条件下,反应(7)对形成  $Ar_2F^*$  的贡献很小。

离子-离子复合过程



是形成  $Ar_2F^*$  的又一可能机制。但在快放电条件下,高能电子少,泵浦过程的主要产物是  $Ar^*$  而不是  $Ar^+$ 。图7给出了在本实验典型气体参数下,电子对  $Ar$  的激发速率  $R_{Ar^*}$  和电离速率  $R_{Ar^+}$  与放电  $E/N$  值的关系。这里采用的是 Rockwood<sup>[9]</sup> 给出的方法,计算中未考虑电子对  $Ar^*$  的电离过程



的影响。在本实验条件下,泵浦密度低,受激气体的激发分数小,从而过程(9)对电子能量分布函数的影响很小,故可略去。由图7可见,在本实验的  $E/N$  值范围内,  $R_{Ar^+}$  比  $R_{Ar^*}$  小1~2个量级,由此,与中性粒子能量转移过程相比,离子过程对形成  $Ar_2F^*$  的贡献可以忽略。电子束泵浦的情形则与此不同,由于电子能量高,电子束的能量主要沉积于  $Ar^+$  的产生,直接进入产生  $Ar^*$  的能量只有约10%<sup>[10]</sup>,这使得离子过程在反应动力学中占有一定的地位。此外,高的泵浦密度会导致高的电子密度,而电子对瞬态产物的猝灭是一个尚未探明的因素。在电子束激励条件

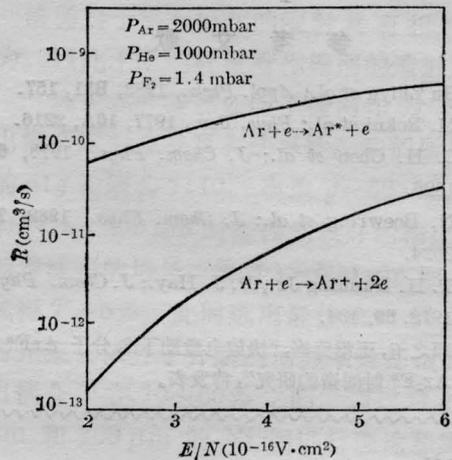


图7 电子对  $Ar$  的激发速率和电离速率与放电  $E/N$  值的关系

下测定  $Ar_2F^*$  的三体形成速率常数将会在不同程度上受到上述因素的影响。

#### 四、结束语

在本实验条件下,反应(7)及离子-离子复合过程(8)对形成  $Ar_2F^*$  的贡献很小,因此,(5)式的获得是合理的。表1给出了本实验的结果与其它工作结果的比较。

表1 本实验测定的速率常数

反应式	速率常数	其它工作的结果*
$ArF^* + Ar + Ar \longrightarrow Ar_2F^* + Ar$	$k_1 = (6.25 \pm 0.13) \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$	$6 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}^{[12]t}$ $4 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}^{[2]e}$ $5 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}^{[3]p}$ $12 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}^{[1]e}$
$ArF^* + Ar + He \longrightarrow Ar_2F^* + He$	$k_2 = (1.37 \pm 0.34) \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$	$1 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}^{[4]e}$
$Ar_2F^* + F_2 \longrightarrow \text{产物}$	$q_{F_2} = (3.10 \pm 0.06) \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$	$2.05 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}^{[1]e}$ $2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}^{[3]p}$ $1.83 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}^{[1]f}$

\* 其它工作采用的方法:  $t$ —理论计算;  $e$ —电子束激励;  $p$ —质子束激励;  $f$ —快放电激励。

## 参 考 文 献

- [1] Gu Zhiyu *et al.*; *Appl. Phys.*, 1983, **B31**, 157.  
[2] M. Rokni *et al.*; *Phys. Rev.*, 1977, **16A**, 2216.  
[3] C. H. Chen *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 1626.  
[4] N. Boewring *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 3524.  
[5] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay.; *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 134.  
[6] 顾之王, 王绍英等, “快放电激励下准分子 ArF\* 和 Ar<sub>2</sub>F\* 时间谱的研究”, 待发表。  
[7] H. H. Michels *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **48**, 158.  
[8] W. R. Wadt, P. J. Hay; *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 3850.  
[9] S. D. Rockwood; *Phys. Rev.*, 1973, **A8**, 2348.  
[10] M. Rokni *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **31**, 79.  
[11] G. Marowsky *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1982, **QE-18**, 898.  
[12] V. H. Shui, C. Duzy; *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36**, 135.  
[13] C. H. Chen, M. G. Payne; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1979, **QE-15**, 149.

## 简讯

# 光学界的盛大聚会——1985年光学年会在嘉定举行

首届中国光学学术年会 1985 年 11 月 9 日到 13 日在上海科学城嘉定隆重举行。这是建国以来规模最大、人数最多的一次光学领域的学术交流会。一千二百多名科技人员代表中国十万光学大军参加了会议。他们来自全国二十五个省市和地区的四百三十多个单位。可谓是光学领域人才荟萃、检阅成就的一次空前盛会。

与会人员中,有近三百个高级职称的科技人员。其中包括中国光学学会理事长王大衍、南开大学副校长母国光等。还有两百多名青年研究生和大学生参加了年会。老中青三代同堂显示了中国光学事业兴旺发达、后继有人的大好局面。

会议分激光、光谱、工程光学、纤维光学、全息摄影等十一个专业,共提出论文报告六百三十多篇,青年科技工作者论文有三百多篇,约占半数。专家们

评议:这次论文质量比较高,反映了我国光学界科研、生产生气勃勃,开发、应用遍地开花的可喜形势。

这届年会不仅是近年来光学战线最新成果的一次检阅,而且也展示了光学领域中蓬勃发展的跨学科跨行业研究的可喜前景。光学物理同医学、激光同生理学应用的结合等也取得了令人瞩目的成就。

年会的六个“短课程”讲座,也受到与会代表的热烈欢迎。这六个讲座如全息光学、光盘、生物光学、微光检测都属于前沿科学领域,此讲座由富有实践经验的高级职称科技人员开授,他们用通俗易懂、简单明了的语言使人们在短短八小时内得到了该学科的基础知识、发展动态和未来前景。讲座会场人员爆满,听讲者大多数是青年科技人员。

(文汇报社新闻部 王琳)



“中国光学学会 1985 年年会”大会主席台 (程高摄影)