

F₂/Ne/Kr 混合气体中三原子准分子 Kr₂F* 形成速率常数的测定*

顾之玉 王绍英 费瑞安 袁达长 王勇 鲍健

(中国科学院安徽光机所)

提要: 本工作用 Ne 代替 Ar 作为缓冲气体, 在快放电激励条件下, 对 Kr₂F* 的动力学过程进行了研究, 观察到较强的 Kr₂F* 荧光辐射, 并用时间积分谱的方法测定了 Kr₂F* 的三体形成速率常数。本文还指出了用 Ne 作为缓冲气体比用 Ar 作为缓冲气体更有利于增强 Kr₂F* 的辐射。

Measuring formation rate constant of trimer Kr₂F* in

F₂/Ne/Kr mixture

Gu Zhiyu, Wang Shaoying, Fei Ruian, Yuan Dachang, Wang Yong, Bao Jian

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

Abstract: By using Ne instead of Ar as buffer gas, the kinetic processes of Kr₂F* have been studied under fast discharge excitation conditions and intense fluorescence emission from Kr₂F* has been observed. Three-body formation rate constants of Kr₂F* have been measured by using time-integrated spectra method. It is pointed out that using Ne instead of Ar as buffer gas could enhance the emission from Kr₂F*.

一、引言

三原子准分子在可见和紫外区具有宽带荧光辐射谱^[1], 有可能获得连续可调谐的激光输出, 因而引起了人们极大兴趣。由于三原子准分子 Kr₂F* 的辐射处于海水窗口的蓝光波段, 且目前已成功地用电子束^[2]和光泵浦^[3]的方法获得了激光振荡, 因此, 为了进一步提高运转效率, 近来在其动力学和寻求新的泵浦手段方面一直在进行广泛深入的研究。本工作就是在快放电激励下, 用时间积

分谱的方法, 研究了 F₂/Ne/Kr 混合气体中 Kr₂F* 的动力学, 测量了 Kr₂F* 的形成速率常数。这些分析和测量结果, 对于提供数据用以判断实现激光振荡的可能性以及决定混合气体的最佳配比等都是具有一定意义的。

二、实验装置和技术

由于三原子准分子 Kr₂F* 一般是经三体

收稿日期: 1986年1月19日。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

碰撞形成的,为使碰撞过程以足够快的速率进行,并具有较高的初始激发态粒子密度,就要求放电腔内保持较高的气压和较高的 E/P 值(E ——电场强度, P ——混合气体总气压)。为了在高气压下获得较均匀的放电,我们在所使用的横向快放电器件中,增加了紫外预电离火花针的数目,并使之尽量靠近主放电区域。为在高气压下保持较高的 E/P 值,我们将电极间距缩短至 7mm,以提高电极间的电场强度。

图 1 是实验装置示意图。荧光信号由图中的放电腔产生,经光谱仪色散后进入微机化的多通道光学光谱分析仪(OSA, WP-4)进行检测和储存。为了减小强放电对测量系统的电磁干扰, OSA 的同步触发信号是通过光电耦合器进行的。实验前,对整个接收系统的光谱响应做了测定,并用汞光谱灯进行了定标。

实验中,我们采用减少机械泵抽气时间和用缓冲气体多次洗腔的办法,尽量减小腔内杂质和机械泵油蒸气向腔内扩散的影响。实验所用 Ne 、 Kr 的纯度均大于 99.99%。 F_2 的纯度为 98%。

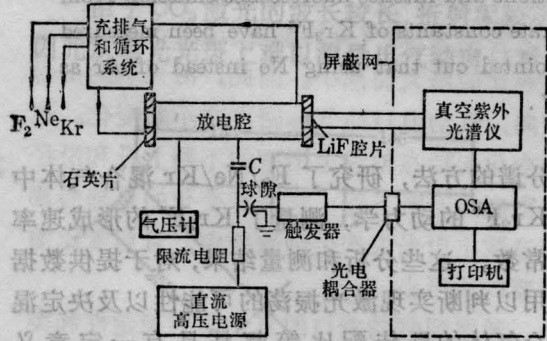


图 1 实验装置示意图

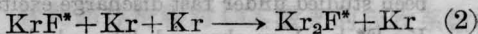
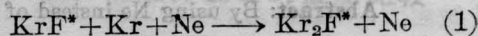
三、动力学分析

图 2 是在快放电激励下,用多通道光学光谱分析仪(OSA)记录到的 $\text{F}_2/\text{Ne}/\text{Kr}$ 混合气体中 200.0~486.1nm 间的荧光光谱。

图中中心波长位于 243nm 窄带和 410.0nm 的宽带荧光谱分别为来自 $\text{KrF}^*(B \rightarrow X)$ 和 $\text{Kr}_2\text{F}^*(4^2\Gamma \rightarrow 1^2\Gamma)$ 的跃迁辐射。其中, Kr_2F^* 的辐射谱覆盖了 350.0~470.0nm 之间一个很宽的区域,这与 Rokni 等人^[4]的观测结果符合得很好。

三原子准分子 Rg_2X^* (Rg ——稀有气体原子, X ——卤素原子)主要是经由两原子准分子 RgX^* 与稀有气体的三体碰撞形成的^[5]。实验中,我们注意到,当在较大的范围内增加 Ne 气压时, KrF^* 辐射的信号强度降低,而 Kr_2F^* 的信号强度增大(见图 3),这表明,在快放电激励下的 $\text{F}_2/\text{Ne}/\text{Kr}$ 混合气体中,随着 Ne 气压的增高,储存在 KrF^* 中的能量能有效地传递给 Kr_2F^* ,即 KrF^* 是 Kr_2F^* 的主要前驱粒子。

根据实验观测并结合有关的能级结构和动力学分析以及文献[6, 7]的工作,我们可以归纳为一个简化的动力学模型用以描述快放电激励下 $\text{F}_2/\text{Ne}/\text{Kr}$ 混合气体中 Kr_2F^* 的动力学过程。该简化模型主要包含三体碰撞形成过程:



及两体碰撞猝灭和辐射过程:

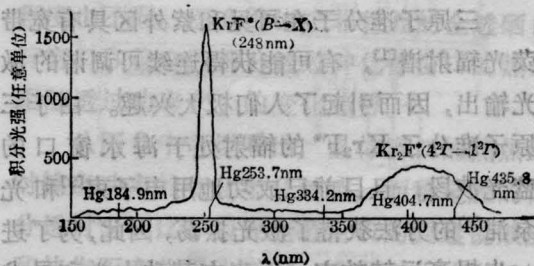
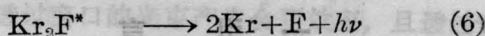
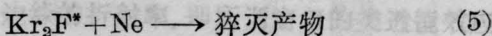
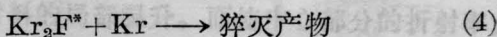
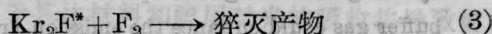


图 2 $\text{F}_2/\text{Ne}/\text{Kr}$ 混合气体中 KrF^* 和 Kr_2F^* 的时间积分谱

$$P_{\text{F}_2}/P_{\text{Kr}}/P_{\text{Ne}} = 1/300/2800 \text{ mbar}$$

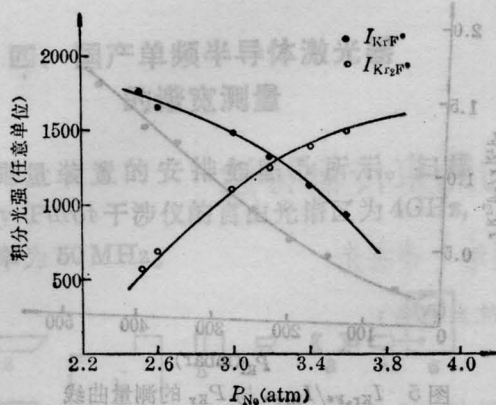


图3 积分光强随 Ne 气压的变化情况

基于上述反应式, 我们可写出三原子准分子 Kr_2F^* 的速率方程:

$$\frac{d[\text{Kr}_2\text{F}^*]}{dt} = K^{2\text{Kr}}[\text{Kr}]^2[\text{KrF}^*] + K^{\text{NeKr}}[\text{Ne}][\text{Kr}][\text{KrF}^*] - \frac{1}{\tau}[\text{Kr}_2\text{F}^*] \quad (7)$$

式中, $K^{2\text{Kr}}$ 和 K^{NeKr} 分别是 KrF^* 经与 $(\text{Kr} + \text{Kr})$ 和 $(\text{Ne} + \text{Kr})$ 碰撞形成 Kr_2F^* 的速率常数, 方括号 $[\]$ 表示粒子数密度, τ^{-1} 是 Kr_2F^* 的有效衰减频率, 可由下式表示:

$$\tau^{-1} = \tau_{410}^{-1} + K_{\text{F}_2}[\text{F}_2] + K_{\text{Kr}}[\text{Kr}] + K_{\text{Ne}}[\text{Ne}] \quad (8)$$

式中, τ_{410} 是 Kr_2F^* 的自发辐射寿命, 其值为 $\tau_{410} = 181 \text{ ns}^{[6]}$, K_{F_2} 、 K_{Kr} 和 K_{Ne} 分别为 F_2 、 Kr 、 Ne 猝灭 Kr_2F^* 的速率常数。因为我们分析的是时间积分谱, 无需解出辐射强度随时间变化的情况, 故可直接对 (7) 式积分:

$$\int_{[\text{Kr}_2\text{F}^*]_{t=0}}^{[\text{Kr}_2\text{F}^*]_{t=\infty}} d[\text{Kr}_2\text{F}^*] = (K^{2\text{Kr}}[\text{Kr}]^2 + K^{\text{NeKr}}[\text{Ne}][\text{Kr}]) \times \int_0^{\infty} [\text{KrF}^*] dt - \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} [\text{Kr}_2\text{F}^*] dt \quad (9)$$

如令粒子数密度为 $[\text{Ni}]$ 的激发态辐射之时间积分光强为:

$$I_i = \frac{1}{\tau_i} \int_0^{\infty} [\text{Ni}] dt \quad (10)$$

式中 τ_i 为该激发态的自发辐射寿命。由于当 $t=0$ 和 $t=\infty$ 时, $[\text{Kr}_2\text{F}^*] = 0$, 则从 (9) 式可得:

$$I_{\text{Kr}_2\text{F}^*}/I_{\text{KrF}^*} = \frac{\tau_{248}}{\tau_{410} \cdot \tau^{-1}} (K^{2\text{Kr}}[\text{Kr}]^2 + K^{\text{NeKr}}[\text{Ne}][\text{Kr}]) \quad (11)$$

式中, τ_{248} 为 KrF^* 的自发辐射寿命, 其值为 $\tau_{248} = 6.5 \text{ ns}^{[9]}$ 。

四、实验结果和分析

KrF^* 和 Kr_2F^* 的时间积分光强与混合气体各分气压的关系一般较为复杂, 但从 (11) 式我们可以看到, 两者的积分光强之比与气压的关系却比较简单。本工作主要是以 (11) 式为依据, 通过测量 Kr_2F^* 和 KrF^* 积分光强之比与稀有气体气压的关系来确定 Kr_2F^* 的形成速率常数。从实验测量和分析来讲, 采用上述积分光强之比的方法还可以消除放电中偶然因素和放电不稳的影响。因为当放电条件改变时, 将改变 Kr_2F^* 和 KrF^* 的积分光强, 但对二者的比值影响不大。从 (11) 式看, 这个比值只是气压和各反应速率常数的函数。

此外, 在已发表的对 Kr_2F^* 动力学的文献里, 多是采用时间分辨谱的方法。由于三原子体系的多通道形成特性, 瞬态荧光信号一般不是以单指数衰减, 故在分析信号的有效衰减时, 会受到形成过程和衰减过程以及不同指数衰减成分之间迭加的影响, 以致影响测试精度。如采用积分光强之比的方法测量速率常数, 则可避免上述问题的影响。

在 (11) 式中, τ^{-1} 是 Kr_2F^* 的有效衰减频率。这里, τ^{-1} 的值主要计及 Kr_2F^* 的辐射寿命和 F_2 的猝灭贡献, 而忽略了 Kr 、 Ne 的猝灭作用。这是因为, 如取 $K_{\text{F}_2} = 4.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1[6]}$, $K_{\text{Ne}} \approx K_{\text{Kr}} = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1[6,9]}$, 则在实验条件下, 由 Kr 、 Ne 引起的猝灭项比由 F_2 引起的猝灭项小一至两个

量级。可见,忽略 Kr、Ne 猝灭所带来的误差经估算不超过 12%。

这样,从(11)式我们不难看出, Kr_2F^* 与 KrF^* 的积分光强之比与 Ne 气压 (P_{Ne}) 成线性关系,与 Kr 气压 (P_{Kr}) 呈二次函数关系。实验中,如固定 F_2 和 Kr 气压,变化 Ne 气压,则我们可以得到如图 4 所示的关系曲线。对数据点进行线性拟合,可得:

$$I_{Kr_2F^*}/I_{KrF^*} = 0.012 + 0.101 \text{ atm}^{-1} \cdot [Ne] \quad (12)$$

从(12)式,可求出 KrF^* 经与 $(Kr+Kr)$ 和与 $(Kr+Ne)$ 的三体碰撞形成 Kr_2F^* 的速率常数分别为 $K^{KrKr} = (7.5 \pm 0.3) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ 和 $K^{NeKr} = (6.2 \pm 0.6) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ 。其中 K^{NeKr} 的测量值迄今未见报道。

实验中,我们还观测了 Kr_2F^* 和 KrF^* 的积分光强之比随 Kr 气压变化的情况。图 5 是 $I_{Kr_2F^*}/I_{KrF^*}$ 与 P_{Kr} 的关系曲线,对数据点进行二次曲线拟合,可得:

$$I_{Kr_2F^*}/I_{KrF^*} = 2.8903 \text{ atm}^{-1} [Kr] + 1.2258 \text{ atm}^{-2} [Kr]^2 \quad (13)$$

由此式可求出 $K^{KrKr} = 7.6 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ 和 $K^{NeKr} = 6.4 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, 这比改变 Ne 气压所测得的速率常数稍大些。这是因为在改变 Kr 气压的这组实验中, Kr 的分压较高,由 Kr_2^* 与 F_2 碰撞形成 Kr_2F^* 过程 ($Kr_2^* + F_2 \rightarrow KrF^* + F$) 的比例逐渐增大。如考虑该过程的影响,则测得的形成速率常数应有所减小。

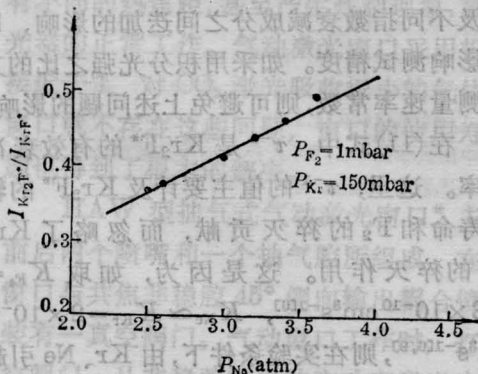


图 4 $I_{Kr_2F^*}/I_{KrF^*}$ 与 P_{Ne} 的测量曲线

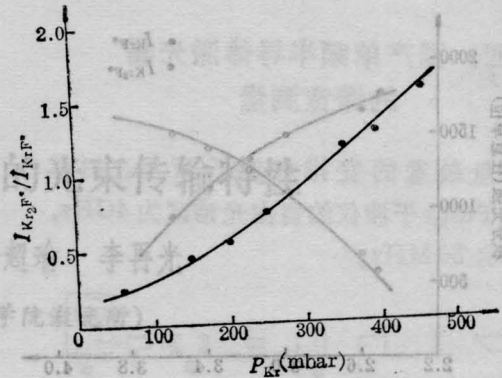


图 5 $I_{Kr_2F^*}/I_{KrF^*}$ 与 P_{Kr} 的测量曲线
 $P_{F_2} = 1 \text{ mbar}; P_{Ne} = 2800 \text{ mbar}$

从上面我们可以看到,当改变 Ne 气压或 Kr 气压时,测得的 K_2F^* 的形成速率常数在同一数量级,这表明我们所归纳的动力学模型能与实验符合得较好。

五、结束语

从近几年发表的文献来看,在研究三原子准分子 Kr_2F^* 的动力学方面,缓冲气体大多是用 Ar,但在本工作中,用 Ne 作缓冲气体时,也发现有较强的 Kr_2F^* 辐射。用 Ne 代替 Ar 作缓冲气体可减小惰性气体离子的光吸收。所以,在放电泵浦条件下选用 Ne 作缓冲气体有利于增强 Kr_2F^* 的辐射。

参考文献

- [1] J. A. Mangano, J. H. Jacob et al.; *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **31**, 26.
- [2] F. K. Tittel et al.; *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36**, 405.
- [3] H. P. Bacov 等,《激光科学与技术》,1982, No1, 17.
- [4] M. Rokni, J. H. Jacob et al.; *Phys. Rev.*, 1977, **A16**, 2216.
- [5] W. R. Wadt, P. J. Hay; *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 3850.
- [6] G. P. Quigley, W. M. Hughes; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**, 649.
- [7] F. K. Tittel et al.; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1981, **QE-17**, 2268.
- [8] T. H. Dunning, P. J. Hay; *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **28**, 649.
- [9] J. H. Eden, L. J. Palumbo; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1979, **QE-15**, 1146.